____ НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ____ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 539.2+541.138+546.26

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИАНИЛИНА И СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА НА АКТИВИРОВАННОЙ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ

© 2021 г. В. В. Абаляева^{1, *}, О. Н. Ефимов¹, Н. Н. Дремова¹, Е. Н. Кабачков^{1, 2}

¹Учреждение Российской академии наук Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. Академика Н.Н. Семенова, 1, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия

²Научный центр РАН в Черноголовке, ул. Лесная, 9, Московская обл., Черноголовка, 142432 Россия *e-mail: avva@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.03.2020 г. После доработки 28.12.2020 г. Принята к публикации 12.01.2021 г.

Композитные электроактивные покрытия (КЭАП) на основе полианилина (ПАни) и соединений марганца (MnO_x) на активированной графитовой фольге были получены путем потенциодинамического осаждения из растворов сульфата анилина в 1 М H_2SO_4 с введением в состав КЭАП ионов марганца несколькими способами. Электрохимическое поведение полученных КЭАП в основном сходно с поведением чистого ПАни в кислых водных растворах. Однако, введение оксидных соединений марганца приводит к увеличению электрохимической емкости почти вдвое при высоких токовых нагрузках до $2.0~\text{мA}~\text{сm}^{-2}$ и повышенной стабильности при длительном циклировании. Характеристика оксидных соединений марганца в КЭАП методом РФЭС показала их аморфную природу и присутствие атомов марганца в нескольких степенях окисления.

Ключевые слова: электроактивное покрытие, композитный материал, электросинтез

DOI: 10.31857/S0044185621030025

1. ВВЕДЕНИЕ

Композитные материалы на основе наноразмерных форм углерода (нанотрубки, оксид и восстановленный оксид графена, графитовая фольга) и полисопряженных полимеров, среди которых наиболее часто используют ПАни, последнее время привлекают внимание в качестве перспективных электродных материалов для электрохимических суперконденсаторов [1-3]. Оба компонента композита вносят аддитивный вклад в электрохимическую емкость. Наноуглеродный компонент за счет высокой пористости и электропроводности обладает большой двойнослойной емкостью. Проводящий полимер также имеет двойнослойную емкость в сочетании с Фарадеевской псевдоемкостью за счет обратимых редокс-переходов. Но вдобавок к этому он выполняет роль связующего, которое скрепляет наноуглеродный каркас.

Целью настоящей работы было исследование электрохимических характеристик электродных

Основные сокращения, используемые в работе: ЭС — электросинтез; КЭАП — композитные электроактивные покрытия; ПАни — полианилин; СЭМ — сканирующая электронная микроскопия; РФЭС — спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

материалов при введении в состав КЭАП оксидных соединений марганца – доступного и эффективного модификатора, который помимо увеличения Фарадеевской псевдоемкости, может инициировать электрополимеризацию анилина [4— 6]. Достоинствами MnO₂ также являются его низкая стоимость и высокая теоретическая емкость (около 1370 Φ г⁻¹) [7, 8]. Также MnO₂ обладает более высоким окислительным потенциалом по сравнению с другими оксидами переходных металлов (NiO и Co_3O_4). Тем не менее, существенными недостатками МпО2 являются низкая электропроводность $(10^{-5}-10^{-6} \text{ Cм см}^{-1})$ и не очень высокая стабильность в протонных средах, что значительно может ограничить его практическое применение [9, 10]. Для решения этой проблемы можно, например, включить MnO₂ в электрически проводящие системы, такие как графитовая фольга, проводящие полимерные углеводороды [11]. Существуют несколько способов введения MnO_x в углеродистые материалы. Одним из них является электрохимическое осаждение MnO_x из раствора MnSO₄ [12]. В другом способе в результате медленного окислительно-восстановительного взаимодействия между КМпО4 и С образуются оксиды марганца, которые адсорбируются на графитовой поверхности [6]. Нами было показано, что такие композитные материалы можно наносить в виде покрытия на пористую активированную графитовую фольгу, что значительно упрощало конструкцию электрода и технологию его изготовления [13, 14]. Графитовую фольгу формуют из терморасширенного графита, частицы которого имеют структуру, сходную с восстановленным оксидом графита. Анодная активация поверхности фольги приводит к ее разрыхлению, появлению кислородсодержащих групп и улучшению смачиваемости электролитом.

В данной работе рассматриваются преимущества и недостатки первого из указанных способов конструирования электроактивного покрытия с точки зрения дальнейшего использования в качестве компонента анодного материала в суперконденсаторах.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Графитовая фольга для электрода

Анодирование графитовой фольги ($\Gamma\Phi$) толщиной 0.6 мм проводили в 0.1% (NH_4)₂ SO_4 при 3 В в течение 3 мин. Рабочим анодом является исходная пластина $\Gamma\Phi$, катодом служит пластина из нержавеющей стали. Подробности получения активированной графитовой фольги ($\Lambda\Gamma\Phi$) приведены в [13, 14].

2.2. Электрохимический синтез (ЭС) и электрохимические исследования Π Ани с MnO_x на $A\Gamma\Phi$ -электроде

ЭС и электрохимические исследования проводили в потенциодинамическом или в гальваностатическом режиме в интервале потенциалов — 0.2 ...+ 0.75 В (относительно Ag/AgCl) в трехкамерной стеклянной электрохимической ячейке (используемый объем электролита 20 мл) при комнатной температуре в 0.5-1 М Н₂SO₄ на потенциостате PS-7 (фирма Элинс, Россия) с программным обеспечением. Все потенциалы приведены относительно указанного электрода сравнения. Пространства рабочего и вспомогательного электродов были разделены пористой стеклянной перегородкой. Рабочим электродом служила пластина $A\Gamma\Phi$ размером 1 × 5 см, вспомогательным электродом служила чистая стеклоуглеродная (СУ) пластина размером 1×5 см. Все композитные пленки выращивались в течение 50 циклов потенциодинамического циклирования в интервале потенциалов -0.2 + 0.75 B со скоростью 20 мBc⁻¹. Электроактивность пленок изучалась циклически вольтамперометрическим сканированием при 20 и 50 м Bc^{-1} в 1 М H_2SO_4 и гальваностатическим разрядом-зарядом при $i = 2 \text{ мAcm}^{-2}$.

Удельную электрохимическую емкость (м Φ /см²) рассчитывали по формуле $C_S = it/\Delta V$, где i — удельная плотность тока (мA/см²), рассчитанная из площади композитной пленки на электроде; t — время разряда (c); ΔV — область потенциалов (B), в которой происходит разряд.

2.3. ЭС и классификация полученных КЭАП

Для ЭС и электрохимических исследований были использованы четыре электролита:

- 91-10 мл 0.2 M AC в 1 M H_2SO_4+10 мл дистиллированной воды.
- 92-10 мл 0.2 M AC в 1 M H_2SO_4+10 мл 0.2 M MnSO₄ в дистиллированной воде.
 - $93 1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
 - $94 0.2 \text{ M MnSO}_4$ в дистиллированной воде.

Были получены и изучены 4 варианта КЭАП (К).

1. КЭАП1 (К1) представляет чистый ПАни, выращенный на 1 см 2 АГФ в потенциодинамическом режиме в интервале потенциалов -0.2...+0.75 В из Э1.

Композитные покрытия с ПАни и MnO_x получали тремя способами в интервале потенциалов — $0.2 \dots + 0.75$ В.

- 2. КЭАП2 (К2) был электроосажден в течение 50 циклов потенциодинамического ЭС из Э1 на $1~{\rm cm^2~A}\Gamma\Phi$, на которую предварительно осаждали ${\rm MnO_x}$ в течение 50 циклов (20 мВ/с) потенциодинамического ЭС из Э4.
- 3. КЭАП3 (К3) был электроосажден в течение 50 циклов потенциодинамического ЭС на 1 см² чистой АГФ из Э2.
- 4. КЭАП4 (К4) был электроосажден в течение 50 циклов потенциодинамического ЭС из Э2 на $1~{\rm cm}^2~{\rm A}\Gamma\Phi$, которую предварительно вымочили в течение суток в Э4.

2.4. Физико-химические исследования КЭАП

Электронномикроскопические исследования осуществляли на растровом электронном авто-эмиссионном микроскопе Supra 25 производства Zeiss с рентгеноспектральной энергодисперсионной приставкой INCA Energy производства Oxford Instruments. Разрешение на получаемых изображениях составляет величину 1—2 нм.

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) высокого разрешения C1s, O1s и N1s регистрировали на электронном спектрометре для химического анализа Specs PHOIBOS 150 MCD, рентгеновская трубка с магниевым анодом (МgК α -излучение 1253.6 эВ). При съемке спектров вакуум в камере спектрометра не превышал 3 × 10⁻⁹ мбар. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (10 эВ для отдельных линий, спек-

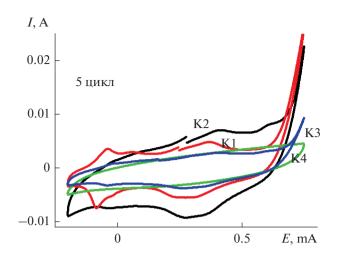


Рис. 1. ЦВА 5-го цикла ЭС ПАни: K1, K2, K3, K4; 20 мВ/с: $0.2~{\rm M}~{\rm B}~{\rm I}~{\rm M}~{\rm H}_2{\rm SO}_4.$

тры отдельных линий записывались — с шагом $0.05 \ \mathrm{9B}$).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ 3.1. Xod ЭС

На рис. 1 показаны пятые циклы ЭС четырех описанных образцов ПАни на 1 см 2 АГФ. О начале ЭС говорит пик окисления анилина (Ан) при +0.75 В для трех образующихся КЭАП: К1, К2 и К3. Причем, максимальные токи окисления Ан показывает образец К2, где ЭС ПАни проходит на $A\Gamma\Phi$, на которую предварительно электрохимически был осажден MnO_x. Практически не видны токи окисления Ан в К4, в котором поверхность АГФ фактически закрыта адсорбированным MnSO₄. ЭС К4 начнется позже, после того, как определенная часть MnSO₄ в результате циклирования (и окисления в анодной области) превратится в MnO_r. Такое начало ЭС предполагало значительные расхождения в скоростях образования КЭАП и в их свойствах. ЭС проводился для всех случаев в течение 50 циклов со скоростью 20 мВ/с.

Количества КЭАП, полученных в ЭС за 50 циклов окончательно приведены на рис. 2. Максимальное количество КЭАП, исходя из площади ЦВА, получено для К3, а минимальное — для К4. Оба эти ПАни были электроосаждены на АГФ, предварительно обработанную $MnSO_4$. Для К3 поверхность АГФ циклировалась в течение 50 циклов в растворе $MnSO_4$, и, исходя из литературных данных [15], это привело к образованию на поверхности АГФ набора окислов MnO_x . В частности, один из них (MnO_2) во время ЭС ПАни являлся по наблюдением авторов [10] дополнительным окислителем для Ан и, следовательно,

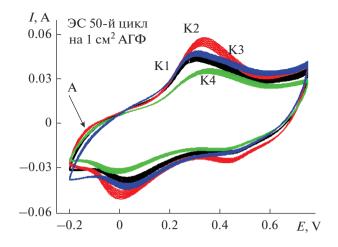


Рис. 2. ЦВА композитных материалов в рабочих электролитах, полученных в ЭС за 50 циклов при V = 20 мВ/с.

инициатором ЭС ПАни. В случае К4 для адсорбированного $MnSO_4$ на поверхности $A\Gamma\Phi$ необходимо было время, как уже отмечалось, для превращения соли в соответствующие окислы и начала ЭС ПАни. Поэтому в данном случае количество образованного ПАни оказалось минимальным из всех вариантов ЭС. Роль $MnSO_4$ в составе электролита (К2), возможно, заключается в образовании новой морфологии, отличной от обычного ПАни (К1). Исходя из результатов ЭС, композит K2, показав на старте наивысшую скорость ЭС, за 50 циклов образовался в максимальном количестве, композиты K3 и K1 по количеству образованного ПАни (исходя из площади ЦВА) разделили второе и третье места.

3.2. СЭМ изображение композитных электродов

На рис. За показана морфология ПАни (К1), полученного классическим способом в потенциодинамическом режиме из АС в 1 М $\rm H_2SO_4$. Материал представляет гранулы, напоминающие короткие трубки диаметром более 200 нм. На рис. Зб приведен композитный электрод, ЭС которого проходил на модифицированной присутствием $\rm MnO_x$ поверхности АГФ.

Морфология этого образца отличается от К1, хотя трубчатая структура сохранилась. Отдельные трубки имеют меньший диаметр порядка 100—150 нм, а внутри материала из отдельных трубок сплетена сетка, Этот материал кажется более жестким, чем ПАни. В нем отдельные элементы связаны друг с другом, представляя единый каркас. Количество Мп в образце К2 максимально и составляет 2 вес. %. На двух других фото изображена морфология двух композитных материалов К3 и К4, описанных в разделе 2.2. Последние два образца (К3 и К4) представлены на фото в виде достаточно плотной пленочной структуры.

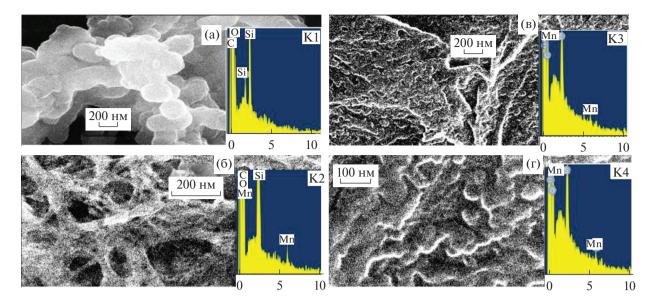


Рис. 3. СЭМ изображения композитных электроактивных покрытий и элементный анализ на Mn (a) K1, (б) K2, (в) K3, (г) K4.

Несмотря на разные скорости образования композитов К3 и К4 (как это уже отмечалось выше), морфология их поверхности оказалась практически одинаковой. К3 начал образовываться сразу на поверхности $A\Gamma\Phi$, покрытой MnO_r , а образованию композита К4 предшествовал индукционный период, необходимый для превращения адсорбированного MnSO₄ в MnO₇ (в процессе циклирования). Но оба эти композита начинали свой ЭС на поверхности АГФ-MnO_x, и, вероятно, образование этого первого слоя с участием МпО, давало толчок новой морфологии, которую мы видим для К3 и К4. Количество Мп в составе К3 и К4 приблизительно одинаково и составляет соответственно 1 и 1.1 вес. %. Возможно, происходит взаимодействие полимерных цепочек с размещенными на поверхности АГФ центрами МпО, что и определяет такую достаточно плотную "укладку" этих полимеров.

3.3. Зарядно-разрядные характеристики

Зарядно-разрядные характеристики снимались в 1 М $\rm H_2SO_4$. После извлечения каждого электрода с синтезированным на его поверхности КЭАП из рабочего электролита, электрод промывался в дистиллированной воде и сразу с ним начинали работать в 1 М $\rm H_2SO_4$. Перед зарядно-разрядными испытаниями была снята ЦВА каждого электрода в 1 М $\rm H_2SO_4$. Обнаружена интересная особенность поведения разных электродов после их извлечения из рабочих электролитов и помещения в 1 М $\rm H_2SO_4$.

На рис. 4 приведены ЦВА всех исследуемых электродов в 1 М Н₂SO₄. ЦВА разбиты на две группы: ЦВА электродов К1 и К2 имеют по две пары окислительно-восстановительных переходов. ЦВА электродов К3 и К4 имеют по одному щирокому анодному и катодному переходам с достаточно большой разницей окислительно-восстановительных потенциалов порядка 430 мВ. Первые два композита К1 и К2 получены из Э1 на исходной АГФ (К1) и из Э1 на АГФ с внедренным в ее состав MnO_x (K2). В этих двух ЭС в электролите отсутствовали ионы Мп. При ЭС двух других композитов (КЗ и К4) в электролите, кроме АС присутствовали ионы Мп. У всех четырех композитных электродов подобраны практически одинаковые исходные реактивы, но для каждого композитного материала условия ЭС оказались отличными друг от друга. В первом случае (для К1 и К2) окисление Ан начинается с момента соприкосновения с поверхностью АГФ, где в качестве окислителя для мономера выступают либо активные кислородные группы поверхности АГФ (в случае К1), либо активный окислитель Mn⁺⁴, образованный на поверхности АГФ в процессе длительного циклирования MnSO₄ (для K2). В результате идет образование ПАни с характерными двумя центрами окисления-восстановления, которые показывают $\Delta E_{\rm A-K}$ 327 и 235 мВ соответственно для переходов лейкоэмеральдин-эмеральдин и эмеральдин-пернигранилин и обратно. Электроды К3 и К4 на ЦВА показывают один широкий окислительно-восстановительный переход лейкоэмеральдин-эмеральдин и обратно с $\Delta E_{\rm A-K}$ 370 мВ (для К3) и 447 мВ (для К4).

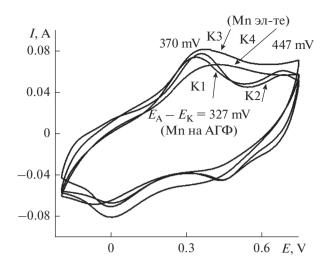


Рис. 4. ЦВА полученных КЭАП после ЭС, 20 мВ/с, 1 М H_2SO_4 .

Возможно, в присутствии ионов Мп в составе электролита образуются координационные связи между молекулой Ан и ионами Мп . На поверхности АГФ (для К3) и АГФ-Мп (для К4) образование ПАни проходит с включенными в состав полимерной цепочки отдельных фрагментов Ан-Мп звеньев, что является причиной замедленных окислительно-восстановительных процессов в образовавшемся полимере.

Можно сделать вывод, что все условия ЭС в данном случае влияли на скорость, количество образованного продукта, его морфологию и в конечном счете — на его свойства. После ЦВА в 1 М ${\rm H_2SO_4}$ были проведены зарядно-разрядные испытания и рассчитаны $C_{\rm VZ}$ для исследуемых материалов.

Расчеты, проведенные из данных разрядных времен показали, что в полученном ряду материалов максимальную $C_{\rm vn}$ 448 м Φ /см² показал K2, который на первых циклах ЭС не был в лидерах по скорости ЭС (рис. 1), но к 50 циклу, постепенно увеличивая скорость и образуя свою особую морфологию, догнал лидеров и показал при разрядных расчетах максимальное значение $C_{v\pi}$. Остальные исследованные композитные материалы составили группу с меньшими значениями $C_{\rm VI}$. Среди них K3, который показал с первых циклов хорошие скорости ЭС (рис. 1), но, возможно, высокому значению $C_{y_{1}}$ мешает плотная морфология образца, что может служить значительной помехой для доступа электролита при редокс – процессах.

3.4. РФЭ спектры

Согласно рис. 6 (спектр O1s) для K1 (ПАни на $A\Gamma\Phi$) основной пик O1s показывает энергию свя-

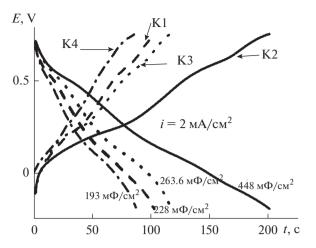


Рис. 5. Зарядно-разрядные кривые для полученных композитных материалов после $9C.1\ M\ H_2SO_4$.

зи 531.6 эВ. Для трех других композитных материалов (К2, К3 и К4) кислородные связи сдвигаются в сторону более высоких энергий. Эти спектры могут быть разложены на три составляющие: 531.7, 532.1 и 532.3 эВ. Согласно данным [12] они характеризуют наличие Mn(II), Mn(III), Mn(IV).

Это является следствием окисления Mn(II) в МпО, при электрохимическом циклировании АГФ в среде MnSO₄ и осаждении этих окислов на поверхности АГФ. Считается, что средняя степень окисления Мп существенно не зависит от разных режимов [15] нанесения. Область Мп 2р (рис. 66 - Mn 2p) состоит из спин-орбитального дублета с Мп 2р1/2, имеющего энергию связи 653.8 эВ и Mn 2p3/2 с энергией связи 642.1 эВ, которые характерны для смешанной валентности (Mn⁴⁺ и Mn³⁺) [16]. Спектры N 1s приведены на рис. 6 (N1s). Широкие пики в спектрах указывают на то, что в пленках сосуществуют несколько структур, что явно является результатом более чем одного типа N. Каждый из этих спектров может быть разложен на четыре гауссовых пика с энергией связи 398.4; 399.5; 401.0 и 402.5 эВ. Пик около 399.5 эВ относится к аминному азоту полимера, в то время как два других пика при 401 и 402 эВ соответствуют положительно заряженному азоту. Пики на склонах спектров К3 и К4 могут быть приписаны иминоподобной структуре [N-], аминоподобным атомам азота [-NH-], протонированному имину $[N^{+}-]$ и протонированному амину $[-NH^{+}-]$ соответственно [18]. Сообщалось, что в результате сшивания полимерных цепей возникают циклические виды азота, которые имеют энергию связи, близкую к протонированному имину (401.3 эВ [18]), поэтому пик при 401.0 эВ (рис. 6 N1s) должен перекрываться с сигналом протонированного имина и циклического азота. Взаимодействие цепочек с происходит пре-

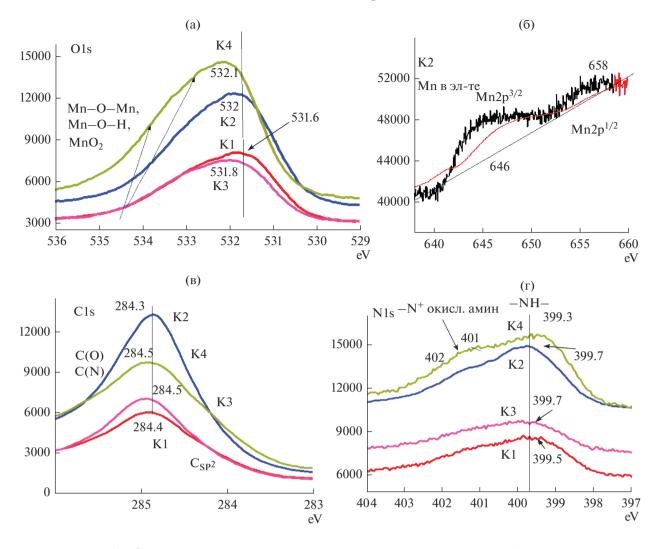


Рис. 6. РФЭ спектры Ols, Cls, Nls, Mn2р для электроактивных покрытий K1, K2, K3 и K4.

имущественно в хиноидных фрагментах с помощью MnO_x и может приводить к сшивке [12, 17]. Соответственно, больше протонирования происходит на иминном азоте полимерной цепи в гибридной пленке, чем в ПАни, что сравнимо с разным протонированием уровня аминного азота. Пик около 399.4 эВ относится к аминному азоту полимера, тогда как два других пика при 400.5 и 402.5 эВ соответствуют положительно заряженному азоту. Эти две различные среды при >400 эВ могут быть интерпретированы как поляронное и биполяронное состояния соответственно. Уровень допирования часто определяется как отношение площадей пиков >400 эВ по отношению к общему азоту [17, 18]. Разделение ЦВА (рис. 4) на две группы также связано с уровнем взаимодействия Mn с ПАни, в которых атомы N по-разному координируются с MnO_x . Спектры C1s для всех композитных материалов очень близки (рис. 6 C1s). Из этого следует, что образование координационных связей ПАни с поверхностью элек-

трода ($A\Gamma\Phi$ - MnO_x) происходит в основном за счет взаимодействия атомов N (Π Aни) и атомов O (MnO_x), атомы C в какой-либо координации Π A-ни с поверхностью электрода практически не задействованы.

Исследование сохранения электрохимической активности композитных материалов было проведено циклированием в количестве 1000 циклов в $1~M~H_2SO_4$ и последующим сравнением начального и конечного значений площади ЦВА и данных зарядно-разрядных времен. Полученные выводы приведены на рис. 7. Наиболее устойчивыми показали себя K2~u~K3, потеряв по 6% первоначальной емкости. Наименее устойчив оказался композит K1, потеряв 11%.

4. ВЫВОДЫ

Было обнаружено, что наноструктура ПАни ${\rm MnO}_{\rm x}$, четко наблюдаемая с помощью сканирую-

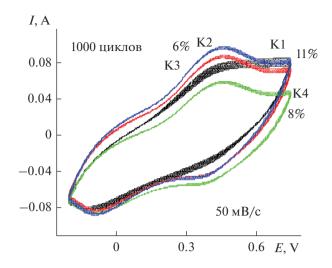


Рис. 7. ЦВА композитных покрытий после 1000 циклов в 1 М H_2 SO₄ при v = 50 мВ/с.

щего электронного микроскопа, сильно зависит от вида осаждения и преобразования в ходе циклирования сульфата марганца. Оксиды марганца, приготовленные в разных режимах, определяют скорость ЭС ПАни и в дальнейшем морфологию образующегося продукта. В результате максимальное значение $C_{\rm уд}$ показал композитный материал К2, который был получен в ЭС на поверхности АГФ, модифицированной оксидами Мп. Он же показал практически максимальную устойчивость при длительном циклировании.

Композитные материалы, исследованные в данной работе, могут быть перспективными материалами для будущих электроактивных покрытий и в качестве анодных компонентов для электрохимических суперконденсаторов.

Работа выполнена в соответствии с Госзаданием 0089-2019-0010.

Работа (частично) выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации AAAA-A19-119061890019-5.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН и НЦЧ РАН.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Prasad K.R., Munichandraiah N. // J. Electrochem. Soc. 2002, V. 149, P. A1393.
- Prasad K.R., Munichandraiah N. // J. Power Sources. 2002. V. 112. P. 443.
- 3. Fusalba F., Gouerec P., Villers D., Belanger D. // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. P. A1.
- 4. *Prasad K.R., Miura N.*, Polyaniline-MnO₂ // Electrochem, and Solid-State Letters. 2004. V. 7(11), P. A425.
- 5. *Dai Y., Chen L., Babayan V., Cheng Q., Saha P., Jiang H., Li C.* // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 21337. https://doi.org/10.1039/c5ta06958k
- 6. Xiea Yi., Yanga Ch., Chena P., Yuana D., Guoa K. // J. Power Sources. 2019. V. 425. P. 1.
- 7. Dai Yi., Chen L., Babayan V., Cheng Q., Saha P., Jiang H., Li Ch. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 21337.
- 8. Feng X., Li Y., Chen G., Liu Z., Ning X., Hu A., Tang Q., Chen X. Shen F., Pankratov D., Chi Q. // Current Opinion in Electrochemistry. 2017. V. 4. P. 133.
- Radhamani A.V., Surendra M.K., Ramachandra Rao M.S. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 450. P. 209. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.081
- Jaidev Jafri R.I., Kumar M.A., Ramaprabhu S. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17601.
- Hou D., Tao H., Zhu X., Li M. // Appl. Surf. Sci. 2017.
 V. 419. P. 580. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.080
- 12. Sun L.-J., Liu X.-X., Lau Kim K.-T., Chen L., Gu W.-M. // Electrochimica Acta. 2008. V. 53. P. 3036.
- 13. Абаляева В.В., Николаева Г.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Ефимов О.Н., Ионов С.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 2. С. 195—203. [Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Dremova N.N., Knerel'man E.I., Davydova G.I., Efimov O.N., Ionov S.G. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V. 55. № 2. P. 321—329.] https://doi.org/10.1134/S2070205119020023
- 14. Абаляева В.В., Николаева Г.В., Кабачков Е.Н., Ефимов О.Н. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 8. С. 948. [Abalyaeva V.V., Nikolaeva G.V., Kabachkov E.N., Efimov O.N. // Russian J. Electrochemistry. 2019. V. 55. № 8. Р. 745.] https://doi.org/10.1134/S1023193519080020
- 15. *Hu Ch.-Ch.*, *Wang Ch.-Ch.* // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150 (8). P. A1079.
- Chigane M., Ishikawa M. // J. Electrochem. Soc. 2000.
 V. 47. P. 2246.
- 17. Goswami S., Maitia U.N., Maitia S., Nandy, S., Mitrab M.K., Chattopadhyay K.K., Zhang X., Ji L., Zhang S., Yang W. // J. Power Sources. 2007. V. 173. P. 1017.
- Cruz-Silv R., Romero-García J., Angulo-Sánchez J.L., Flores-Loyola E., Díaz J.A. // Polymer. 2004. V. 45. P. 4711.