



ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

〈연구논문〉

한국표면공학회지

J. Korean Inst. Surf. Eng

Vol.54, No.1, 2021.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.1.37>

전착법으로 제작한 Ni(OH)₂ 나노 시트의 핵 형성과 성장 거동에 미치는 헥사-메틸렌테트라민(HMT)의 영향

김동연^a, 손인준^{a,*}, 최문현^b

^a경북대학교 금속신소재공학전공, ^b동강테크

Effect of Hexa-methylenetetramine (HMT) on Nucleation and Growth Behaviors of Ni(OH)₂ Nanosheets Produced by Electrodeposition

Dong Yeon Kim^a, Injoon Son^{a,*}, Mun-Hyun Choi^b

^aDepartment of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University, 41566, Daegu, Republic of Korea

^bDongkang Tech Corp.,41497, Daegu, Republic of Korea

(Received 22 December, 2020 ; revised 21 February, 2021 ; accepted 26 February, 2021)

Abstract

Electrodeposition is a synthetic method that allows fine control of the nucleation and growth factors of metals and is a suitable method for studying the nucleation and growth of Ni(OH)₂. Hexa-methylenetetramine (HMT) helps to form Ni(OH)₂ nanosheets by increasing the OH⁻ of the nickel precursor solution and helps to improve the electrochemical properties of the electrode. In this study, the structural properties of Ni(OH)₂ nanosheets according to the HMT concentration change using electrodeposition were studied. As the concentration of HMT increased, the size and thickness of the Ni(OH)₂ nanosheet adsorbed on the surface increased and porosity increased. Also, the Scharifker-Hills nucleation theory model and experimental data were compared. In conclusion, the nanosheet shape of the HMT 7.5 mM sample electrodeposited with -0.85 V vs. Ag/AgCl grew most uniformly, and the best result was obtained as an electrode material for a pseudocapacitor.

Keywords : Electrodeposition, Hexa-methylenetetramine (HMT), Ni(OH)₂ nanosheet, Scharifker-Hills nucleation theory model

1. 서 론

새롭게 등장한 미국 정부와 유럽 연합의 친환경 정책에 따른 이산화탄소 배출 규제 강화와 전기자동차 시장의 급격한 성장이 진행됨에 따라 재생 가능한 에너지를 위한 다양한 에너지 저장 장치 (Energy storage device)

의 중요성이 대두되고 있다[1]. 에너지 저장 장치 중, 리튬 이온 전지는 고용량 특성을 지니기 때문에 휴대용 전자기기의 배터리로 사용되지만, 슈퍼커패시터는 빠른 전하 이동으로 충·방전을 할 수 있기 때문에 고출력이 요구되는 시스템에 사용되고 있다[2-3]. 특히 슈퍼커패시터를 부하 응답이 비교적 느린 친환경 에너지원이나 대형 발전기의 저장 장치에 적용시키면 생성된 전력과 부하 상태의 전력 간의 차이를 최소화할 수 있기 때문에 전력 효율을 극대화할 수 있는 장점이 있다[4]. 슈퍼커패시터는 동작 메커니즘에 따라 전기이중층 커패시터

*Corresponding Author: Injoon Son
Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Kyungpook National University,
Tel: +82-53-950-5563 ; Fax: +82-53-950-6559
E-mail: ijson@knu.ac.kr

(Electric double layer capacitor, EDLC)와 의사커패시터 (Pseudocapacitor)로 분류할 수 있다. 전기이중층 커패시터는 충전 시에는 전해액 계면에 이온이 전기이중층 형태로 축적하고, 방전 시에는 흡착되었던 이온이 전해질로 빠져나가는 시스템으로 구동하기 때문에 전극 표면에만 전하가 축적되어 에너지 밀도가 낮은 단점을 가지고 있다. 반면 의사커패시터는 전극 활물질과 전해액 상호간의 산화·환원 반응 (Redox reaction)을 통해 전하를 축적하기 때문에 에너지 밀도가 높아 전기이중층 커패시터의 단점을 보완할 수 있다[5]. 이러한 높은 에너지 밀도를 보유하기 위해서는 이론적 비정전용량 (Specific capacitance)이 높은 전극 소재와 비표면적 또는 기공도를 높일 수 있는 다공성 구조 제작이 가능한 소재를 사용해야 한다[6]. 특히 금속수산화물은 다양한 형태로 설계하여 전자를 저장할 수 있으며, 특히 다공성 나노 구조화를 통해 표면적을 높이면 전해질 이온의 확산 거리 축소와 위상 변환이 억제되어 고속 거동을 할 수 있다[7]. 또한 슈퍼커패시터는 소재 고유의 특성뿐 아니라 제작 공정에 따라 전기화학적 특성이 크게 달라지기 때문에 사용 용도에 맞는 방법으로 전극을 제조하여야 한다. 슈퍼커패시터전극의 제작 방법으로는 수열 합성법 (Hydrothermal), 기상화학적 증착법 (Chemical vapor deposition), 졸겔법(Sol-gel), 공침법 (Coprecipitation), 전착법 (Electrodeposition) 등 다양한 방법으로 연구되고 있다. 그 중 전착법은 저렴하고, 전극 제작이 간단하며, 합성 시 전극활물질의 성장 인자를 미세하게 제어하는 것이 가능한 합성 방법이다[8]. 본 연구에서는 의사커패시터의 에너지 밀도를 향상시키기 위해 다공성의 금속수산화물을 형성시켰으며, 금속 소재는 높은 비정전용량과 빠른 산화·환원 반응을 통해 전기전도성이 높은 니켈 (Ni)을 전극 소재로 채택하였다. 또한 금속수산화물의 구조, 결정 크기, 형태에 영향을 주는 인자로 보고되고 있는 헥사-메틸렌테트라민 (Hexa-methylenetetramine, 이하 HMT)을 음이온 첨가제로 사용하였다. 따라서, 성장 제어가 가능한 전착법을 이용하여 전극 활물질을 합성하였으며, HMT 농도에 따른 Ni(OH)_2 의 성장 거동 및 속도에 미치는 영향과 전극의 전기화학적 특성 분석을 통해 최적화된 나노 구조와 합성 조건을 도출하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서의 기판 소재는 전기전도도가 높고, 비표면

적이 높은 Ni foam을 사용하였으며, 합성 전 Ni foam을 초음파 탈지기를 이용하여 아세톤 (Acetone), 이소-프로필 알코올 (Iso-propyl alcohol), 탈이온수 (D·I water)로 각각 10분간 세척 후, 실온 건조하여 준비하였다. 니켈 전구체 용액은 질산 니켈 (Nickel(II) nitrate hexa-hydrate, $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)을 탈이온수 50 mL에 용해하여 0.2 M의 농도로 제조하였다. Ni(OH)_2 의 핵생성 및 성장 거동을 조사하기 위해 니켈 전구체 용액에 헥사-메틸렌테트라민 (Hexa-methylenetetramine, HMT)을 free, 3 mM, 7.5 mM, 10 mM 순으로 증가시켰다. 합성 전, 제조한 니켈 전구체 용액을 85°C에서 30분간 400 rpm으로 교반하여 활성화시킨 후, 작동 전극 (Working electrode)에 $10 \times 10 \times 1$ mm 크기로 제작한 Ni foam, 상대 전극 (Counter electrode)에 백금(Pt), 기준 전극 (Reference electrode)에 Ag/AgCl을 사용하여 3-전극 시스템으로 전착하였다. -0.85 V vs. Ag/AgCl, 무교반 상태로 Chronoamperometry 모드로 3분간 전착을 실행하였으며, Potentiostat-Galvanostat (Versastat 3, AMETEK scientific instruments, UK)를 사용하였다. 합성 후, 탈이온수로 전착한 시료를 세척하였으며, 25°C, 진공 분위기에서 건조하여 Ni(OH)_2 전극을 제작하였다. 표면 분석은 HMT free, 3 mM, 7.5 mM, 10 mM의 시료를 각각 FE-SEM(Hitachi S-4800, Japan)의 SE 모드로, 100,000 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 Chronoamperometry 모드로 전착 시, 시간에 따른 전류의 변화를 나타내었다. 먼저 환원 전류가 상승하다가 감소하는 경계(변곡점)가 나타났는데 이러한 원인을 분석하기 위해 전착 시간이 10초일 때와 전착이 끝난 180초일 때의 표면을 FE-SEM으로 관찰하여 나타내었다. 전류 변화가 가장 빨랐던 HMT 10 mM 시료의 전착 시간 10초와 180초의 표면을 비교한 결과, 전류가 증가하는 10초에서의 Ni foam은 Ni(OH)_2 핵이 형성되었지만 완전히 성장하지 않은 표면을 관찰할 수 있었으며, 전류가 감소하는 180초에서는 Ni foam 표면에 Ni(OH)_2 나노 시트 형태로 완전히 성장하여 표면을 뒤덮은 이미지를 관찰할 수 있었다. 그림 1(a)의 그래프와 FE-SEM 이미지를 Gugliemi의 2단계 흡착 모델로 설명할 수 있다[9]. Gugliemi의 2단계 흡착 모델에 따르면 전착 과정은 두 부분으로 나눌 수 있으며, 처음 낮은 전류의 매커

니즘은 금속 이온이 표면에 약하게 흡착되고, 흡착된 입자가 전극 표면의 활성 작용 site에서 확장함에 따라, 감소된 이온 수가 증가하여 음극 전류가 증가한다. 그 후 금속 입자가 활성 반응 부분을 완전히 덮게 되면 전해질이 전극/용액 계면으로의 확산으로 이어지기 때문에 음극 전류는 시간에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 보인다. 활성 표면적 관점에서 보면, Ni foam 표면에 Ni(OH)₂ 핵이 생성되고 성장하면서 전착할 수 있는 활성 표면적이 점점 줄어들고, 줄어든 활성 표면적에 의해 환원 전류가 점차 감소하는 메커니즘이다. 표. 1은 최대 환원 전류와 그 값에 도달할 때의 시간을 나타내었다. HMT를 첨가하지 않은 HMT free 시료의 경우 최대 전류는 76.9 초에서 -19.9 mA·cm⁻², HMT 3 mM 시료는 38.2 초에서 -12.74 mA·cm⁻², HMT 7.5 mM 시료는 23 초에서 -10.18 mA·cm⁻², HMT 10 mM 시료는 12.5 초에서 -10.14 mA·cm⁻²에서 최댓값을 나타내었다. 또한 HMT를 첨가할수록 최대 전류의 시간이 점차 빨라졌는데, 이는 전극 표면의 활성 핵 형성 site가 증가했기 때문에 핵 형성 구간이 빨라지고 성장 구간이 길어졌기 때문이라고 생각된다. 그림. 1(b)는 Ni foam 위에 HMT 7.5 mM의 농도로 전착했을 때의 Ni(OH)₂ 나노 시트 단면을 나타내었다. Ni(OH)₂의 나노 시트의 두께는 약 57.3 nm에서 97.4 nm로 관찰되었다.

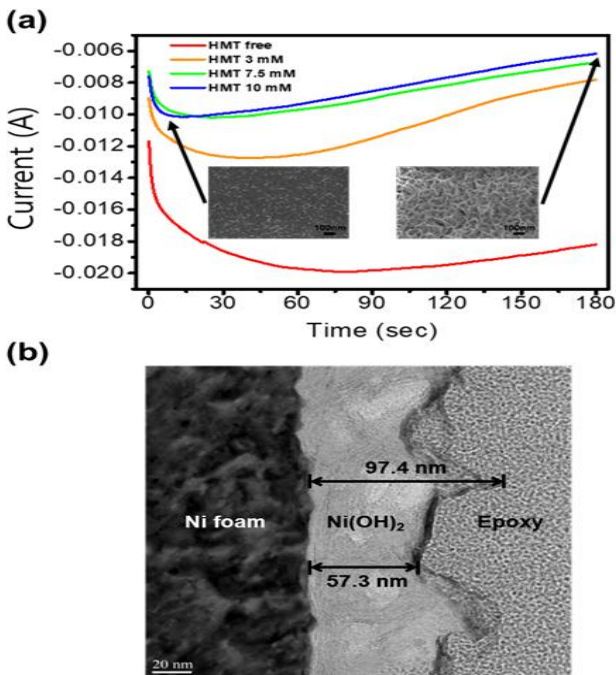


Fig. 1. (a) Time vs. current curves of Ni(OH)₂ electrodeposited on Ni foam with the concentration of HMT free, 3, 7.5, and 10 mM samples under constant voltage mode of -0.85 V vs. Ag/AgCl, (b) cross section image of HMT 7.5 mM sample.

Table 1. Maximum current and time at maximum current density

Sample condition	Maximum current (mA)	Time at maximum current (sec)
HMT free	-19.9	76.9
HMT 3 mM	-12.7	38.2
HMT 7.5 mM	-10.2	23.0
HMT 10 mM	-10.1	12.5

그림. 2는 Ni(OH)₂ 전극의 형상 및 표면 분석을 위해 HMT 농도 증가에 따라 Ni(OH)₂의 표면을 FE-SEM 이미지로 나타내었다. 그림. 2 (a)는 HMT free, (b)는 HMT 3 mM, (c)는 HMT 7.5 mM, (d)는 HMT 10 mM 시료의 Ni(OH)₂ 나노 시트 표면을 100,000배로 관찰하여 나타내었다. HMT free 시료는 Ni(OH)₂ 나노 시트가 Sphere 형태로 성장하였고, 크기와 두께는 작고 얇게 성장한 것을 관찰할 수 있었다 [10]. 작고 얇게 성장한 Ni(OH)₂ 나노 시트는 유연하지 않기 때문에 크랙이 발생한 것으로 판단된다. HMT 3 mM 시료는 HMT free 시료처럼 크랙은 발생하지 않았지만 나노 시트의 크기와 두께는 증가하였다. 그러나 여전히 Sphere 형태로 성장한 Ni(OH)₂ 나노 시트가 관찰되었다. HMT 7.5 mM 시료는 나노 시트의 크기와 두께가 HMT 3 mM 시료보다 크고 넓게 성장하였고 Sphere 형태는 없었으며 평활한 표면을 관찰할 수 있었다. 반면, HMT 10 mM 시료는 HMT 7.5 mM 시료와 나노 시트의 크기와 두께는 비슷했지만, 시트 간의 빈 공간(void)이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 이는 핵 성장 반경의 증가로 인해 시트 간의 척력이 발생하고 간격이 넓어져 형성된 것으로 판단된다. FE-SEM 표면을 관찰한 결과, HMT 7.5 mM 시료의 표면에 크랙이나 빈 공간 없이 나노 시트 상호간의 적절한 간격을 유지한 채 균일하게 성장한 것을 관찰할 수 있었다.

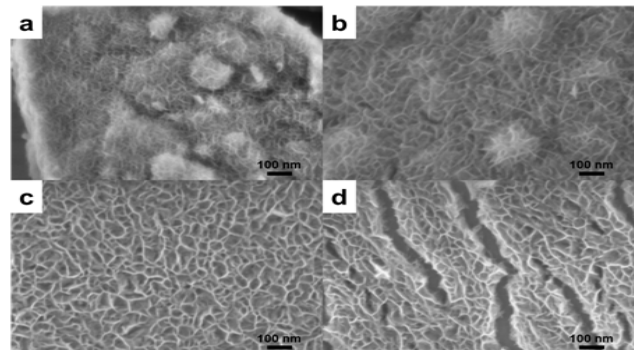


Fig. 2. FE-SEM images of Ni(OH)₂ grown on Ni foam with the HMT concentration of (a) free, (b) 3 mM, (c) 7.5 mM, and (d) 10 mM

그림. 3은 Chronoamperometry 모드로 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 전착했을 때의 전류의 실험값과 핵 형성 메커니즘을 수학적으로 설명하는 Scharifker-Hills 이론 모델을 식 (1)와 식 (2)으로 계산 후 매칭하여 그래프로 나타내었다[11]. S-H 모델에 따르면, 핵 형성 이론 메커니즘은 순간적 (Instantaneous) 핵 형성 모델과 점진적 (Progressive) 핵 형성 모델로 정리한다. 순간적 핵 형성 모델은 전위가 인가됨에 따라 동시다발적으로 핵 생성이 즉각적으로 발생하는 메커니즘을 의미한다. 이 때 전착된 핵의 성장 속도는 핵 생성 속도에 비해 비교적 느리게 나타난다. 반대로 점진적 핵 형성 모델은 활성 표면에 핵이 생성되고, 그 위로 새로운 핵이 계속 생성되는 경우를 나타낸다. 두 이론 모델의 메커니즘 차이를 그림. 4로 나타내었다[12]. 이러한 새로운 핵의 지속적인 생성은 핵의 빠른 성장 속도를 초래하기 때문에 점진적 핵 형성 모델이 순간적 핵 형성 모델보다 그래프 곡선이 더 뾰족하게 나타난다. 순간적 핵 형성(식 (1))과 점진적 핵 형성 모델(식 (2))은 다음 식과 같다[13].

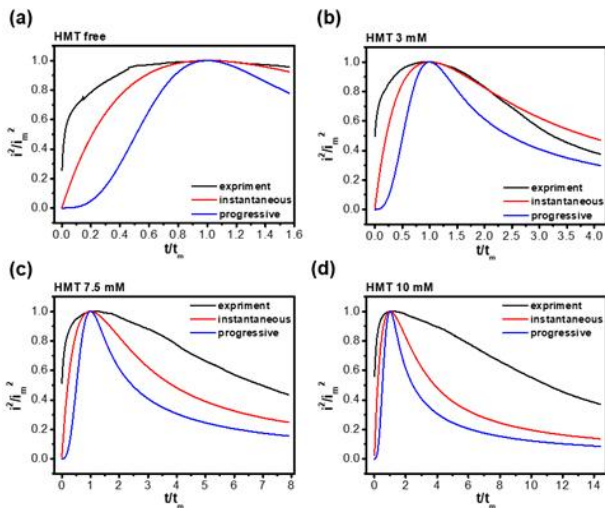


Fig. 3. Dimensionless i^2/i_{max}^2 vs. t/t_{max} plot curve comparing the experimental value with the theoretical nucleation mechanism of the Scharifker-Hills model.

$$\frac{i^2}{i_{\text{max}}^2} = \frac{1.9542}{t/t_{\text{max}}} \left[1 - \exp \left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_{\text{max}}} \right) \right) \right]^2 \quad (1)$$

$$\frac{i^2}{i_{\text{max}}^2} = \frac{1.2254}{t/t_{\text{max}}} \left[1 - \exp \left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_{\text{max}}} \right)^2 \right) \right]^2 \quad (2)$$

식 (1), (2)에서 i_{max} 과 t_{max} 은 최대 환원 전류의 전류와 최대 전류일 때의 시간을 나타낸다. 식 (1), (2)는 실험 데이터의 전류와 시간의 비선형 피팅을 통해 전착과정에서의 매개 변수를 계산하는 관계를 가진다.

핵 형성 모델의 이론 계산 값과 실험데이터가 다르게 나타나는 이유는 이론적 모델은 매끄러운 음극 표면에서 발생하는 핵 생성 및 성장을 바탕으로 계산하고, 전착 시 발생하는 저항과 실제 전극 표면에 있는 전위와 같은 미세한 결함, 굴곡진 표면을 고려하지 않기 때문이다. 표면에 있는 결함들은 추가적인 활성 핵 생성 site를 제공할 수 있기 때문에 실험값의 시간에 대한 전류의 감소는 이론 모델보다 작게 나타났다[14]. 또한 핵 성장 구간에서 이론적 모델과 큰 차이를 보였는데 이는 핵 성장 과정에서 발생하는 수소 기체가 핵 성장을 방해하는 요소로 작용한 것으로 판단된다. 이론적 핵 성장 메커니즘과 비교한 결과 모든 실험 데이터는 점진적 핵 형성 메커니즘보다 순간적 핵 형성 메커니즘에 가깝게 나타났으며 HMT가 증가함에 따라 핵 성장 속도 차이도 크게 나타났다.

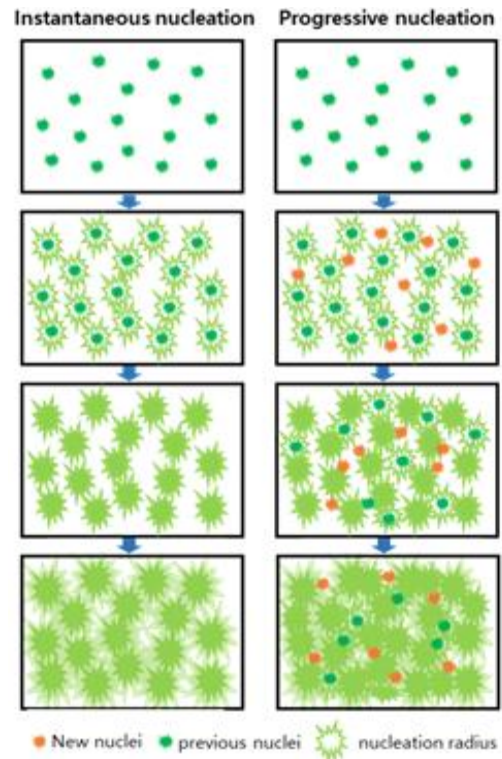


Fig. 4. Illustrations of the nucleation and growth process in the Scharifker-Hills theory model.

앞서 계산한 순간적, 점진적 핵 형성 이론 모델의 방정식을 바탕으로 확산 계수 (D)와 핵 형성 site의 밀도 (N_0)를 각각 계산할 수 있다. 핵 형성 이론 모델의 확산 계수와 핵 생성 site의 밀도의 계산에 앞서 전착이 가능한 핵의 수 ($N(t)$)와 핵 형성 site의 밀도의 관계는 식(3)과 같다.

$$N(t) = N_0[1 - \exp(-At)] \quad (3) \quad [15]$$

$N(t)$ 는 핵의 수, N_0 는 핵 생성 site의 밀도, A 는 활성 site 당 핵 생성 속도 상수, t 는 과전위를 적용한 후의 시간을 나타낸다. S-H 모델에서의 순간적 핵 형성 모델은 $At \gg 1$, $N(t) = N_0$ 조건이며, 점진적 핵 형성 모델은 $At \ll 1$, $N(t) = N_0 \cdot At$ 조건을 전제로 한다.

순간적 핵 형성 메커니즘 ($N(t) = N_0$)의 이론적 i_{\max} 과 t_{\max} 을 식 (4)와 식 (5)에 나타내었다. 이론적 i_{\max} 과 t_{\max} 에 대한 두 방정식을 병합하여 정리하면 순간적 핵 형성 메커니즘의 확산계수 방정식 (식 (6))과 핵 생성 site의 밀도 (식 (7))으로 나타낼 수 있다 [16]. 순간적 핵 형성 메커니즘은 전위가 부하함과 동시에 핵 활성 site에 핵이 달라붙기 때문에 용액 내 감소하는 핵의 수를 표면에 전착할 수 있는 핵의 활성 site 밀도 (N_0)와 같다는 조건을 전제로 한다.

$$t_{\max} = 1.2564(\pi DN_0)^{-1} c^{-1/2} (8\pi V_m)^{-1/2} \quad (4)$$

$$i_{\max} = 0.6382zFDc^{5/4} (8\pi V_m)^{1/4} (N_0)^{1/2} \quad (5)$$

$$D = i_{\max}^2 t_{\max} / 0.1629(zFC_0)^2 \quad (6)$$

$$N_0 = 0.065(1/8\pi C_0 V_m)^{1/2} (zFC_0/i_{\max} t_{\max})^2 \quad (7)$$

F 는 페러데이 상수 ($96,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), z 는 전착종의 전하 수, D 는 확산계수($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), V_m 은 몰 부피 ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$), N_0 는 핵 생성 site의 밀도 또는 활성 부위 (cm^2), C_0 는 용액 벌크에서의 화학종의 초기 농도 (M)로 나타낸다.

점진적 핵 형성 메커니즘 ($N(t) = N_0 \cdot At$)의 이론적 i_{\max} 과 t_{\max} 을 식 (8)와 식 (9)로 나타낼 수 있다. 점진적 핵 형성 메커니즘은 핵 형성과 성장이 반복하기 때문에 전착 시 용액 내 감소하는 핵의 수를 핵 형성 site 밀도 (N_0)에 핵 형성 속도 상수와 전착 시간을 곱하여 나타낸다. 위와 같이 식 (8), 식 (9)을 병합하여 정리하면, 점진적 핵 형성 메커니즘의 확산계수 방정식 (식 (10))과 핵 형성 site의 밀도를 (식 (11))으로 나타낼 수 있다.

$$t_{\max} = 3.318D^{-1/2} (8\pi c V_m)^{-1/4} (AN_0)^{1/4} \quad (8)$$

$$i_{\max} = 0.4959zFD^{3/4} c^{9/8} (8\pi V_m)^{1/8} (AN_0)^{1/4} \quad (9)$$

$$D = i_{\max}^2 t_{\max} / 0.2598(zFC_0)^2 \quad (10)$$

$$AN_0 = 0.2898(8\pi c_0 V_m)^{-1/2} (zFC_0)^2 / i_{\max}^2 \quad (11)$$

HMT 농도 변화에 따른 시료 각각의 i_{\max} 과 t_{\max} 를 대입하여 순간적 핵 형성 메커니즘의 확산 계수 (D)와 핵 형성 site의 밀도 (N_0), 핵 형성 속도 (AN_0)를 표 2로 나타내었으며, 본 연구에서의 실험값은 순간적 핵 형성 메커니즘에 가깝게 나타났기 때문에 점진적 핵 형성 메커니즘에 대한 확산 계수와 핵 형성 site의 밀도는 나타내지 않았다. HMT 농도 증가에 따라 순간적 핵 형성 메커니즘의 확산 계수와 핵 형성 site 밀도를 계산하였을 때, 확산계수는 작아지고, 핵 형성 site 밀도는 증가하였다. 확산계수의 감소는 환원종인 Ni 이온과 복합체인 HMT 결합이 많아질수록 전극에 도달하는 속도가 감소하는 것으로 사료된다[17].

Table 2. Diffusion coefficient and island density of instantaneous nucleation mechanism

	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	N_0 (cm^2)
HMT free	2.1×10^{-8}	3.8×10^4
HMT 3 mM	2.9×10^{-9}	7.1×10^5
HMT 7.5 mM	9.7×10^{-10}	4.1×10^6
HMT 10 mM	5.3×10^{-10}	1.4×10^7

4. 결 론

본 연구에서는 전착법에 의해 제작된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노시트의 핵 형성과 성장 거동에 미치는 헥사-메틸렌테트라민(HMT) 농도의 영향을 조사하였다. 전착법은 성장 인자를 미세하게 제어할 수 있으며 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 핵 형성 및 성장을 분석하는데 효과적인 합성 방법임을 확인하였다. 아민계 고분자 첨가제인 HMT가 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노 시트 성장에 미치는 영향을 분석하였다. HMT가 증가할수록 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 나노 시트의 크기와 두께는 증가하였으며, 나노 시트가 sphere

형태로 성장하는 것을 억제하였다. 그 결과 HMT 7.5 mM 시료와 같이 Ni(OH)₂ 나노 시트가 일정한 배열을 가지며 성장할 수 있었다. 그러나 HMT를 더 첨가한 HMT 10 mM 시료의 표면에서는 시트 간의 빈 공간이 발생한 것을 관찰되었다. 실험 데이터를 Scharifker-Hills 이론 모델에 피팅한 결과, 이론 메커니즘과 완전히 매칭 되지 않았지만, 모든 실험 데이터는 순간적 핵 형성 메커니즘에 더 가깝게 나타났으며, HMT 농도가 증가할수록 핵 형성 구간은 점차 감소하고 성장 구간은 증가하는 것으로 보아 핵 성장 속도가 증가한 것으로 판단된다.

Reference

- [1] Augustyn, V., Simon, P., Dunn, B, *Energy Environ. Sci.*, 7, (2014) 1597-1614
- [2] Kang, J., Zhang, S., Zhang, Z. *Adv. Mater.*, 29 (2017) 1-12
- [3] Tang, Z., Tang, C. H., Gong, H, *Adv. Funct. Mater.*, 22 (2012) 1272-1278
- [4] Zhao, X., Sánchez, B. M., Dobson, P. J., Grant, P. S., *Nanoscale* 3, (2011) 839-855
- [5] Largeot, Celine, Portet, Cristelle, Chmiola, John, Taberna, Pierre Louis, Gogotsi, Yury Simon, Patrice, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 2730-2731
- [6] Wang, L., Li, X., Guo, T., Yan, X., Tay, B. K., *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 7876-7884
- [7] Kulkarni, S. B., Jagadale, A. D., Kumbhar, V. S., Bulakhe, R. N., Joshi, S. S., Lokhande, C. D., *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, (2013) 4046-4053
- [8] Han, Chong, Cao, Weiyi Si, Huizheng, Wu, Yu, Liu, Kaiyu, Liu, Hongtao, Sang, Shangbin, Wu, Qiumei, *Electrochim. Acta*, 322 (2019)
- [9] Zhou, X., Wang, Y., Liang, Z., Jin, H., *Materials (Basel)*, 11, (2018)
- [10] Ma, Y., Yang, M., Jin, X., *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 588 (2020) 124374
- [11] Ait Himi, M., El ghachtouli, S., Youbi, B., Lghazi, Y., Bimaghra, I., *Mater. Today Proc.*, (2020)
- [12] Hwang, Bing Joe, Santhanam, Raman, Lin, Yi Liang, *Electrochim. Acta*, 46 (2001) 2843-2853
- [13] Milchev, A., Krastev, I., *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 2399-2403
- [14] Grujicic, D., Pesic, B., *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2901-2912
- [15] Lu, G., Zangari, G., *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 7998-8007
- [16] Scharifker, B., *Electrochim. Acta*, 28 (1982) 879-889
- [17] Saravanan, G., Mohan, S., *Anal. Methods*, 12 (2020) 3617-3625