

УСТРОЙСТВА И ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 551.5:544.653.22

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА. ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ И РАЗМЕРА

© 2023 г. Д. О. Перевезенцева^{1,*}, Э. В. Горчаков², Е. А. Вайтулевич¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Ставропольский краевой институт развития образования, повышения квалификации
и переподготовки работников образования, Ставрополь, Россия

*E-mail: dop@tpu.ru

Поступила в редакцию 06.02.2022 г.

После доработки 22.09.2022 г.

Принята к публикации 26.09.2022 г.

Рассмотрено влияние формы и размера наночастиц серебра (AgНЧ) на электрохимические характеристики сенсоров на их основе на примере определения пероксида водорода (H₂O₂). Электрохимический сенсор на основе боргидрида натрия (БГ) позволяет получить однократное увеличение аналитического сигнала при добавлении H₂O₂ концентрацией 1×10^{-7} М. Сенсор на основе сферических AgНЧ наименьшего размера (0.5–17.5 нм), полученных с использованием одновременно двух восстановителей БГ и цитрата натрия (Ц), позволяет повысить чувствительность определения H₂O₂ на 6 порядков (предел обнаружения равен 0.16×10^{-13} М). Диапазон определяемых концентраций H₂O₂ изменяется внутри половины порядка и составляет $(0.8–3.0) \times 10^{-13}$ М. Сенсор на основе AgНЧ различной формы размером 10–55 нм, полученных с использованием Ц, также приводит к повышению чувствительности определения H₂O₂ на 6 порядков (предел обнаружения равен 0.74×10^{-13} М). Данный сенсор имеет диапазон определяемых концентраций H₂O₂ в пределах одного порядка $(1–10) \times 10^{-13}$ М. Обсуждаются причины различия чувствительности и диапазона определяемых концентраций H₂O₂ на электрохимических сенсорах в зависимости от размера и формы AgНЧ. Предложен механизм взаимодействия адсорбированного кислорода с AgНЧ на поверхности сенсора.

DOI: 10.56304/S1992722323020097

ВВЕДЕНИЕ

Пероксид водорода является окислителем, восстановителем, а также источником атомарного кислорода. При значительных концентрациях H₂O₂ является токсически опасным веществом для живых организмов. В связи с этим необходимо контролировать его содержание в биологических объектах. Традиционно для определения H₂O₂ используют титриметрию [1], колориметрию [2], спектрофотометрию [3], хемилюминесценцию [4], флуориметрию [5], хроматографию [6]. Недостатками этих методов являются длительная процедура определения, высокая стоимость реактивов и оборудования, низкая воспроизводимость и чувствительность методик. Данные недостатки исключены в одном из направлений электрохимии — вольтамперометрии с электродами, модифицированными наночастицами (НЧ) металлов [7]. В табл. 1 проведено сравнение некоторых сенсоров, применяемых в вольтамперометрии.

Предел обнаружения на электрохимическом сенсоре на основе компактного серебра составляет 78 мкм [8]. При этом использование НЧ металлов для изготовления сенсоров позволяет снизить пределы обнаружения от одного до нескольких порядков (<мкм) и расширить диапазон определяемых концентраций [9–14]. Причины повышения чувствительности определения H₂O₂ с использованием сенсоров на основе НЧ металлов обусловлены их уникальными физическими и химическими свойствами и величиной отношения площади к их поверхности [15].

Между тем отсутствуют данные о влиянии формы и размера НЧ на электрохимические свойства сенсоров в сравнении с оптическими методами, где сдвиг спектра и усиление аналитического сигнала зависят от формы частиц [16].

Наибольшее усиление локального электромагнитного поля наблюдается вблизи несферических наночастиц Ag (AgНЧ) за счет полей, образующихся на различных гранях (наностержни, плоские частицы, треугольники и т.п.) и остриях

Таблица 1. Сравнение характеристик некоторых сенсоров для определения H_2O_2

| Электрод | Модификатор | pH | Предел обнаружения, мкМ | Диапазон определяемых концентраций, мкМ | Литература |
|-----------------------------|---|---------------|-------------------------|---|------------|
| Серебряный электрод | | | 78 | $87-3.5 \times 10^3$ | [8] |
| Угльно-пастовый электрод | Нанокompозит на основе кремния и серебра | 7.38, ФБ | 0.45 | 1.65–5.0 | [9] |
| Pt-электрод | | 7.38, ФБ | 0.45 | 1.65–5.0 | [10] |
| Стекло-графитовый | Композит гибридное серебро/фосфомолибдат/полианилин | 1 М H_2SO_4 | 0.75 | 2–20 | [11] |
| Стекло-графитовый | НЧ Pd | 7.38, ФБ | 0.33 | 1–7 | [12] |
| Au-электрод | НЧ Au | 7.38, ФБ | 6.79 | 1–14 | |
| Графит-восковый композитный | Прусская голубая пленка, модифицированная НЧ Au | 7.38 ФБ | 0.5 | 1–8 | [13] |
| | | | 0.014 | $4.8 \times 10^{-2}-7.4 \times 10^{-2}$ | [14] |

Примечание. ФБ – фосфатный буфер.

[17]. Наименьшее усиление наблюдается вблизи сферических агломерированных частиц, обладающих более компактным расположением за счет уменьшения расстояния между частицами вплоть до их перекрывания, что приводит к снижению образования “горячих точек”.

Поэтому представляло интерес исследовать влияние формы и размера частиц на чувствительность определения H_2O_2 в вольтамперометрии на примере сенсора на основе AgНЧ как доступного и недорогого из благородных металлов, а также обладающего высокой степенью сродства к кислороду, в частности пероксида водорода. В связи с этим целью работы было изучение влияния формы и размера AgНЧ на электрохимические характеристики сенсоров, установление электрохимического механизма в присутствии H_2O_2 и возможности его определения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Все химические реагенты использовали аналитической чистоты Merc (Darmstadt, Germany). Растворы H_2O_2 готовили непосредственно перед экспериментальными определениями на бидистиллированной воде (Бидистиллятор БС, ХИМ-ЛАБОРПРИБОР, Россия). Массовую концентрацию H_2O_2 определяли титриметрическим методом – перманганатометрией по стандартной методике.

Условия синтеза AgНЧ. AgНЧ различных размеров и форм были синтезированы с использованием трех методов получения [18]. Во всех случаях нитрат серебра ($AgNO_3$) использовали в качестве прекурсора.

Цитратная методика (Ц). В колбу помещали 10 мл 1×10^{-4} М $AgNO_3$, добавляли 30 мл 10^{-4} М $Na_3C_6H_5O_7$ и 60 мл бидистиллированной воды, полученную смесь нагревали и кипятили до получения золя желтого цвета.

Боргидрициитратная методика (БГЦ). В колбу помещали 10 мл 1×10^{-4} М $AgNO_3$, добавляли 30 мл 10^{-4} М $Na_3C_6H_5O_7$ и 60 мл бидистиллированной воды, после чего добавляли 0.03 мл 0.015 М $NaBH_4$ по каплям до получения золя желтого цвета.

Боргидридная методика (БГ). В колбу помещали 10 мл 1×10^{-4} М $AgNO_3$, добавляли 85 мл бидистиллированной воды, смесь перемешивали. Затем к полученному раствору добавляли 0.03 мл 0.015 М $NaBH_4$ по каплям до появления желтой окраски золя.

Характеризация AgНЧ. Форму AgНЧ и их размер (обозначенных соответственно AgНЧ–Ц, AgНЧ–БГЦ и AgНЧ–БГ) определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе “JEM-2100F” (Япония). Образцы готовили нанесением капли реакционной системы на медные сетки с углеродной подложкой с последующей сушкой на воздухе. После по-

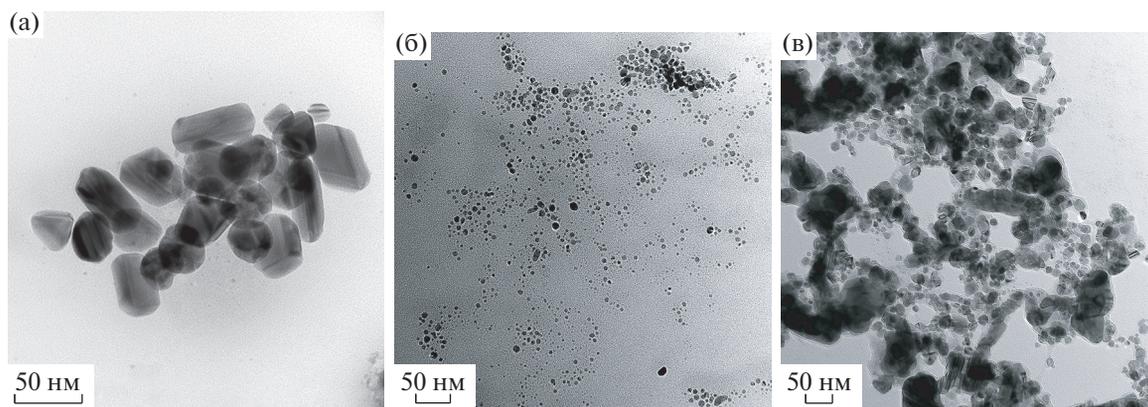


Рис. 1. ПЭМ-изображения AgNC–Ц (а), AgNC–БГЦ (б), AgNC–БГ (в).

лучения ПЭМ-изображений проводили построение диаграммы распределения частиц по размерам согласно статистическим данным не менее чем для 1000 частиц с применением программы iTEM-Olympus (Япония).

Получение электрохимического сенсора на основе AgNC. Поверхность импрегнированного графитового электрода (ГЭ) (ТомьАналит, Россия) обновляли механически с помощью фильтровальной бумаги, затем проводили электрохимическую поляризацию ГЭ следующим образом: ГЭ помещали в электрохимическую ячейку, заполненную 0.1 М HNO_3 , и выдерживали в диапазоне потенциалов $E = 0.0\text{--}1.0$ В в течение 60 с. Далее ГЭ ополаскивали бидистиллированной водой и помещали в электрохимическую ячейку, содержащую 10 мл золя серебра. AgNC осаждали на поверхность ГЭ при потенциале $E_{\text{эл}} = -0.8$ В в течение $t_{\text{эл}} = 300$ с. Затем ГЭ сразу удаляли из золя серебра, ополаскивали бидистиллированной водой и переносили в другую электрохимическую ячейку, заполненную 0.1 М NaOH , для регистрации вольтамперных зависимостей H_2O_2 . Полученные ГЭ, модифицированные наночастицами AgNC–Ц, AgNC–БГЦ и AgNC–БГ, использовали в качестве сенсоров (ГЭ–AgNC–Ц, ГЭ–AgNC–БГЦ и ГЭ–AgNC–БГ соответственно) для получения циклических вольтамперных зависимостей.

Методика электрохимического определения H_2O_2 . Циклические вольтамперные зависимости H_2O_2 регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора ТА-2 (Россия) с использованием трехэлектродной ячейки, состоящей из сенсора, электрода сравнения и вспомогательного электрода. В электрохимическую ячейку, заполненную 10 мл 0.1 М NaOH , помещали три электрода. Циклическую вольтамперную зависимость AgNC регистрировали на ГЭ–AgNC в области развертки потенциалов от -1.0 до $+1.5$ В при скорости их развертки 40 мВ/с. Затем в электрохимическую

ячейку добавляли 50 мкл 1×10^{-11} М H_2O_2 , перемешивали раствор и регистрировали вольтамперную зависимость H_2O_2 в тех же условиях. Далее в ячейку добавляли еще 50 мкл 10^{-11} М H_2O_2 , перемешивали раствор и регистрировали вольтамперную зависимость H_2O_2 в тех же условиях. По высоте его максимума вычисляли концентрацию H_2O_2 в растворе по методу “введено–найдено”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены ПЭМ-изображения частиц, полученных по трем представленным выше методикам. Согласно результатам ПЭМ при использовании в качестве восстановителя Ц образуются неагрегированные AgNC параллелепипедной, призматической, пирамидальной, цилиндрической, усеченной конусообразной формы размером 10–55 нм (рис. 1а). При использовании смеси восстановителей БГ и Ц образуются малоагрегированные AgNC почти сферической формы (рис. 1б) размером 0.5–17.5 нм. При использовании БГ образуются AgNC сферической формы, агломерированные в частицы неправильной формы большего размера до 65 нм (рис. 1в).

На рис. 2 показаны диаграммы распределения по размерам AgNC со средними размерами 10.60 ± 3.8 , 11.2 ± 7.9 и 25.3 ± 9.4 нм (рис. 2). Эти данные подтверждают, что на размеры AgNC и их разбросы влияет природа восстановителя.

Далее были изучены электрохимические характеристики сенсоров на основе AgNC, полученных с использованием восстановителей различной природы.

На рис. 3а представлены вольтамперные зависимости электрохимических сенсоров в фоновом электролите без добавления H_2O_2 , на рис. 3б – с добавлением. При сравнении циклических вольтамперных зависимостей наблюдается появление дополнительного максимума на катод-

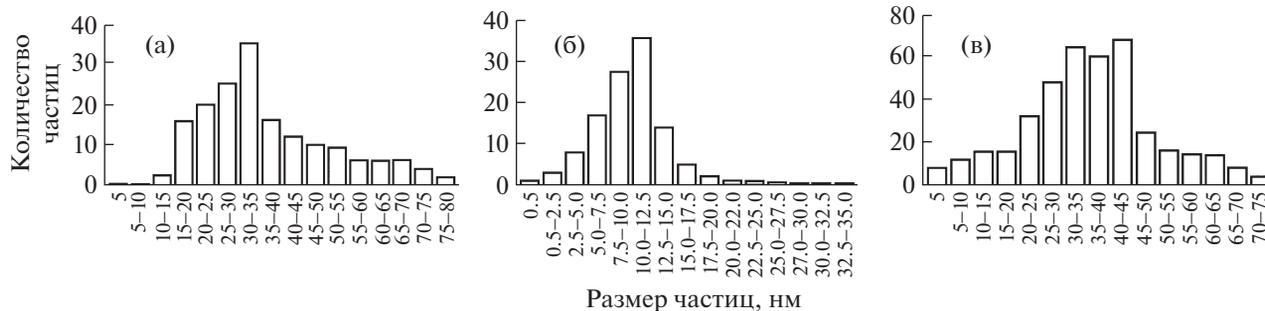


Рис. 2. Диаграммы распределения по размерам AgNC–Ц (а), AgNC–БГЦ (б), AgNC–БГ (в).

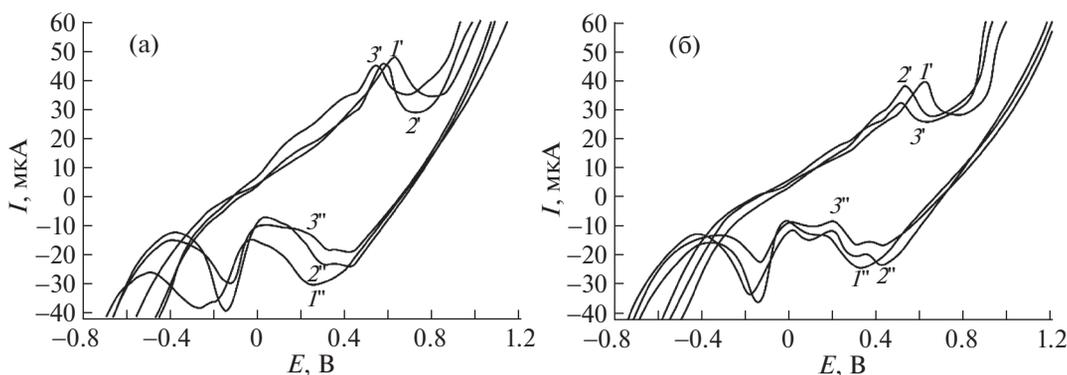
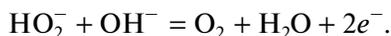


Рис. 3. Вольтамперные зависимости сенсоров на основе AgNC (а) и AgNC + H₂O₂ (б) в 0.1 М NaOH, $w = 40$ мВ/с: 1', 1'' – AgNC–БГЦ; 2', 2'' – AgNC–Ц; 3', 3'' – AgNC–БГ. “—” – анодная зависимость, изменение в диапазоне потенциала от минус 0.8 до плюс 1.2 В, “- - -” – катодная зависимость, изменение в диапазоне потенциала от +1.2 до –0.8 В.

ной ветви при добавлении H₂O₂ в диапазоне потенциалов от 0.0 до 0.3 В. При введении первой добавки H₂O₂ потенциал катодного максимума на ГЭ–AgNC–БГЦ при $E = 0.25$ В (зависимость 1'') смещен на 110 мВ в отрицательную область по сравнению с потенциалами максимумов ГЭ–AgNC–Ц (зависимость 2'') и ГЭ–AgNC–БГ (зависимость 3''). Смещение потенциалов катодного и анодного максимумов H₂O₂ на сенсорах AgNC–БГЦ зависит от размера частиц, обусловленного природой восстановителя [19]. Чем меньше размер частиц, тем больше сдвиг [20], что характерно для двух восстановителей и подтверждается с помощью ПЭМ (рис. 16).

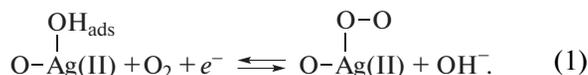
Появление дополнительного максимума (рис. 3б) на катодных ветвях всех циклических зависимостей отвечает процессу восстановления H₂O₂. Согласно [21, 22] этот механизм можно записать как



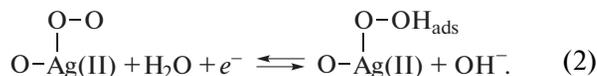
Известно, что процесс образования H₂O₂ является сложной реакцией, протекающей в несколько стадий. На основании [8, 23] первой стадией

является адсорбция OH[–]-групп на поверхности AgNC.

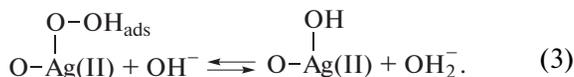
Второй стадией является замещение OH_{адс} молекулой кислорода (O₂), т.е. ее адсорбция в сочетании с переносом заряда на Ag(II)-центры. С работами [8, 10, 24] согласуется схема адсорбции кислорода на поверхности AgNC:



Далее адсорбированные молекулы кислорода восстанавливаются по схеме



Можно предположить, что реакции адсорбции кислорода (1) и восстановления H₂O₂ (2) на AgNC являются медленными. Затем происходит десорбция HO₂[–] с поверхности AgNC согласно схеме



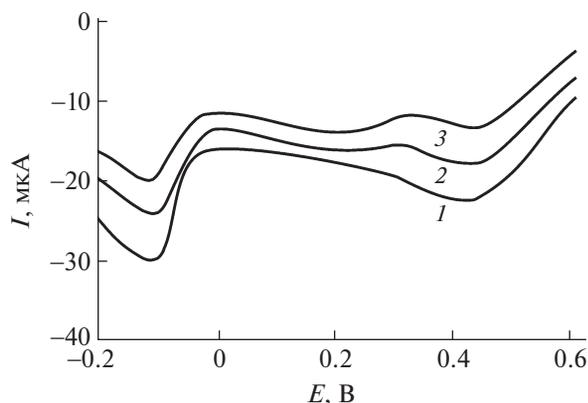


Рис. 4. Вольтамперные зависимости пероксида водорода от его концентрации на сенсоре на основе AgHЧ–Ц в 0.1 М NaOH при скорости изменения потенциала 40 мВ с^{-1} , $C_{\text{H}_2\text{O}_2}$: 0.0 М (1), 2.0×10^{-13} М (2), 4.0×10^{-13} М (3).

В стадийном процессе это можно отобразить, полагая, что восстановление $\text{O}-\text{OH}_{\text{адс}}$ происходит в последовательных химической и электрохимической реакциях.

Дальнейшее протонирование адсорбированного кислорода с учетом изложенного выше можно рассматривать как редокс-переход Ag(II)/Ag(III) по схеме

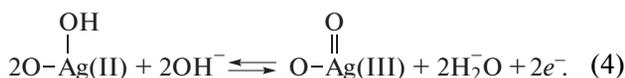


Схема (4) с промежуточным образованием H_2O_2 обусловлена активностью редокс-перехода Ag(II)/Ag(III) в виде оксидных форм в реакции восстановления кислорода до HO_2^- .

Для подтверждения механизма генерации H_2O_2 на поверхности электрохимического сенсора на основе AgHЧ рассмотрено введение H_2O_2 в исследуемую систему.

На рис. 4 показаны типичные вольтамперные зависимости для фоновой кривой (1) и H_2O_2 при концентрации 2.0×10^{-13} М (кривая 2), 4.0×10^{-13} М (кривая 3) на ГЭ–AgHЧ–Ц. Установлено, что при $E_n = +0.18$ В наблюдается пропорциональное уве-

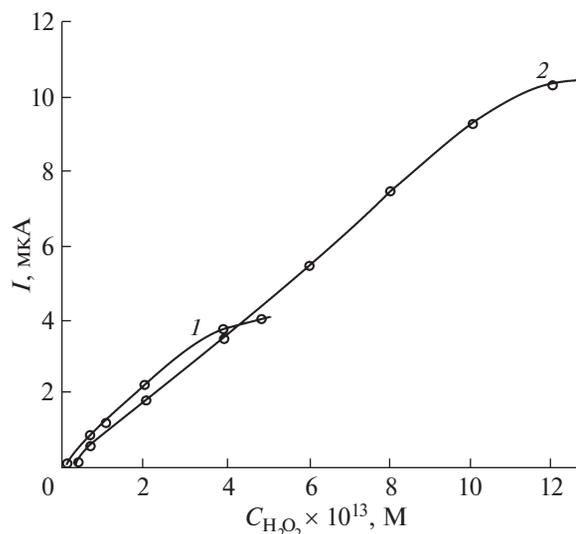


Рис. 5. Градуировочные зависимости ГЭ–AgHЧ–Ц (1) и ГЭ–AgHЧ–БГЦ (2): 1 – $Y = 0.88 \times X - 0.12$ ($R = 0.99$); 2: – $Y = 0.83 \times X + 0.32$ ($R = 0.97$).

личение максимальной высоты в присутствии 2.0×10^{-13} М и 4.0×10^{-13} М H_2O_2 на ГЭ–AgHЧ–Ц. Дальнейшее увеличение концентрации H_2O_2 до 10.0×10^{-13} М приводит к линейному увеличению аналитического сигнала от его концентрации на ГЭ–AgHЧ–Ц (рис. 5, кривая 2). Аналогичный эффект получен для ГЭ–AgHЧ–БГЦ (рис. 5, кривая 1). Линейность и предел обнаружения H_2O_2 представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, при добавлении H_2O_2 концентрацией 10^{-7} М на ГЭ–AgHЧ–БГ наблюдается однократное увеличение аналитического сигнала. Связано это с тем, что сферические частицы AgHЧ–БГ (рис. 1) располагаются более компактно за счет агломерации, т.е. частицы слипаются с образованием шпиков между сферами, что приводит к перекрыванию “горячих точек”. Поэтому последующее добавление H_2O_2 не приводит к увеличению аналитического сигнала.

При добавлении H_2O_2 на ГЭ–AgHЧ–БГЦ повышается чувствительность определения на шесть порядков и наблюдается линейный диапа-

Таблица 2. Пределы обнаружения и диапазон определяемых концентраций H_2O_2 на сенсорах на основе AgHЧ в модельных растворах

| Сенсор | Предел обнаружения | Интервал концентраций, лежащий в линейной области градуировочного графика |
|-------------|-------------------------------------|---|
| ГЭ–AgHЧ–Ц | $(0.74 \pm 0.30) \times 10^{-13}$ М | $(1.0-10.0) \times 10^{-13}$ М |
| ГЭ–AgHЧ–БГЦ | $(0.16 \pm 0.12) \times 10^{-13}$ М | $(0.8-3.0) \times 10^{-13}$ М |
| ГЭ–AgHЧ–БГ | $(0.2 \pm 0.1) \times 10^{-7}$ М | |

зон электрохимического сигнала в интервале половины порядка по сравнению с ГЭ–AgНЧ–БГ (табл. 2). Причиной увеличения чувствительности и диапазона определяемых концентраций H_2O_2 является более равномерное заполнение поверхности электрода сферическими неагломерированными AgНЧ с определенным зазором между ними, где происходит образование “горячих точек”.

При использовании ГЭ–AgНЧ–Ц для определения H_2O_2 в растворе происходит повышение чувствительности на 6 порядков по сравнению с ГЭ–AgНЧ–БГ и расширение диапазона определяемых концентраций H_2O_2 на половину порядка по сравнению с ГЭ–AgНЧ–БГЦ (табл. 2). Это обусловлено взаимодействием H_2O_2 на гранях частиц AgНЧ–Ц различной формы (треугольной, призматической, пирамидальной) и в изломах, образующихся при формировании поверхности сенсора [10, 25].

Таким образом, диапазон определяемых концентраций H_2O_2 зависит от формы и размера AgНЧ, участвующих в формировании поверхности сенсора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электрохимический сенсор на основе AgНЧ–БГ имеет низкую чувствительность (однократное увеличение аналитического сигнала при добавлении H_2O_2 концентрации 10^{-7} М). Низкая чувствительность обусловлена агломерированием AgНЧ в момент получения в крупные частицы, сопровождаемым уменьшением количества “горячих точек” на поверхности сенсора.

При использовании электрохимического сенсора на основе смеси БГ и Ц происходит резкое повышение чувствительности по сравнению с сенсором на основе AgНЧ–БГ на 6 порядков. Предел обнаружения H_2O_2 составляет 0.16×10^{-13} М, при этом линейность наблюдается в пределах половины порядка диапазона концентраций (0.8–3.0) $\times 10^{-13}$ М. Узкий диапазон линейности определяемой концентрации H_2O_2 на сенсоре ГЭ–AgНЧ–БГЦ вызван тем, что формирование “горячих точек” между мелкими сферическими неагломерированными частицами размером от 0.5 до 17.5 нм происходит в небольшом диапазоне расстояний между частицами.

При использовании электрохимического сенсора на основе AgНЧ–Ц наблюдается повышение чувствительности определения H_2O_2 по сравнению с сенсором на основе AgНЧ–БГ на 6 порядков (предел обнаружения 0.74×10^{-13} М), диапазон определяемых концентраций больше одного порядка (1.0–10.0) $\times 10^{-13}$ М. Расширение диапазона определения H_2O_2 обусловлено взаимодействием

H_2O_2 на гранях AgНЧ–Ц различной формы (треугольной, призматической, пирамидальной) и на изломах при формировании поверхности сенсора.

В работе предложен механизм взаимодействия адсорбированного кислорода с AgНЧ на поверхности сенсора в щелочной среде. Особенность данного процесса восстановления кислорода до HO_2^- обусловлена активностью редокс-перехода Ag(II)/Ag(III) в виде оксидных форм при потенциале электролиза +1.5 В.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Liang Cn., He B.* // Chemosphere. 2018. V. 198. P. 297.
2. *Üzer A., Durmazel S., Ergüç E., Apak R.* // Sens. Actuators. B. 2017. V. 247. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.03.012>
3. *Singh Sunil K., Narayana B.* // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2008. V. 81. P. 422. <https://doi.org/10.1007/s00128-008-9477-7>
4. *Vdovenko M.M., Demiyanova A.S., Kopylov K.E., Sakharov I.Y.* // Talanta. 2014. V. 125. P. 361. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.03.040>
5. *Amouroux D., Donard O.F.X.* // Oceanologica Acta. 1995. V. 18. № 3. P. 353. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00097/20784/>
6. *Mengru Liu, Qian Zhang, Huaiyu Zhan* // Bioresour. 2014. V. 9 (3). P. 4510. <https://doi.org/10.15376/BIORES.9.3.4510-4516>
7. *Richard C. Barry, Yuehe Lin, Jun Wang* // J. Expo Sci Environ. Epidemiol. 2009. V. 19 (1). P. 1. <https://doi.org/10.1038/jes.2008.71>
8. *Bockris J.O'M., Otagawa T.* // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 15. P. 2960.
9. *Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi N. et al.* // Nature Chem. 2011. V. 3. № 8. P. 546.
10. *Briega-Martos V., Herrero E., Feliu J.M.* // Electrochim. Acta. 2017. V. 241. P. 497. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.162>
11. *Manivel A., Anandan S.* // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P. 153. <https://doi.org/10.1007/S10008-010-1080-2>
12. *Kitte S.A., Assresaahegn B.D., Soreta T.R.* // J. Serbian Chem. Soc. 2013. V. 78. № 5. P. 701.
13. *Xu S., Peng B., Han X.* // Biosens. Bioelectron. 2007. V. 22. P. 1807.
14. *Prabhu P., Babu S., Narayanan S.S.* // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. № 4. P. 883.
15. *Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E.* // Chem. Int. Ed. 2009. V. 23. № 15. P. 6.
16. *Chen S., Carroll D.L.* // Nano Lett. 2002. V. 34. № 9. P. 1003.
17. *Li Lin, Xinyuan Bi, Yuqing Gu et al.* // J. Appl. Phys. 2021. V. 129. P. 191101. <https://doi.org/10.1063/5.0047578>
18. *Perevezentseva D., Gorchakov E., Petrushin M. et al.* // AIP Conf. Proc. 2016. V. 1772. P. 020005. <https://doi.org/10.1063/1.4964527>

19. *Меретуков М.А.* Золото: химия, минералогия, металлургия. М.: ИД “Руда и металлы”, 2008. 528 с.
20. *Brainina K., Galperin L., Vikulova E., Galperin A.L.* // J. Solid State Electrochem. 2012. V. 17. P. 43. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1852-y>
21. *Perevezentseva D., Gorchakov E., Fedotova D. et al.* // Key Eng. Mater. 2017. V. 743. P. 287. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.743.287>
22. *Кравченко Т.А., Конев Д.В., Вахнин Д.Д., Чумакова А.В.* // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 11–12. С. 15. <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-11-12-15-22>
23. *Wang Y., Cheng H.P.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 5. P. 2106.
24. *Suntivich J., Gasteiger H.A., Yabuuchi N. et al.* // Nature Chem. 2011. V. 3. № 8. P. 546.
25. *Yuan Tianyu, Wuhan Yuan, Liping Liu, Jerry W. Shan.* // J. Fluid Mech. 2021. V. 924. <https://doi.org/10.1017/jfm.2021.653>