

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК WO_3 НА ТИТАНЕ И ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГЕ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО (КАТОДНОГО) ОСАЖДЕНИЯ
ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

А.В. Щегольков, М.С. Липкин, А.В. Щегольков

Южно-Российский Государственный Политехнический Университет (НПИ) имени М.И. Платова ФГБОУ ВО "ЮРГПУ (НПИ) имени М. И. Платова", ул. Просвещения, д. 132, Ростовская область, г. Новочеркасск, Российская Федерация, 346407

E-mail: alexxx5000@mail.ru, lipkin@yandex.ru, energynano@yandex.ru

Существует множество электрохимических и химических методов, которые подходят для изготовления пленок триоксида вольфрама (WO_3). Однако многие из них не были глубоко изучены, поэтому отсутствует информация об особенностях технологии нанесения пленок WO_3 .

В статье рассмотрен метод катодного электроосаждения пленок WO_3 из синтезированного раствора пероксвольфрамовой кислоты (ПВК) на поверхность терморасширенного графитового (ТРГ) и титанового электродов, выполненных в виде фольги. Выявлена закономерность стадийного восстановления оксидов вольфрама из ПВК. Экспериментально установлена возможность использования пленочного электрода WO_3 в качестве материала для электрохимической энергетики, в частности WO_3/Ti – защитное покрытие для водородных топливных элементов; $WO_3/ТРГ$ – катодный материал для асимметричных суперконденсаторов. При помощи зарядно-разрядных кривых $WO_3/ТРГ$ -электрода, используемого как катод в свободном объеме электролита 1 М КОН, определена удельная емкость суперконденсатора, которая составила 630 Ф/г. Методом электрохимического анализа, определено, что пленки WO_3 на поверхности титана увеличивают перенапряжение водорода и защищают от язвенной коррозии при потенциостатической поляризации при потенциале катода топливного элемента.

Ключевые слова: триоксид вольфрама (WO_3), пероксвольфрамовая кислота (ПВК), катодное электрохимическое осаждение, суперконденсатор (СК), топливные водородные элементы

**THE PREPARATION WO_3 FILMS ON TITANIUM AND GRAPHITE FOIL FOR FUEL CELLS
AND SUPERCAPACITORS BY ELECTROCHEMICAL (CATHODIC) DEPOSITION METHOD**

A.V. Shchegolkov, M.S. Lipkin, A.V. Shchegolkov

South-Russian State Polytechnic University (NPI) named after M. I. Platov FGBOU VO "YURSPU (NPI) named after M. I. Platov", Prosveshcheniya str., 132, Rostov region, Novocherkassk, Russian Federation, 346407

E-mail: alexxx5000@mail.ru, lipkin@yandex.ru, energynano@yandex.ru

There are many electrochemical and chemical methods that are suitable for preparation tungsten trioxide (WO_3) films. However, many of them have not been carefully studied, therefore are not information about features of the technology for the deposition of WO_3 films.

The article WO_3 films describe to preparation by cathodic electrodeposition method from a synthesized solution of peroxotungstic acid (PTA) on the surface of thermally expanded graphite (TG) and titanium electrodes made in the form of a foil. Determined the regularity of the step reduction of tungsten oxides from PTA. Experimentally found the use of the WO_3 film electrode as a material for electrochemical energy: WO_3/Ti – protective coating for hydrogen fuel cells; WO_3/TG – cathode material for asymmetric supercapacitors. At the charge-discharge curves of the WO_3/TG

electrode used as a cathode in free volume of the KOH electrolyte, is specific capacity of supercapacitor was determined, which was 630 F/g. It was determined that WO₃ films by methods of electrochemical analysis on the titanium surface increase the hydrogen overvoltage and protecting against pitting corrosion at potentiostatic polarization on the cathode potential of the fuel cell.

Key words: tungsten trioxide (WO₃), peroxotungstic acid (PTA), cathodic electrochemical deposition, supercapacitor (SC), hydrogen fuel cells

Для цитирования:

Щегольков А.В., Липкин М.С., Щегольков А.В. Получение пленок WO₃ на титане и графитовой фольге методом электрохимического (катодного) осаждения для топливных элементов и суперконденсаторов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2021. Т. LXV. № 4. С. 49–55

For citation:

Shchegolkov A.V., Lipkin M.S., Shchegolkov A.V. The preparation WO₃ films on titanium and graphite foil for fuel cells and supercapacitors by electrochemical (cathodic) deposition method. *Ros. Khim. Zh.* 2021. V. 65. N 4. P. 49–55

ВВЕДЕНИЕ

Синтез наноразмерных оксидных пленок [1], является актуальным для целого ряда задач материаловедения, нанотехнологий и электрохимической энергетики, в частности: получение новых композиционных материалов для электрохромных устройств [2]; тонкопленочных электродов для суперконденсаторов (СК) и химических источников тока (ХИТ), используемых в современных электронных устройствах [3–5]; функциональные покрытия для топливных элементов, повышающих срок их службы и эксплуатационные характеристики [5]. В этой связи очень перспективным находят WO₃ [6, 7], который обладает рядом уникальных свойств [1–3], поскольку кристаллы WO₃ представляют перовскитоподобные атомные конфигурации, основанных на общих углах октаэдров WO₆, отклонения от кубической перовскитоподобной структуры соответствует антисегнетоэлектрическим смещениям атомов W и взаимным поворотам кислородных октаэдров. Благодаря чему, возможно создать как функциональные, так и защитные пленки, в основе которых лежит принцип обратимого включения ионов M=Li, Na, K, Rb и Cs (с радиусами ионов 0,06; 0,095; 0,133; 0,148 и 0,169 нм соответственно), т.е. с образованием вольфрамовой бронзы M_xWO₃ со структурой перовскита. Обратимый процесс внедрения ионов в структуру M_xWO₃ возможен благодаря электрохимическим реакциям, которые делают процесс управляемым, а разнообразие ионов адаптирует пленки под различные технические решения. В общем виде электрохимическую реакцию для M_xWO₃ можно записать следующим образом:



Обширная группа фаз, так называемые «фосфатно-вольфрамовые бронзы», представляют собой

тройные оксиды, содержащие фосфатные группы, а не бронзы. Они описаны в терминах октаэдрических и тетраэдрических многогранников, из которых они построены, и указана их связь со структурой Mo₄O₁₁ [7]. WO₃ кристаллизуется в моноклинной структуре (m-WO₃) и легко теряет O в восстановительных условиях [8]. Тонкие пленки наноструктурированные пленки WO₃ характеризуются высокой пористостью и большой площадью поверхности, в результате чего основанные на них устройства превосходят по быстродействию устройства, основанные на аморфных или поликристаллических аналогах таких плёнок [9].

Электрохромные пленки WO₃ могут быть получены различными физическими и химическими методами, наиболее изучено осаждение WO₃ пленок на прозрачный ITO-электрод (In₂O₃)_{0,9}-(SnO₂), например известны следующие методы: магнетронное напыление [10], золь-гель метод [11], химическое осаждение из паровой фазы [12], электрохимическое осаждение [13], спрей-пиролиз [14] и др. Одним из наиболее простых и экономичных методов, позволяющих получать пленки WO₃ на токопроводящих подложках, при этом обладающий хорошей воспроизводимостью электрохромных свойств, является электрохимическое (катодное) осаждение [15–17]. Электрохимические технологии [18–20] синтеза слоев WO₃ являются перспективными в плане производительности и возможности управления процессом [21–23]. При этом есть большой объем информации и анализ электрохромных свойств [24, 25] WO₃ на прозрачных токопроводящих электродах (ITO или FTO), однако, отсутствуют сведения об электроосаждении WO₃ на поверхности других токопроводящих материалах, а также их электрохимические свойства.

Поэтому целью данной работы является исследование закономерности электроосаждения WO_3 , анализ свойств нанесенных покрытий, а также определение эффективности их применения как защитных по отношению к условиям работы титана в топливном элементе, так и в качестве электрода для СК. Исходя из этого, были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез ПВК для получения пленок WO_3 на поверхности титана и ТРГ-электрода.
2. Исследование метода электрохимического (катодного) осаждения для электродов различной природы.
3. Исследование влияния токопроводящей подложки на процесс формирования пленок WO_3 .
4. Исследование электрохимических свойств полученных пленок на титановом и ТРГ-электродах, в качестве пленочных катодных материалов для топливных элементов и СК соответственно.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для синтеза пленок WO_3 были использованы следующие материалы: нанопорошок W (чистота 99,55 %, размер частиц 40-70 нм, удельная площадь поверхности $6 \text{ м}^2/\text{г}$) производитель ООО «Плазмотерм» (РФ, г. Москва), перекись водорода (30 % H_2O_2) производитель ООО «Плазмотерм» (РФ, г. Москва). Изопропиловый спирт абсолютный (~ 99,93%) ООО «Плазмотерм» (РФ, г. Москва). Перед осаждением поверхность титана тщательно промывалась в ацетоне, а затем обезжиривалась в изопропиловом спирте. Для исключения влияния изопропилового спирта на поверхность титана использовали 30% C_3H_8O , при этом процентное содержание изопропилового спирта в растворе ПВК, используемого в качестве буферной добавки, также не превышала 30%.

ТРГ (рис. 1) – углеродный материал (более 98% углерода), при этом отсутствуют смолы и неорганические наполнители. ТРГ, получен в результате термоудара (рис. 1б) графитовых слоев и дальнейшего выпаривания интеркалята, а также молекул воды. При этом интеркалированный графит увеличивается в объеме, что приводит к выталкиванию графитовых слоев и образованию многослойного ТРГ в виде высокопористых «червячков», находящихся в свободной связке (рис. 1а).

Безусловно, одними из главных свойств ТРГ являются упругость и сжимаемость, эти характеристики как раз и отличают ТРГ от обычного графита. При умеренном сжатии из ТРГ получают пенообразный материал, а, напротив, при высоком сжатии (и при частом наслоении) получают гибкую графитовую фольгу.

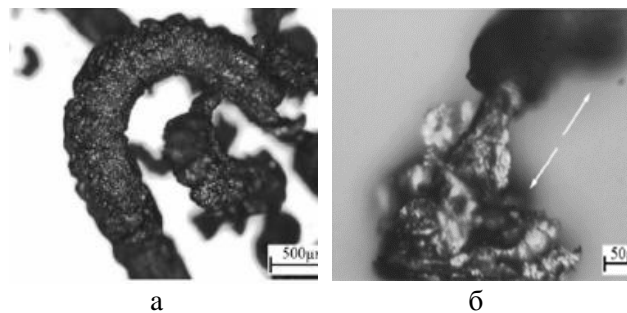


Рис. 1. Микроструктура ТРГ
а – после термоудара; б – деформированный от центра к краям

Испытания на коррозию

Вольтамперные зависимости получили в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения и вспомогательным титановым электродом при скорости развертки потенциала 1 мВ/с и температуре $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Также использовалась ячейка с патрубком для пропускания кислорода (рис. 2). Потенциостатическое тестирование проводили при потенциале $1,6 \text{ В}$. При этом в качестве электролита использовали раствор $1 \text{ М } H_2SO_4$ с добавлением плавиковой кислоты в количестве 20 ppm [26]. Измерения проводили на потенциостате P20X8 ООО Элинс (РФ, г. Черноголовка).

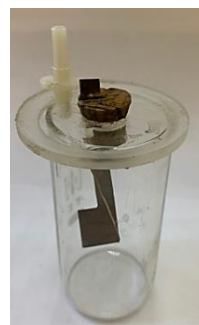
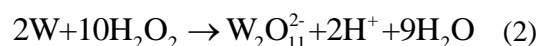


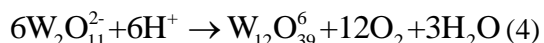
Рис. 2. Ячейка для испытаний (с патрубком)

Получение пленок WO_3 электрохимическим (катодным) осаждением

В основе метода лежит катодное восстановление ПВК, который получают путем смешивания (рис. 3) прекурсора W (наноразмерный металлический порошок, 30-70 нм) с концентрированным 30% H_2O_2 . Поэтому, образование пленок WO_3 из раствора ПВК формируется, начиная с диссоциации ПВК:



Растворы прекурсоров термодинамически нестабильны и быстро разлагаются, и их разложение происходит в течение через 3-4 часа после хранения при комнатной температуре, как сообщается в [27]. Реакция разложения с образованием твердой фазы WO_3 имеет вид:



Однако, добавление 30 % спирта (этанол, изопропанол и др. буферные растворители), в значительной степени повышают стабильность раствора ПВК. В результате электрохимическое (катодное) осаждение производилось, после получения 3,5 ммоль/л раствора ПВК в 30% изопропаноле.

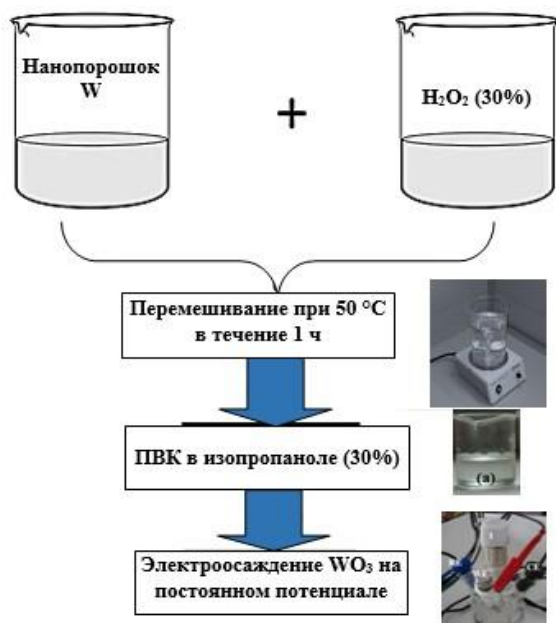
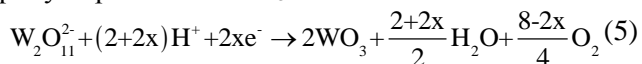


Рис. 3. Принципиальная схема катодного электроосаждения пленок WO₃

В соответствии [23] восстановление пероксовольфрамат-иона W₂O₁₁²⁻ происходит в сторону образования WO₃:



В правой стороне реакции x – это количество электронов, которыми обмениваются для осаждения некоторого количества WO₃, при этом связывая ток на рабочем электроде со скоростью осаждения $x=0$ или $x=4$, что приводит к высокому или нулевому образованию O₂ соответственно. Низкое или высокое значение x связано с плотностью тока [13]. Процесс катодного осаждения пленок WO₃ осуществлялся по трехэлектродной схеме (рис. 3) с использованием потенциостата P20X8) в соответствии с уравнением (5).

Метод хроноамперометрии

При электроосаждении на постоянном потенциале проводили регистрацию зависимости тока от времени $j(t)$, то есть хроноамперограмму,

которая показывает, происходит ли рост поверхности или ее пассивация в процессе электроосаждения. Измерения проводили в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом на потенциостате P20X8.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные образцы (рис. 4) электрохромных пленок WO₃ были изготовлены для различных режимов электроосаждения в зависимости от времени нанесения слоя WO₃, диапазон осаждения варьировался 300...8000 с при потенциале -1 В, время осаждения на прямую влияло на рост слоев WO₃. Красным цветом выделена область, на которую была нанесена пленка WO₃.

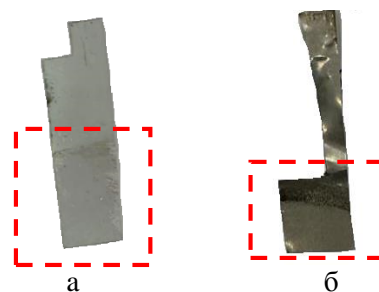


Рис. 4. Образцы электродных материалов: а–ТрГ; б–Тi-электрод

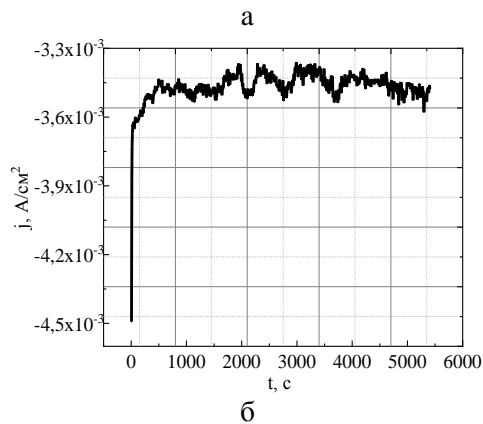
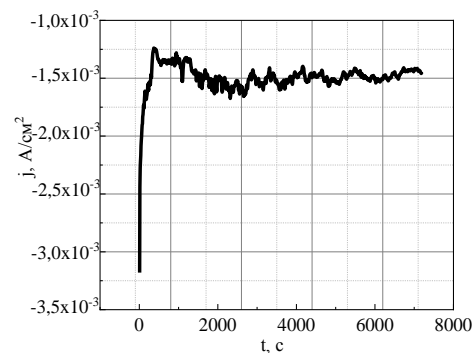
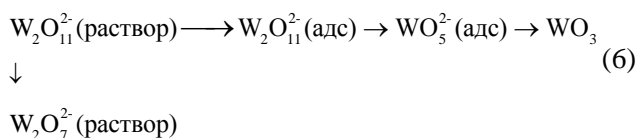


Рис. 5. Хроноамперограмма катодного восстановления ПВК при потенциале -1 В: а – титановый электрод; б – ТрГ-электрод

Кинетика восстановления ПВК существенно зависит от природы подложки (рис. 5). Что позволяет предположить, что восстановление пероксвольфрамат-анионов происходит стадийно, слабая выраженность предельных токов означает, что первоначально образовавшийся слой WO_3 обладает повышенным омическим сопротивлением.

Катодный процесс, представленный на рис. 5а проходит через стадию образования частично восстановленной пленки, после чего в ней начинается интеркаляция ионов водорода, что приводит к скачкообразному увеличению электропроводности. Предложенная гипотеза, подтверждает также хроноамперограмма катодного процесса, полученная при потенциале $-1,0$ В (рис. 5б). В начальный период плотность тока возрастает вследствие образования вольфраматной пленки, что сопровождается ростом поверхности электрода. После формирования пленки начинается закономерный спад тока, связанный с ее восстановлением.

Хроноамперограмма восстановления ПВК на титане (рис. 5а) не имеет участков роста тока, выход по току для осаждения на титан составляет 5%. Отсюда следует, что наибольший выход продукта соответствует высокой адсорбционной активности подложки по отношению к ПВК. При этом отдельные стадии этого процесса могут быть представлены в виде схемы:



В случае WO_3/TPG можно сделать вывод, что интенсивный рост слоя WO_3 сопровождается формированием слоя различной морфологии. О

чем свидетельствует пилообразный участок на рис. 6б, который лежит в диапазоне $2000 \dots 4000$ с.

Толщину пленки d приближенно можно оценить по закону Фарадея:

$$d = \frac{M}{n\rho F} \int j(t) dt \quad (7)$$

где: M – атомный вес; ρ – объемная плотность пленки; n – количество электронов принимающие участие в единичном акте восстановления; F – постоянная Фарадея; $J(t)$ – плотность электрического тока, при которой осуществляется катодное осаждение.

Значения по (7) для двух электродных материалов были сведены в таблице 1.

Таблица 1

Толщина полученных пленок WO_3 на поверхности исследуемых электродов

Материал электрода	ТРГ	Ti
Толщина, м	$1,201 \cdot 10^{-5}$	$1,577 \cdot 10^{-5}$

*Электрохимический анализ полученных образцов
Исследование WO_3/Ti для топливных элементов*

Катодная кривая (рис. 7а) содержит предельные токи внедрения водорода в оксидную пленку, в результате чего катодный процесс выделения водорода непосредственно протекает с большим перенапряжением. Анодная поляризационная кривая титана, покрытого WO_3 , практически не содержит участка активного растворения (рис. 7б).

Внешний вид образцов WO_3/Ti до и после испытания (рис. 8) показывает, что на участках с покрытиями WO_3 (рис. 8 б), область выделенная красным пунктиром, следов коррозии не наблюдалось, тогда как на открытых участках, область выделенная черным пунктиром, имеются следы язвенной коррозии.

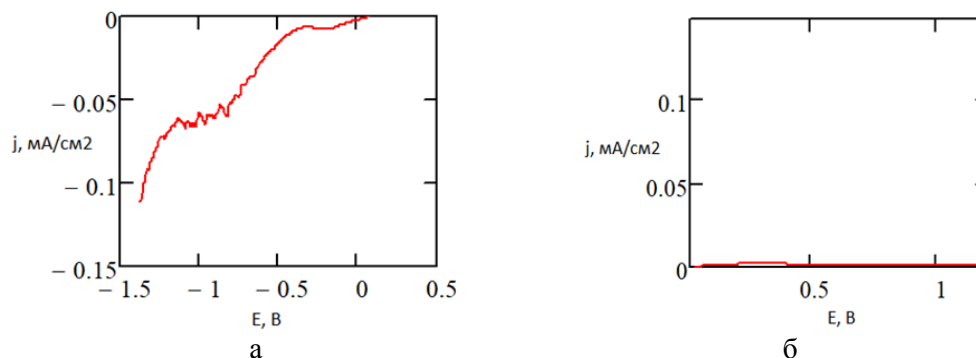


Рис. 7. Поляризационные зависимости WO_3/Ti при 80 °C и скорости развертки потенциала 1 мВ/с
а – катодная кривая; б – анодная кривая

Исследование WO₃/ТРГ для СК

Вольтамперометрическая емкость WO₃/ТРГ с покрытием достигает 630 Ф/г при скорости развертки потенциала 10 мВ/с при потенциале -0,5 В, полученная в 1 М КОН, что означает перспективы создания электрохимического СК с несколько меньшим напряжением, но большей емкостью. В то же время при циклировании электрода из WO₃/ТРГ в качестве катода (рис. 9) наблюдаются значительно более высокие емкости.

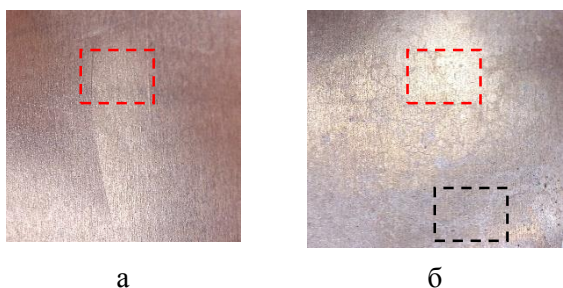


Рис. 8. Внешний вид образца WO₃/Ti с покрытием до и после испытаний: а – до; б – после

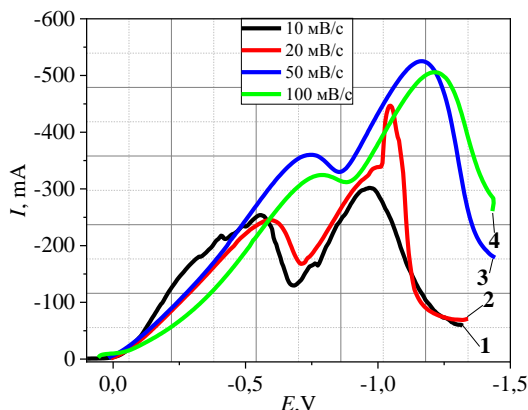


Рис. 9. Катодные ветви WO₃/ТРГ при скорости развертки потенциала: 1 – 10 мВ/с; 2 – 20 мВ/с; 3 – 50 мВ/с; 4 – 100 мВ/с

С увеличением зарядной, разрядные емкости [28] также увеличиваются, но не в том же масштабе, что зарядные, что подтверждает гипотезу об ограниченной обратимости ТРГ в катодной области. Удельная емкость достигает 299 Ф/г, что превышает значения многих катодных материалов.

Разряд ТРГ происходит при более низких потенциалах, чем оксидно-никелевых электродов, в связи с чем для работы с этим материалом необходим анод с более отрицательным потенциалом.

При увеличении времени заряда (рис. 10) разрядная емкость существенно возрастает (табл. 2) и удельная емкость достигает 400 Ф/г, что достигает оценки, полученной вольтамперометрическим методом. При увеличении времени заряд-разрядная емкость снижается, что означает, что 0,5 ч является временем, достаточным для полного заряда электрода. Кроме того, на разрядной кривой появляется участок, соответствующий более высоким потенциалам, что позволяет полностью заменить на ТРГ существующие катодные материалы.

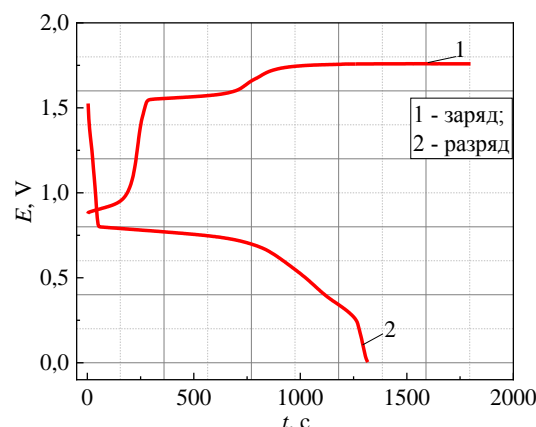


Рис. 10. Зарядно-разрядные характеристики СК на WO₃/ТРГ-электроде в течение 0,5 ч

WO₃/ТРГ имеет большие токи восстановления окисленного графита (рис. 9), которому, возможно, добавляется частичное восстановление WO₃, с чем связана немонотонная зависимость токов максимумов от скорости развертки.

ТРГ в виде графитовой фольги является катодным материалом ЭХК с удельной емкостью 400 Ф/г, что несколько ниже чем у существующего оксидноникелевого электрода. Применение WO₃/ТРГ в качестве катодного материала открывает перспективы значительного упрощения и удешевления производства СК.

Таблица 2

Зарядно-разрядные емкости в режиме катода				
№	Зарядная емкость, Ф	Разрядная емкость, Ф	Коэффициент использования зарядной емкости	Удельная емкость, ф/г
1	7,2	-4,5	0,630	400
2	14,4	-2,5	0,174	200
3	21,6	-2,7	0,125	177,8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных опытов в процессе электрохимического (катодного) осаждения, а также электрохимического анализа, полученных пленок WO₃ на поверхности титанового и ТРГ-электродов, было установлено:

1) Восстановление пероксвольфраматы-анионов происходит стадийно, к тому же пероксвольфрамовая-кислота восстанавливается до оксидов вольфрама через стадию образования на электроде пленки. Этот процесс подобен механизму электроосаждения хрома.

2) Скорость осаждения и толщина оксидно-вольфрамовых покрытий зависит от природы подложки вследствие того, что восстановление ПВК приводит к образованию промежуточной пленки. Наибольшая толщина и сплошность пленок WO₃ получен на ТРГ, наименьшая на титане.

3) Пленки WO₃ на поверхности титана увеличивают перенапряжение водорода и защищают от язвенной коррозии при потенциостатической поляризации при потенциала катода топливного элемента

4) Катодное покрытие на основе WO₃ обеспечивает удельную емкость 630 Ф/г и может быть рекомендовано к использованию в новых поколениях электрохимических СК.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. *Granqvist C.G.* Handbook of inorganic materials. Amsterdam, Elsevier Science. 1995. 650 p.
2. *Corr D., Bach U., Fay D., Kinsella M., McAtemney C., O'Reilly F., Rao S.N. and Stobie N.* Solid State Ionics. 2003. V. 165. P. 315–321. DOI: 10.1016/j.ssi.2003.08.054.
3. *Pieretti J.C., Trevisan T.B., Moraes M.M.M., Souza E.A., Domingues S.H.* Applied Nanoscience. 2020. V. 10. P. 165–175. DOI: 10.1007 / s13204-019-01089-z.
4. *Mohan L., Avani A.V., Kathirvel P., Marnadu R., Packiaraj R., Joshua J.R., Nallamuthu N., Shkir M. and Saravanakumar S.* Journal of Alloys and Compounds. 2021. V. 882. 160670. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160670.
5. *Lokhande V., Lokhande A., Namkoong G., Kim J.H. and Ji T.* Results in Physics. 2019. V. 12. P. 2012–2020. DOI: 10.1016/j.rinp.2019.02.012.
6. *Ramana C.V., Utsunomiya S., Ewing R.C., Julien C.M., Becker U.* Journal of Physical Chemistry B. 2006. V. 110. P. 10430–10435.
7. *Tilley R.J.D.* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 1995. V. 13. P. 93–109.
8. *Khyzhun O.Y., Solonin Y.M.* Journal of Physics: Conference Series. 2007. V. 61. P. 534–539. DOI: 10.1088/1742-6596/61/1/108.
9. *Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я., Волков С.В.* Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 2008. V. 6. P. 845–853.
10. *Kelly P., Bradley J.* Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 2009. V. 11. P. 1101–1107.
11. *Zhi M., Shi Q., Wang M., Wang Q.* RSC Adv. 2016. V. 6. P. 67488–67494. DOI: 10.1039/C6RA13947G.
12. *Park S., Quan Y.J., Kim S., Kim H., Kim S., Chun D.-M., Lee C.S., Taya M., Chu W.-S., Ahn S.-H.* International Journal of precision engineering and manufacturing-green technology. 2016. V. 3. P. 397–421. DOI: 10.1007/s40684-016-0049-8.
13. *Mineo G., Ruffino F., Mirabella S., Bruno E.* MDPI. Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1–12
14. *Kumar A., Prajapati C.S., Sahay P.P.* Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2019. 90(2). P. 281–295.
15. *Shiyonovskaya I., Hepel M., Tewksbury E.* Journal of New Materials for Electrochemical Systems. 2000. V. 3. P. 241–247.
16. *Pauporte T.* Journal of The Electrochemical Society. 2002. 149 (11). P. 539–545.
17. *Poongodi S., Kumar P.S., Mangalaraj D., Ponpandian N., Meena P., Masuda Y., Lee C.* Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 719. P. 71–81.
18. *More A.J., Patil R.S., Dalavi D.S., Mali S.S., Hong C.K., Gang M.G., Kim J.H., Patil P.S.* Materials Letters. 2014. V. 134. P. 298–301.
19. *Vijayakumar E., Yun Y.-H., Quy Vu H.V., Lee Y.-H., Kang S.-H., Ahn K.-S., Lee S.W.* Journal of The Electrochemical Society. 2019. 166(4). P. 86–92.
20. *Santos L., Neto J.P., Crespo A., Baião P., Barquinha P., Pereira L., Martins R., Fortunato E.* Electroplating of Nanostructures. 2015. P. 27–47.
21. *Bhosale N.Y., Kadam A.V.* International Journal of Engineering and Technology. 2017. V. 10. P. 573–577.
22. *Kwong W.L., Savvides N., Sorrell C.C.* Electrochimica Acta. 2012. V. 75. P. 371–380.
23. *Meulenkamp E.A.* Journal of The Electrochemical Society. 1997. V. 144. P. I. 5. P. 1664–1671.
24. *Kwong W.L., Qui H., Nakaruk A., Koshy P., Sorrell C.C.* Energy Procedia. 2013. V. 34. P. 617–626.
25. *Shchegolkov A., Shchegolkov A.* Perspektivnyye Materialy. 2020. No. 1. P. 54–63 (in Russian).
26. *Ho W.-Y., Pan H.-J., Chang C.-L., Wang D.-Y.* J. Surface & Coatings Technology. 2007. V. 202. P. 1297–1301.
27. *Pauporte T.* Electrochemical Society Proceedings. 2003. V. 17. P. 18–27.
28. *Shchegolkov A.V., Galunin E.V., Shchegolkov A.V., Zyblova A.M., Memetov N.R., Korotkov S.V.* Advanced materials and technologies. 2016. No. 3. P. 53–60.

Поступила в редакцию (Received) 01.08.2021
Принята к опубликованию (Accepted) 03.09.2021