

УДК 541.136

К. О. Федорук, І. М. Іваненко, І. М. Астрелін, А. П. Бурмак

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»,
хіміко-технологічний факультет, кафедра технології неорганічних речовин та
загальної хімічної технології, проспект Перемоги 37, м. Київ, 03056, Україна, e-mail:
ekaterinafedoruk@ukr.net

ЕЛЕКТРОКАТАЛІЗАТОРИ НА ОСНОВІ Ni-, Co-ШПІНЕЛЕЙ

Досліджено структурно-адсорбційні та електрокаталітичні властивості нікол-кобальтових шпінелей, синтезованих методом співосадження $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ за різних умов: рН, вид осаджувача (NaOH , NH_4OH), тривалість старіння зразків шпінелей. Вперше встановлено функціональний вплив умов синтезу на структурно-адсорбційні та електрокаталітичні властивості одержаних зразків шпінелей.

Ключові слова: Ni-, Co-шпінелі, метод співосадження, електрокаталізатор, питома площа поверхні, кінетика каталітичного розкладання.

Електрокаталітичні процеси знайшли широке застосування при отриманні хімічних та фармацевтичних продуктів і є основою функціонування різних електрохімічних приладів. На сьогоднішній день актуальність таких процесів зростає у зв'язку з розробкою ресурсозберігаючих та екологічно безпечних джерел струму. Прогрес у розвитку електрохімічної енергетики значною мірою визначається саме успіхами в розробці активних і стабільних наноматеріалів для електродних мас та каталізаторів паливних елементів.

Нанорозмірні зразки Ni-, Co-шпінелей як одних з перспективних електрокаталізаторів отримують у вигляді мікросмуг, мікросфер, нанопластівців, нанопорошку, нановолокон тощо. При цьому використовують методи електропрядіння при змішуванні гексагідратів нітратів ніколю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з етанолом та полівінілпіролідом [1, 2] з подальшим відділенням конденсату і додаванням до розчину хлоридів кобальту та ніколю гуанідину карбонату в якості легуючої домішки [3]. Ni-, Co-шпінелі можна з різним успіхом отримати мікрохвильовим методом з використанням прекурсорів гексагідратів нітратів ніколю та кобальту та з додаванням броміду цетримонію [4], методом співосадження хлоридів ніколю та кобальту карбамідом [5], золь-гель методом з використанням гексагідратів нітратів ніколю і кобальту та гідрокарбонату амонію NH_4HCO_3 [6].

Відомо, що Ni-, Co-шпінелі у вигляді мікросмуг можуть проявляти суперпарамагнітні властивості завдяки неупорядкованому розташуванню спінів на поверхні часточок [2], а при використанні електроду $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{C}/\text{Ni}$ значення електрохімічного струму під час розкладання H_2O_2 відповідає такому діапазону потенціалів, при якому спостерігається розкладання H_2O_2 на платиновому, золотому та срібному електродах в кислому, нейтральному та лужному середовищах [6]. Зразки шпінелей NiCo_2O_4 також проявляють високу каталітичну активність в реакції відновлення молекулярного кисню, що можна пояснити наявністю вакантних ненасичених валентностей на поверхні шпінелі [7]. Електрохімічна комірка з літєвими електродами визначення, порівняння і робочим електродом одночасно з нанесеною шпінеллю NiCo_2O_4 має високу ємність відновлення NiCo_2O_4 , що підтверджує великий потенціал використання NiCo_2O_4 в якості високопористих анодних мате-

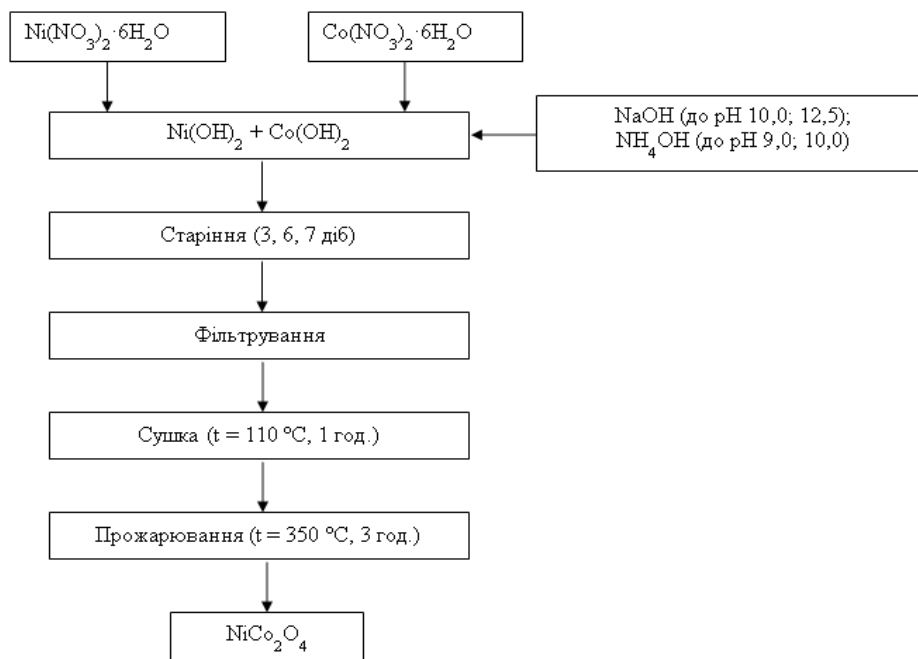
ріалів в літій-йонних батареях [8]. NiCo_2O_4 у вигляді нанокompозиту $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ є перспективним матеріалом для його використання як сенсору для визначення глюкози [9]. Проте далеко не всі синтезовані нікол-кобальтові шпінелі вдається одержувати з розвинутою поверхнею, і, отже, з достатньо високою електрокаталітичною активністю.

Отже, створення електрокаталізаторів на основі Ni-, Co-шпінелі з розвинутою площею поверхні та високою електрокаталітичною активністю є актуальною науковою і практичною задачею. Метою представленої роботи є підвищення ефективності електрокаталізаторів на основі нанорозмірних Ni-, Co-шпінелей шляхом визначення і застосування раціональних параметрів їх синтезу з досягненням необхідної якості продуктів.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезу Ni-, Co-шпінелей складу NiCo_2O_4 було запропоновано метод співосадження нітратів вихідних металів (схема 1).

Схема 1



На першій стадії синтезу готували насичені розчини гексагідратів нітратів ніколю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та кобальту $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ концентрацій $0,83 \text{ моль/дм}^3$ та $0,41 \text{ моль/дм}^3$, відповідно, для отримання шпінелі стехіометричного складу NiCo_2O_4 .

Далі змішували по 75 см^3 розчинів $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для отримання чотирьох сумішей, в дві з яких доливали розчин NaOH і доводили рН до зна-

чень 12,5 та 10,0, а в інші дві – NH_4OH , але рН при цьому доводили до значень 10,0 та 9,0. Отримані суміші перемішували протягом 40 хв., після чого осад розділяли на 3 рівні частини і лишали на старіння впродовж 3, 6 та 7 діб.

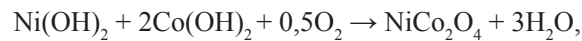
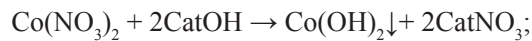
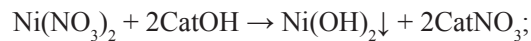
Після старіння осад відфільтровували на лійці Бюхнера та висушували в сушильній шафі впродовж 1 год. за температури $110\text{ }^\circ\text{C}$, а потім прожарювали у муфельній печі за $350\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 3 год. Таким чином, було отримано 4 серії зразків, по 3 зразки у кожній, умови синтезу яких представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Умови синтезу досліджуваних зразків шпінелей

Позначення зразку	Осаджувач	рН	Тривалість старіння, діб
1.1	NaOH	12,5	3
1.2	NaOH	12,5	6
1.3	NaOH	12,5	7
2.1	NaOH	10,0	3
2.2	NaOH	10,0	6
2.3	NaOH	10,0	7
3.1	NH_4OH	10,0	3
3.2	NH_4OH	10,0	6
3.3	NH_4OH	10,0	7
4.1	NH_4OH	9,0	3
4.2	NH_4OH	9,0	6
4.3	NH_4OH	9,0	7

Нижче наведені рівняння, що описують хімізм перетворень під час синтезу з використанням осаджувача NaOH та NH_4OH :



де Cat – Na^+ або NH_4^+ .

Фазовий склад одержаних зразків досліджували на дифрактометрі Rigaku Ultima IV у мідному Cu K_α випромінюванні ($\lambda = 0,154184$ нм) зі швидкістю $0,02$ град/с при напрузі 40 кВ та силі струму 40 мА, після чого розраховували ширину піків на дифрактограмах на половині висоти за допомогою програми Origin 6.1. За формулами Уоррена та Шеррера визначали розміри кристалітів синтезованих шпінелей.

Визначення питомої площі поверхні Ni-, Co-шпінелей ($S_{\text{пит}}$, $\text{m}^2/\text{г}$) проводили ексікаторним методом за адсорбцією пари бензолу у статичних умовах. Після досягнення рівноваги $S_{\text{пит}}$ розраховували за наступною формулою:

$$S_{\text{пит}} = a_m \cdot N_A \cdot S_0,$$

де a_m – ємність моношару, моль/г;

N_A – стала Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹);

S_0 – площа поверхні, яку займає одна молекула бензолу ($39 \cdot 10^{-20}$ м²).

Електрокаталітичні властивості отриманих зразків визначали за рідиннофазною окисно-відновною реакцією розкладання пероксиду водню. Для цього на волюмометричній установці фіксували об'єм кисню, що виділяється при контактуванні лужного розчину H_2O_2 з точною наважкою досліджуваного зразку.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ АНАЛІЗ

На рис. 2 у вигляді дифрактограм представлені результати рентгено-фазового аналізу двох з отриманих зразків, на яких присутні всі значимі піки $NiCo_2O_4$ згідно стандартної картотеки JCPDS (картка № 00-020-0781). Більше того, в отриманих зразках не виявлено слідів простих оксидів, ні NiO , ні Co_3O_4 , що дозволяє ідентифікувати отримані зразки як $NiCo_2O_4$.

В усіх зразків, отриманих при осадженні $NaOH$ (рис. 2, а), окрім значимих піків $NiCo_2O_4$, присутній пік, що відповідає натрію (картка 01-071-4606), на відміну від зразків, отриманих осадженням NH_4OH (рис. 2, б), в яких присутня лише чиста фаза шпінелі $NiCo_2O_4$.

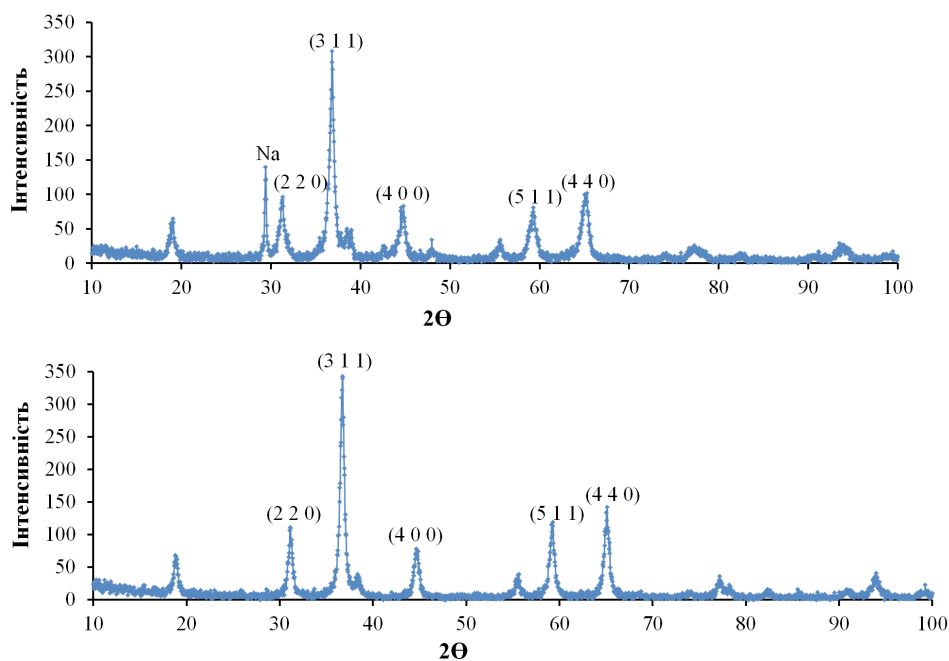


Рис. 2 Дифрактограми зразків № 2.1 (а) та № 4.2 (б).

За даними отриманих дифрактограм були розраховані розміри (d , нм) кристалітів синтезованих зразків. Результати цього розрахунку представлені у вигляді гістограм на рис. 3, з яких видно, що при осадженні $NaOH$ (рис. 3, а) розміри часточок не мають чіткої залежності від рН синтезу та тривалості старіння, що пояснюється, на нашу думку, наявністю натрію в слідових кількостях у синтезованих

зразках. Важливо, що розміри всіх кристалітів, отриманих осадженням NaOH, не перевищують десятків нанометрів.

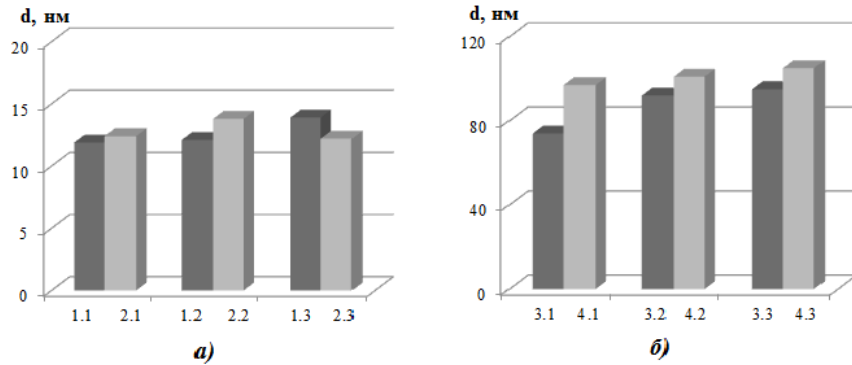


Рис. 3 Розмір кристалітів зразків (позначення в табл. 1) Ni-, Со-шпінелей, отриманих з використанням осаджувача NaOH (а) та NH₄OH (б).

При осадженні NH₄OH (рис. 3, б) утворились більш крупні часточки (до 100 нм), причому прослідковується чітка залежність від тривалості старіння (зі збільшенням якого від 3 до 7 діб розмір часточок зростає) та від рН синтезу – з наближенням рН до нейтрального спостерігається збільшення розмірів кристалітів Ni-, Со-шпінелей.

Результати визначення питомої площі поверхні досліджуваних зразків представлені на рис. 4.

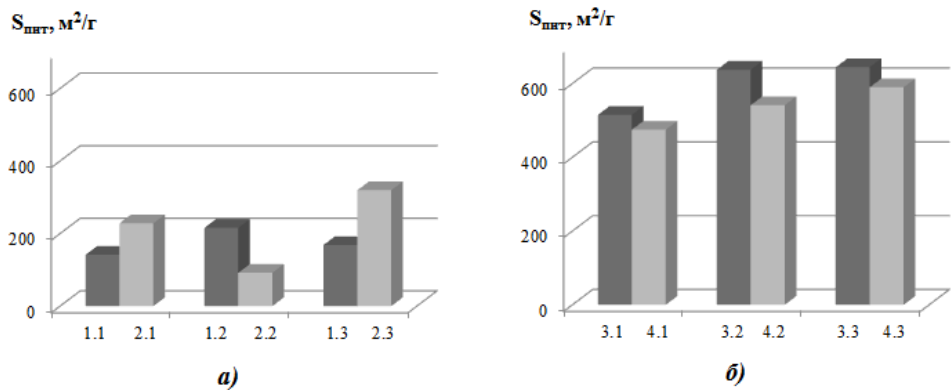


Рис. 4 Питома площа поверхні зразків шпінелей, отриманих з використанням осаджувача NaOH (а) та NH₄OH (б).

При використанні осаджувача NaOH та рН синтезу 10,0 першої серії (рис. 4, а) отримали зразки з близькими значеннями питомої площі поверхні: від 140 до 215 м²/г; шпінелі, синтезовані осадженням NaOH при рН 12,5 (друга серія), мають більшу дисперсію питомої площі поверхні: від 92 до 320 м²/г, що свідчить про відсутність закономірностей, які пов'язували би умови проведення синтезу зразків Ni-, Со-шпінелей, осаджених NaOH з їх площею поверхні.

Значення питомої площі поверхні Ni-, Со-шпінелей, отриманих осадженням NH_4OH (рис. 4, б), мають яскраво виражену залежність від змінних умов синтезу (рН та тривалість старіння), та надійно корелюються з відповідними розмірами кристалітів: при зменшенні розмірів часточок їх питома площа поверхні збільшується і навпаки.

Результати електрокаталітичних досліджень Ni-, Со-шпінелей представлені на рис. 5-6 у вигляді залежностей ступеня розкладання пероксиду водню від часу його контактування зі зразками.

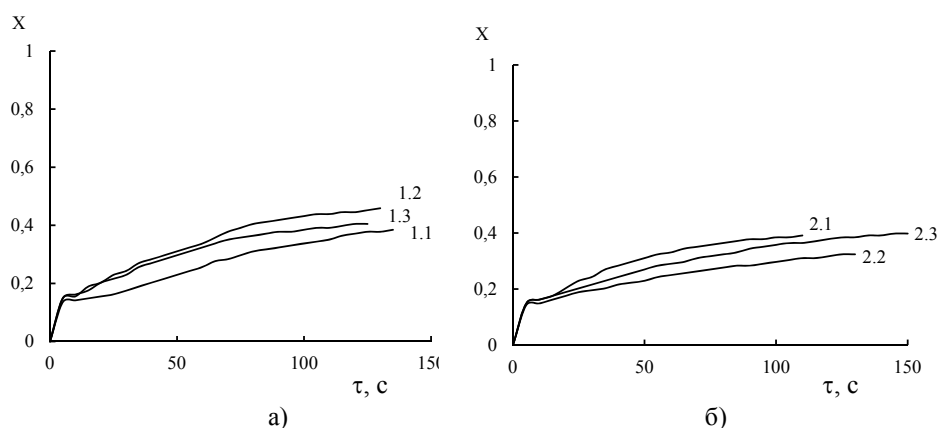


Рис. 5 Залежність ступеня розкладання пероксиду водню від часу контактування з Ni-, Со-шпінелями, осадженими NaOH за рН 12,5 (а) та за рН 10,0 (б).

Залежності ступеня розкладання пероксиду водню від тривалості контакту зі шпінелями, синтезованими з використанням NaOH (рис. 5, а, б), свідчать про відсутність впливу умов синтезу (рН та тривалість старіння) на каталітичну активність зразків, тому ступінь розкладання пероксиду водню для всіх шести зразків, досягнутий за час експерименту (135 с), становить приблизно 40%.

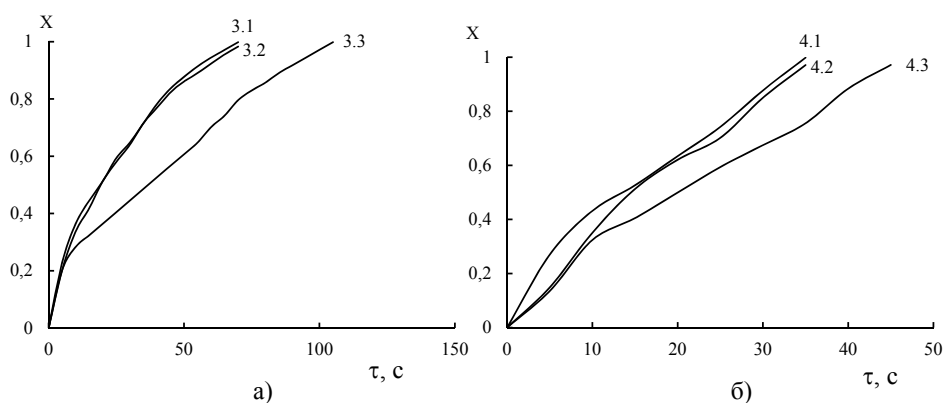


Рис. 6 Залежність ступеня розкладання пероксиду водню від часу контактування з Ni-, Со-шпінелями, осадженими NH_4OH за рН 10,0 (а) та за рН 9,0 (б).

Серії шпінелей, осаджених NH_4OH , проявляють більшу активність у порівнянні з осадженими NaOH та повністю розкладають пероксид водню за значно менший час експерименту (рис. 6). Причому за нижчого значення рН 9,0 (рис. 6, б) отримали зразки, які проявляють вищу активність у порівнянні зі зразками, отриманими за рН 10,0 (рис. 6, а); ступінь розкладання пероксиду водню вже за 45 с контактування з шпінелями четвертої серії становить 100%.

За експериментальними даними, отриманими при вимірюванні електрокаталітичної активності Ni-, Co-шпінелей на волнометричній установці, були розраховані середні значення констант швидкості процесу розкладання пероксиду водню за участі синтезованих зразків, що представлені у вигляді гістограм на рис. 7.

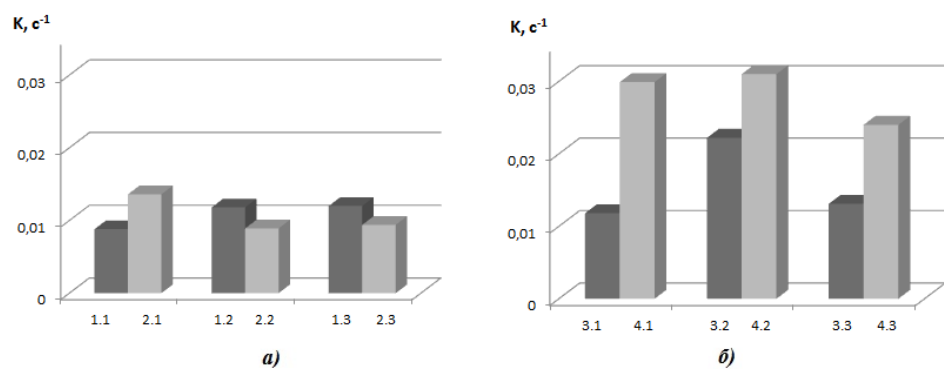


Рис 7 Середні значення констант швидкості реакції розкладання пероксиду водню при контактуванні з Ni-, Co-шпінелями, осадженими NaOH (а) та NH_4OH (б).

Константи швидкості процесу розкладання розчину пероксиду водню шпінелями, осадженими NaOH (рис. 7, а), мають співрозмірні значення для обох серій, при цьому найбільше значення константи швидкості відповідає зразку 2.1, осадженому при рН 10,0 та тривалості старіння 3 доби, що вказує на його найбільшу активність у досліджуваній реакції. При порівнянні середніх значень констант для шпінелей, осаджених NH_4OH (рис. 7, б), результати також виявили подібні закономірності: найбільші значення константи швидкості процесу розкладання відповідають зразкам 3.2 та 4.2, осадженим при рН 10,0 та 9,0, відповідно, і за тривалості старіння протягом 6 діб.

ВИСНОВКИ

В роботі представлені результати досліджень з синтезу Ni-, Co-шпінелей і виявлення безперечного впливу умов синтезу на структурні властивості отримуваних шпінелей. Доведено їх залежність не тільки від рН синтезу, а й від тривалості старіння. Визначено, що всі синтезовані Ni-, Co-шпінелі, отримані методом співосадження нітратів, мають часточки нанодисперсного розміру та розвинену площу поверхні, що є необхідною умовою при створенні на їх основі нових електродних матеріалів та електрокаталізаторів паливних елементів.

Встановлено, що при використанні осаджувача натрія (I) гідроксиду в методі співосадження нітратів Ni (II) і Co (II) отримуються нанодисперсні порошки з розміром кристалітів в діапазоні від 12 до 14 нм. При осадженні розчином амонію

гідроксиду (в аналогічному методі отримання) також формуються нанодисперсні часточки, проте з більшим розміром кристалітів: від 74 до 105 нм.

При дослідженні електрокаталітичної активності синтезованих зразків встановлено, що для першої та другої серії шпінелей, синтезованих за рН 12,5 та 10,0 відповідно і осаджених натрієм (I) гідроксидом, каталітична активність є приблизно однаковою. За час експерименту ступінь розкладання пероксиду водню для всіх нікол-кобальтових шпінелей, осаджених натрієм (I) гідроксидом, складає 40%. При проведенні аналогічних досліджень для третьої та четвертої серій зразків, осаджених розчином амонію гідроксиду, помітним є вплив рН синтезу: шпінелі, отримані за рН 9,0, є активнішими і повністю розкладають пероксид водню за 45 с експерименту. Це вказує на те, що при наближенні рН до нейтрального активність Ni-, Со-шпінелей збільшується. Важливим також є вплив тривалості старіння шпінелей на їх активність в реакції розкладання пероксиду водню: виявлено, що при збільшенні тривалості старіння від 3 до 7 діб активність Ni-, Со-шпінелей зменшується і це пояснюється рекристалізацією осаду, внаслідок чого кількість активних центрів на поверхні зразків зменшується.

Підсумовуючи всі експериментальні дані необхідно зазначити, що нікол-кобальтові шпінелі, синтезовані з використанням NH_4OH , мають більший розмір кристалітів, більш розвинену площу поверхні, і виявляють значно вищу електрокаталітичну активність в процесі розкладання H_2O_2 , у порівнянні зі зразками, осадженими NaOH , причому серед всіх дванадцяти зразків найбільшу каталітичну активність виявив зразок 4.1, осаджений NH_4OH за рН 9,0 з тривалістю старіння 3 доби. Значно нижча каталітична активність зразків, осаджених NaOH , на нашу думку, пояснюється інгібуючою дією натрію, який формується в результаті термічної обробки напівпродукту, що містить NaOH у слідових кількостях.

ЛІТЕРАТУРА

1. Федорченко И. М. Энциклопедия неорганических материалов. – К., 1977. – С. 750-753.
2. Fu-Liang Z., Jing-Xin Z., Yong-Liang C., Hai-Bao L., Xing-Bin Y. Magnetic and electrochemical properties of NiCo_2O_4 microbelts fabricated by electrospinning // Acta Phys. – Chim. Sin. – 2012. – Vol. 28, No 12 – P. 2874-2878. <http://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB201209063>
3. Amirthavalli R., Radha G., Nataraj D. Morphology controlled hexagonal nanoflakes of spinel NiCo_2O_4 using ethylene glycol // Sri Vasavi College, Erode. – 2014. – P. 131-134
4. Anandha Babu G., Ravi G., Hayakawa Y. Surfactant assisted growth and optical studies of NiCo_2O_4 nanostructures through microwave heating method // Intern. J. Scien. Engineer. Appl. – 2013. – P. 17-20. <http://dx.doi.org/10.7753/IJSEANCRTAM01.1005>
5. Jadhav H.S., Kalubarme R.S., Park Choong-Nyeon, Park Chan-Jin Facile and cost effective synthesis of mesoporous spinel NiCo_2O_4 as an anode for high lithium storage capacity // The Royal Soc. Chem. – 2014. – Vol. 6, No 17 – P. 150-155. <http://dx.doi.org/10.1039/c4nr02183e>
6. Yin-Yi G., Dian-Xue C., Gui-Ling W., Cui-Lei Y. Catalytic Behavior of NiCo_2O_4 for H_2O_2 Electroreduction in Alkaline Medium // Acta Phys. Chim. Sin. – 2010. – Vol. 26, No 1. – P. 29-33. <http://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB20100102>
7. Su Y., Xu Q., Chen G., Cheng H., Li N., Liu Z. One dimensionally spinel NiCo_2O_4 nanowire arrays: facile synthesis, water oxidation, and magnetic properties // Electroch. Acta. – 2015. – Vol. 174. – P. 1216–1224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.092>
8. Li J., Xiong S., Liu Y., Ju Z., Qian Y. High Electrochemical Performance of Monodisperse NiCo_2O_4 Mesoporous Microspheres as an Anode Material for Li-Ion Batteries // American Chem. Soc. Publ. – 2013. – Vol. 5, No 3. – P. 981-988. <http://dx.doi.org/10.1021/am3026294>
9. Hussain M., Ibutopo Z., Abbasi M.A., Liu X., Nur O., Willander M. Synthesis of Three Dimensional Nickel Cobalt Oxide Nanoneedles on Nickel Foam, Their Characterization and Glucose Sensing Application // Sensors. – 2014. – Vol. 14, No 3. – P. 5416-5424. <http://dx.doi.org/10.3390/s140305415>

Стаття надійшла до редакції 28.05.2016

Е. А. Федорук, І. Н. Іваненко, І. М. Астрелін, А. П. Бурмак

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», химико-технологический факультет, кафедра технологии неорганических веществ и общей неорганической технологии, проспект Победы 37, г. Киев, 03056, Украина, e-mail: ekaterinafedoruk@ukr.net

**ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ, ОСНОВАННЫЕ
НА Ni-, Co-ШПИНЕЛЯХ**

Исследованы структурно-адсорбционные и электрокаталитические свойства никель-кобальтовых шпинелей, синтезированных методом соосаждения $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при разных условиях: рН, вид осадителя (NaOH , NH_4OH), продолжительность старения образцов шпинелей. Впервые установлено функциональное влияние условий синтеза на структурно-адсорбционные и электрокаталитические свойства полученных образцов шпинелей.

Ключевые слова: Ni-, Co-шпинели, метод соосаждения, электрокатализатор, удельная площадь поверхности, кинетика каталитического разложения.

К. А. Fedoruk, I. N. Ivanenko, I. M. Astrelin, A. P. Burmak

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Faculty of Chemical Technology, Department of Technology of Inorganic Substances and General Chemical Technology, 37 Peremogi Avenue, Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: ekaterinafedoruk@ukr.net

ELECTROCATALYSTS BASED ON Ni-, Co-SPINELS

The synthesis of Ni-, Co-spinels was performed using coprecipitation method with precursors Ni and Co nitrates under different conditions: using precipitators NaOH and NH_4OH , at different pH values and different aging durations.

Structural, adsorption and catalytic properties by of Ni-, Co-spinels were determined by X-ray diffraction, desiccator method of adsorption of benzene vapor and in redox reaction of hydrogen peroxide decomposition. The size of the crystallites of obtained spinels was calculated from X-ray diffraction patterns and all of the samples were nano-dispersed with developed surface area from 92 to 320 m^2/g . Electrocatalytic investigations have shown that the most active spinels were obtained by precipitation with NH_4OH at pH 9,0. The highest catalytic activity from all of the twelve spinels samples in hydrogen peroxide decomposition reaction had Ni-, Co-spinel, precipitated by NH_4OH at pH 9,0 and aged for 3 days which shown 100% decomposition degree of H_2O_2 after 45 seconds of contact.

According to the results, the conditions of synthesis of Ni-, Co-spinels highly effect on their catalytic activity. Significantly lower catalytic activity of samples precipitated by NaOH, in our opinion, explained by the inhibitory effect of sodium, which is formed by the heat treatment of samples containing NaOH in trace amounts. Established that with decreasing pH values to neutral the activity of Ni-, Co-spinels increases and with increasing duration of aging of samples their catalytic activity is reduced due to the recrystallization process sediment, resulting in the number of active sites on the surface of Ni-, Co-spinels decreases.

Key words: Ni-, Co-spinels, coprecipitation method, electrocatalyst, specific surface area, kinetics of catalytic decomposition.

REFERENCES

1. Fedorchenko I.M. *Encyclopedia of Inorganic Materials*. Kyiv, 1977, pp. 750-753.
2. Fu-Liang Z., Jing-Xin Z., Yong-Liang C., Hai-Bao L., Xing-Bin Y. *Magnetic and electrochemical properties of NiCo₂O₄ microbelts fabricated by electrospinning* Acta Phys. – Chim. Sin., 2012, vol. 28, no 12, pp. 2874-2878. <http://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB201209063>
3. Amirthavalli R., Radha G., Nataraj D. *Morphology controlled hexagonal nanoflakes of spinel NiCo₂O₄ using ethylene glycol* Sri Vasavi College, Erode, 2014, pp. 131-134
4. Anandha Babu G., Ravi G., Hayakawa Y. *Surfactant assisted growth and optical studies of NiCo₂O₄ nanostructures through microwave heating method* Intern. J. Scien. Engineer. Appl., 2013, pp. 17-20. <http://dx.doi.org/10.7753/IJSEANCRtam01.1005>
5. Jadhav H.S., Kalubarme R.S., Park Choong-Nyeon, Park Chan-Jin *Facile and cost effective synthesis of mesoporous spinel NiCo₂O₄ as an anode for high lithium storage capacity* The Royal Soc. Chem, 2014, vol. 6, no 17, pp. 150-155. <http://dx.doi.org/10.1039/c4nr02183e>
6. Yin-Yi G., Dian-Xue C., Gui-Ling W., Cui-Lei Y. *Catalytic Behavior of NiCo₂O₄ for H₂O₂ Electroreduction in Alkaline Medium* Acta Phys. Chim. Sin., 2010, vol. 26, no 1, pp. 29-33. <http://dx.doi.org/10.3866/PKU.WHXB20100102>
7. Su Y., Xu Q., Chen G., Cheng H., Li N., Liu Z. *One dimensionally spinel NiCo₂O₄ nanowire arrays: facile synthesis, water oxidation, and magnetic properties* Electroch. Acta, 2015, vol. 174, pp. 1216-1224. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.092>
8. Li J., Xiong S., Liu Y., Ju Z., Qian Y. *High Electrochemical Performance of Monodisperse NiCo₂O₄ Mesoporous Microspheres as an Anode Material for Li-Ion Batteries* American Chem. Soc. Publ., 2013, vol. 5, no 3, pp. 981-988. <http://dx.doi.org/10.1021/am3026294>
9. Hussain M., Ibupoto Z., Abbasi M.A., Liu X., Nur O., Willander M. *Synthesis of Three Dimensional Nickel Cobalt Oxide Nanoneedles on Nickel Foam, Their Characterization and Glucose Sensing Application* Sensors, 2014, vol. 14, no 3, pp. 5416-5424. <http://dx.doi.org/10.3390/s140305415>