

06

Исследование методом импедансной спектроскопии полимерного композита с углеродными нанотрубками в контакте с электролитом

© И.А. Маркевич,¹ Н.А. Дрокин,² Г.Е. Селютин¹

¹ Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“ Институт химии и химической технологии,

660036 Красноярск, Россия

² Федеральный исследовательский центр „Красноярский научный центр СО РАН“ Институт физики им. Л.В. Киренского, 660036 Красноярск, Россия

e-mail: 4ubekram@mail.ru

Поступило в Редакцию 7 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 7 февраля 2019 г.

Принято к публикации 12 марта 2019 г.

Представлены результаты измерений частотной зависимости электрического импеданса композита на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного углеродными нанотрубками, находящегося в контакте с электролитом. Проанализировано поведение активной и реактивной составляющих импеданса, диэлектрической проницаемости и проводимости в диапазоне частот от 0.1 Hz до 120 MHz. Предложена эквивалентная электрическая схема, моделирующая дисперсию импеданса полимерного композита в контакте с электролитом. Показано, что на границе между полимерным композитом и слоем электролита возникает двойной электрический слой, электрофизические характеристики которого были определены.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, нанотрубки, электролит.

DOI: 10.21883/JTF.2019.09.48066.42-19

Введение

Полимерный композит на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного многостенными углеродными нанотрубками (СВМПЭ-МУНТ), в первую очередь рассматривается как легкий, прочный, износостойкий материал, обладающий электронной проводимостью. Перспективы использования этого композита в различных областях науки и техники стимулируют проведение исследований, направленных в первую очередь на изучение его структурных, механических и электрофизических свойств. Однако, учитывая высокую стойкость СВМПЭ к агрессивным средам, возникает интерес к исследованиям процессов поляризации и переноса электрических зарядов в области интерфейса композита с электролитами. Определение закономерностей данных процессов и их понимание может существенно расширить область технического применения этого композита, как в области электротехники, так и электрохимии.

Основная специфика СВМПЭ-МУНТ состоит в существовании перколяционного механизма проводимости, согласно которому перенос зарядов в объеме композита происходит по проводящим цепочкам контактирующих между собой нанотрубок [1]. Величина проводимости в первую очередь зависит от объемной доли электропроводящего наполнителя, однако немаловажным фактором является характер распределения нанотрубок в диэлектрической матрице. Взаимное расположение нанотрубок определяет не только величину сквозной проводимости композита, но и механизмы электрической поляризации объема материала. Углеродные нанотрубки, обладая

большой поверхностной энергией и запутанной в пространстве структурой, склонны к самопроизвольному формированию агрегатов, из которых в объеме и на поверхности полимера могут образоваться случайные проводящие кластеры размером от десятков до сотен микрон [2]. Эти кластеры могут взаимно поляризоваться в электрическом поле и существенно влиять на электрические и диэлектрические свойства получаемого материала.

При введении между поверхностью полимера и одним из электродов тонкого слоя электролита может возникнуть целая совокупность электрохимических явлений из-за образования двойного электрического слоя у поверхности электродов, процессов диффузии, адсорбции ионов и др. [3]. Процессы поляризации и транспорт носителей зарядов в области интерфейса полимерного композита, модифицированного МУНТ, с ионными электролитами еще не изучались. В настоящей работе методом измерения электрического импеданса в широком диапазоне частот проводится исследование процессов движения и локализации электрических зарядов в области интерфейса нанокompозита СВМПЭ-МУНТ с электролитом.

Образцы и методика измерений

Существуют различные способы получения полимерных композитов, но наиболее универсальным из них является метод смешивания исходных компонент в растворе. За счет гибкой регулировки температурных

режимов, этот метод позволяет получать как проводящие, так и диэлектрические композиты. Композиты на основе СВМПЭ, содержащие 1 wt.% МУНТ, получали по следующей методике [4]. Порошок МУНТ в ксилоле обрабатывали ультразвуком интенсивностью 100 W/cm^2 в течение 30 min до формирования однородной суспензии. В приготовленную суспензию МУНТ при температуре в пределах от 90 до 130°C засыпали порошок СВМПЭ и производилось дальнейшее перемешивание составляющих компонентов гомогенизатором MPW-309 при скорости вращения 1000 min^{-1} в течение 10 min до визуального однородного состояния. Температура является определяющей в формировании характера распределения МУНТ в матрице СВМПЭ. При температуре суспензии 90°C нанотрубки сцепляются с размягченными гранулами полимера, но только на их поверхности. В результате в объеме полимера возникает мозаичная структура контактирующих между собой нанотрубок. Как было показано в [5], такая структура способствует образованию большого числа контактов между нанотрубками и это приводит к повышенной удельной проводимости $\sigma \sim 10^{-1} - 10^{-3} \text{ Sm} \cdot \text{m}^{-1}$. При температуре суспензии 110°C частицы СВМПЭ частично разбухают и нанотрубки начинают проникать в гранулы СВМПЭ. Проводимость таких образцов становится меньше из-за их частичной изоляции слоем полимера $\sigma \sim 10^{-4} - 10^{-6} \text{ Sm} \cdot \text{m}^{-1}$. При температуре суспензии 130°C частицы СВМПЭ сильно разбухают и нанотрубки в большем количестве проникают в структуру полимера, существенно уменьшая проводимость. После фильтрации и сушки приготовленных смесей получали порошки композитов, из которых горячим прессованием при 6 МПа и 160°C изготавливали образцы для проведения измерений в виде дисков диаметром 16 mm и толщиной $\sim 1 \text{ mm}$.

Для анализа частотного спектра импеданса композита СВМПЭ-МУНТ в контакте с электролитом был выбран материал со статической проводимостью $\sigma = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ Sm} \cdot \text{m}^{-1}$, полученный при температуре перемешивания исходных компонентов 110°C .

Электрофизические свойства композитов определялись методом измерения электрического импеданса в диапазоне частот от 0.1 Hz до 120 MHz. Сущность метода импедансной спектроскопии состоит в измерении переменного электрического тока, проходящего через исследуемые материалы, и определении дисперсии полного комплексного сопротивления (модуля импеданса $|Z|$) и фазы φ . Затем вычисляются действительная $Z'(f) = |Z| \cos \varphi$ и мнимая $Z''(f) = |Z| \sin \varphi$ компоненты импеданса. Основной задачей импедансных измерений является поиск эквивалентной электрической схемы переменного тока, импеданс которой адекватно моделирует экспериментально полученные импедансные спектры исследуемого материала. Отдельные элементы этой схемы или их совокупность затем можно сопоставить с физическими особенностями проводимости и поляри-

зации как самого образца композита, так и интерфейса поверхности композита с электролитом.

Для проведения измерений импеданса $|Z|$ и фазы φ к торцевым поверхностям образцов композитов прижимались тонкие электроды из индия, которые имели пренебрежимо малое переходное сопротивление. Измерительная ячейка с образцом подключалась к измерителю импеданса *Elins Z-1500 J*, работающему в области низких частот $0.01 \leq f \leq 1 \text{ MHz}$, а затем к портам анализатора спектра E5061B, позволяющего измерять импеданс до частот $f \sim 120 \text{ MHz}$. Вначале на электронный носитель производилась запись частотной зависимости модуля импеданса и фазы, исходных образцов композита, к противоположным торцам которых прижимались индиевые электроды. На следующем этапе проводилась аналогичная запись модуля импеданса и фазы, когда между одним из электродов и торцевой поверхностью образца вкладывалась конденсаторная бумага, пропитанная электролитом. В качестве электролита использовался 25% водный раствор NaCl. Проводились также пробные записи спектров импеданса с добавлением в солевой электролит борной кислоты и испытывались электролиты более сложного состава. Все полученные спектры импеданса были почти идентичны и представлены ниже.

Электрофизические характеристики композита

В настоящей работе исследовали образец композита СВМПЭ-МУНТ, полученный при температуре перемешивания исходных компонентов $t = 110^\circ\text{C}$ и обладающий статической проводимостью $\sigma = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ Sm} \cdot \text{m}^{-1}$. Частотная зависимость импеданса этого образца с индиевыми контактами измерялась в диапазоне частот от 100 Hz до 120 MHz, так как при более низких частотах фазовый угол приближается к нулю и расчет диэлектри-

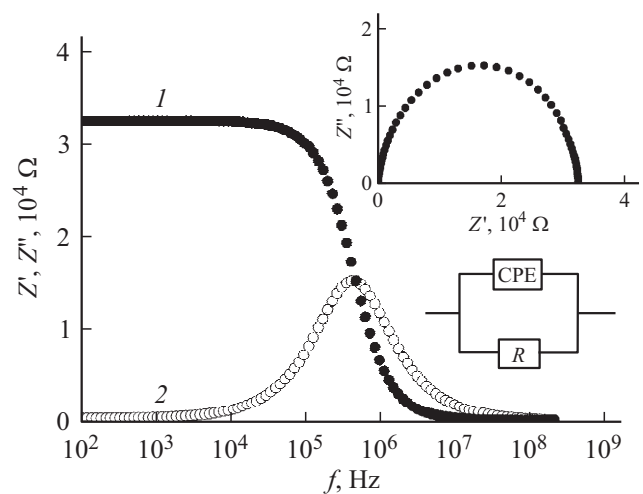


Рис. 1. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) компонент импеданса композита СВМПЭ-МУНТ. На вставке — годограф импеданса.

ческих характеристик образца становится некорректным. Полученные спектры действительной (1) и мнимой (2) компонент импеданса образца приведены на рис. 1.

Как видно на рис. 1, начальные значения действительной компоненты импеданса $Z'(f) = 3.2 \cdot 10^4 \Omega$ (1) практически не зависят от частоты, но по мере возрастания частоты импеданс уменьшается до значения $Z = 19 \Omega$. На частоте $f = 500 \text{ kHz}$ на мнимой компоненте импеданса (2) отчетливо выявляется релаксационный максимум. На этом же рисунке на вставке приведен годограф импеданса, построенный в координатах Найквиста $Z''(f)$ от $Z'(f)$. Каждой точке годографа соответствует определенная частота, отсчет которой начинается с правой стороны годографа. Построение годографа импеданса способствует поиску подходящей эквивалентной схемы, импеданс которой должен аппроксимировать экспериментально измеренный импедансный спектр образца во всем диапазоне частот. Как видно, данный годограф имеет вид симметричной полуокружности, центр которой находится вблизи оси $Z'(f)$. Такой вид годографа обычно реализуется в относительно однородных материалах, которые можно характеризовать постоянным сопротивлением R , емкостью C и временем релаксации $\tau = RC$. Однако для более точной аппроксимации годографа и частотных зависимостей $Z'(f)$ и $Z''(f)$ в эквивалентной электрической схеме, показанной на рис. 1, вместо конденсатора предпочтительнее использовать специальный искусственный частотно-зависимый элемент, обозначенный как CPE (Constant Phase Element). Этот специфический элемент учитывает неоднородное распределение емкости и сопротивления по объему материала, имеет как действительную, так и мнимую составляющие импеданса и задается формулой [6]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^\alpha} = \frac{1}{A\omega^\alpha} \left(\cos \alpha \frac{\pi}{2} - j \sin \alpha \frac{\pi}{2} \right), \quad (1)$$

где A — коэффициент пропорциональности, j — мнимая единица, $0 < \alpha < 1$ — показатель степени, который формально характеризует неоднородную структуру тестируемого материала. Численный расчет номиналов данной эквивалентной схемы проводился с использованием специальной программы EIS Spectrum Analyser. Найденные значения коэффициента $A = 2.7 \cdot 10^{-11}$ и показателя степени $\alpha = 0.94$ позволяют считать, что данный элемент CPE можно сопоставить с частотно-зависимой емкостью определяемой коэффициентом A и показателем степени α . Фактически эта емкость формируется за счет накопления и релаксации зарядов за полупериод электрического поля на границах проводящих конгломератов, разделенных слоем полимера. Такое скопление зарядов частично экранирует внешнее электрическое поле, что проявляется в эксперименте как кажущееся низкочастотное возрастание емкости и диэлектрической проницаемости по механизму Максвелла–Вагнера. Компоненты комплексной диэлектрической проницаемости (ДП) и удельной проводимости вычисляются по следу-

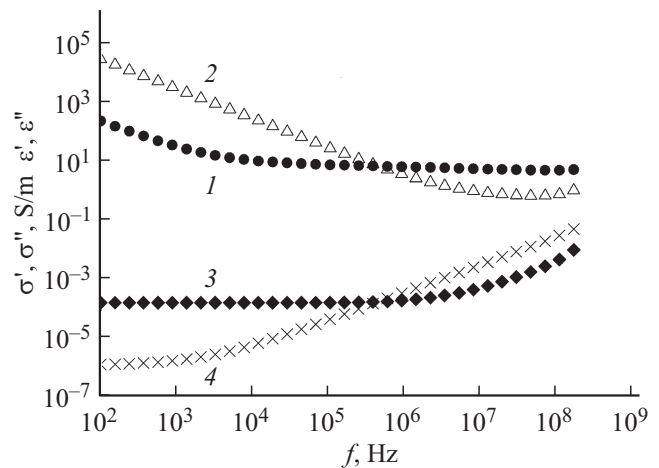


Рис. 2. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) компонент ДП и проводимости (3), (4) композита СВМПЭ-МУНТ с металлическими электродами.

ющим формулам [7]:

$$\begin{aligned} \epsilon'_{eff} &= \frac{-Z''}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)}, \\ \epsilon''_{eff} &= \frac{Z'}{\omega C_0(Z'^2 + Z''^2)}, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\sigma' = Y' \cdot \frac{d}{S}, \quad \sigma'' = Y'' \cdot \frac{d}{S}. \quad (3)$$

Здесь ω — круговая частота, C_0 , d , S — геометрическая емкость, толщина и площадь пластин измерительной ячейки, Y' и Y'' — действительная и мнимая компоненты адмиттанса. Для данного образца частотные зависимости действительной ϵ' и мнимой ϵ'' компоненты диэлектрической проницаемости и удельной проводимости σ' и σ'' , вычисленные из уравнений (2), (3), приведены на рис. 2.

На частоте $f = 100 \text{ Hz}$ действительная компонента ДП (1) достигает величины $\epsilon' \approx 200$ и с ростом частоты уменьшается до значения $\epsilon' = 4.6$. Мнимая компонента ДП (2) на частоте 100 Hz достигает огромных значений $\epsilon'' = 2 \cdot 10^4$ и монотонно уменьшается с ростом частоты до $\epsilon'' = 0.7-0.9$. Возрастание действительной компоненты ДП в области низких частот типично для такого типа структурированных композитов, так как на границах между проводящими и изолирующими областями в объеме композита происходит накопление электрических зарядов. Эти заряды частично экранируют внешнее электрическое поле и приводят к кажущемуся возрастанию ДП. С увеличением частоты электрического поля накопление зарядов уменьшается, и диэлектрическая проницаемость приближается к стационарному значению. Возрастание мнимой компоненты ДП (2) в области низких частот определяется величиной активной компоненты проводимости $\epsilon''(f) = \sigma'(f)/(2\pi f \cdot \epsilon_0)$ [8], где ϵ_0 — электри-

ческая постоянная. Частотные зависимости действительной и мнимой компонент проводимости приведены на рис. 2 (3, 4). Как видно, до частоты $f \approx 1$ МГц величина проводимости $\sigma'(f) = 1.4 \cdot 10^{-4} \text{ Sm} \cdot \text{m}^{-1}$ практически не зависит от частоты, однако с дальнейшим ростом частоты проводимость монотонно увеличивается. Обычно высокочастотное возрастание проводимости объясняется существованием прыжкового механизма переноса зарядов [9,10], или интерпретируется в рамках появления высокочастотной релаксационной проводимости из-за запаздывания смещения зарядов в электрическом поле в пределах отдельных кластеров [11]. В данном случае возрастание проводимости может быть аппроксимировано степенной зависимостью от частоты согласно эмпирическому соотношению $\sigma'(\omega) = \sigma'_0 + K \cdot \omega^s$ с коэффициентом $K = 2 \cdot 10^{-11}$ и показателем степени $s = 0.92$.

Электрофизические характеристики композита в контакте с электролитом

При подаче переменного электрического напряжения на измерительную ячейку, имеющую прослойку электролита между металлическим электродом и поверхностью композита, электрический импеданс будет во многом определяться процессами поляризации и обмена зарядами между ионами электролита и электронами нанотрубок. Так как на поверхности полимера нанотрубки распределены неравномерно, то фактически границу раздела композита с электролитом можно рассматривать как фрактальную совокупность контактов электролита с нанотрубками. Если на этих контактах будет формироваться двойной электрический слой, то он, вероятно, должен быть сильно неоднороден, также как и примыкающая к этому слою диффузионная область. На рис. 3 приведены результаты измерений частотной зависимости действительной и мнимой компонент импеданса образца композита, находящегося в контакте с электролитом в диапазоне частот от 0.1 Hz до 120 MHz.

Как видно на рис. 3, в области низких частот действительная компонента импеданса (1) сильно возрастает, а релаксационный максимум мнимой компоненты импеданса (2) смещается к частоте $f \sim 1$ Hz. Существенно изменился и вид годографа импеданса, приведенный на этом же рисунке на вставке. В начале координат годографа можно различить небольшую дугу полуокружности, которую формируют высокочастотные $f \geq 1 \cdot 10^5$ Hz компоненты импеданса $Z'(f)$ и $Z''(f)$. Эта дуга в основном отражает объемные характеристики полимерного композита. Большая дуга полуокружности в области более низких частот возникает из-за совокупности явлений, возникающих в области интерфейса композита с электролитом. Для их идентификации на этом же рисунке приведена электрическая схема, импеданс которой хорошо аппроксимирует экспериментальные спектры и годограф импеданса, приведенные на рис. 3.

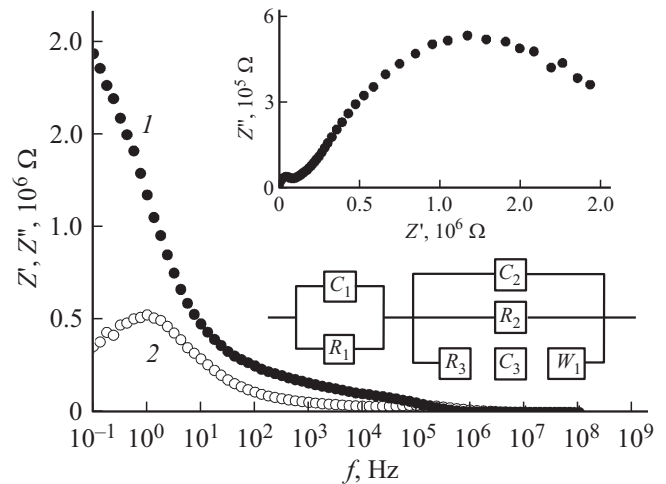


Рис. 3. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) компонент импеданса композита СВМПЭ-МУНТ в контакте с электролитом.

Эквивалентная схема состоит из двух последовательно включенных звеньев, одно из которых содержит параллельно соединенные емкость C_1 и сопротивление R_1 . Это звено предназначено для аппроксимации малой дуги полуокружности. Второе звено схемы моделирует область интерфейса электролита с поверхностью образца. Эта часть схемы содержит емкость двойного электрического слоя C_2 , которая возникает в электрическом поле на границе раздела полимера с электролитом. Как правило, кинетика образования и перезарядки этого двойного слоя контролируется процессом диффузии ионов, которая выравнивает их концентрацию в объеме электролита. Для моделирования этого процесса в эквивалентную схему введен специфический элемент Варбурга (W) [12]. На рис. 3 этот элемент находится в нижней цепи эквивалентной схемы с последовательно включенным конденсатором C_3 и сопротивлением R_3 . Эти два элемента учитывают дополнительную емкость и сопротивление адсорбированных на поверхности полимера ионов, и они повышают точность аппроксимации экспериментальных данных. Частотная зависимость действительной и мнимой компонент элемента Варбурга вычисляется из следующих соотношений:

$$\text{Re}Z_W(\omega) = \frac{W_A}{\omega^{0.5}}, \quad \text{Im}Z_W(\omega) = \frac{W_A}{\omega^{0.5}}, \quad (4)$$

где W_A — коэффициент Варбурга ($\Omega \cdot \text{s}^{-0.5}$). Такое поведение реальной и мнимой компонент импеданса происходит в связи с тем, что формирующийся при понижении частоты однородный двойной электрический слой все сильнее блокирует перенос зарядов во внешнюю электрическую цепь, вызывая их накопление вблизи металлического электрода. Это и приводит к пропорциональному возрастанию как действительной, так и мнимой компонент импеданса, поэтому прямолинейный

Номиналы элементов эквивалентной схемы (рис. 3)

Элемент	Номинал
R_1	75690Ω
C_1	$1.37 \cdot 10^{-11} \text{ F}$
C_2	$2.80 \cdot 10^{-10} \text{ F}$
R_2	$2.0 \cdot 10^6 \Omega$
R_3	56700Ω
C_3	$3.20 \cdot 10^{-7} \text{ F}$
W_A	$3.1 \cdot 10^6 \Omega \text{ s}^{-0.5}$

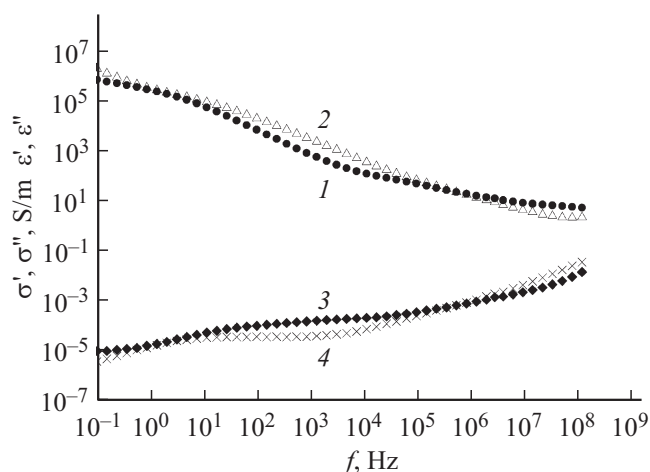


Рис. 4. Частотные зависимости действительной (1) и мнимой (2) компонент ДП и проводимости (3), (4) композита СВМПЭ-МУНТ в контакте с электролитом.

луч годографа располагается под углом 45° к осям координат. Однако, как видно на рис. 3, формирующийся вначале прямолинейный участок годографа с уменьшением частоты изгибается и это происходит в основном из-за прекращения роста реактивной (емкостной) компоненты импеданса. Вероятно, такое поведение годографа импеданса возникает из-за структурной неоднородности распределения нанотрубок по поверхности образца, которая нарушает целостность двойного электрического слоя и способствует передаче электрических зарядов от ионов электролита во внешнюю электрическую цепь. В связи с этим для аппроксимации изогнутого луча годографа в эквивалентную схему, приведенную на рис. 3, введено шунтирующее сопротивление R_2 , которое моделирует утечку тока через двойной электрический слой. Это позволяет с хорошей точностью аппроксимировать годограф импеданса данной эквивалентной схемой. Полученные номиналы элементов эквивалентной схемы приведены в таблице.

На рис.4 приведены вычисленные из соотношений (2), (3) частотные зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости и проводимости для структуры СВМПЭ-МУНТ в контакте с электролитом.

Как видно, слой электролита практически не изменил частотную зависимость мнимой компоненты ДП $\varepsilon''(f)$, рис. 4 (2), однако действительная (1) компонента $\varepsilon'(f)$ в области низких частот увеличилась почти на два порядка. Это косвенно подтверждает факт образования двойного электрического слоя. Об этом говорит и поведение мнимой (реактивной) компоненты проводимости $\sigma''(f)$ (4), которая также возросла на низких частотах пропорционально увеличению величины $\varepsilon'(f)$. Действительная компонента (3) проводимости $\sigma'(f)$, характеризующая протекание сквозного электрического тока через электролит и композит, почти не изменилась. Это и дает основание ввести в эквивалентную электрическую схему, приведенную на рис. 3, шунтирующее сопротивление R_2 .

Формально неоднородную структуру поверхности композита и двойного электрического слоя можно моделировать и специальным электрофизическим элементом постоянной фазы (СРЕ), импеданс которого рассчитывается с использованием дробного показателя степени частоты электрического поля [13]. Этот элемент формально характеризует степень фрактальности электрических свойств поверхности образца и двойного электрического слоя, что весьма важно при сопоставлении экспериментальных результатов, получаемых для различных образцов композита. Однако при попытках использования этого элемента в эквивалентной электрической схеме он в большей степени сопоставляется не с распределенной емкостью двойного электрического слоя, а с распределенной индуктивностью у поверхности полимера. Это можно объяснить тем, что при хаотическом распределении электрического потенциала по поверхности композита в области двойного электрического слоя могут возникать неоднородные пространственные области с взаимным перетеканием зарядов. Возможности существования неоднородного двойного электрического слоя обсуждались в работе [14] при наличии в электролите совокупности ионов с различными зарядами.

Заключение

Концепция возникновения двойного электрического слоя между проводящим композитом и электролитом является универсальной, и она использовалась в работе для интерпретации экспериментально измеренных спектров импеданса композита СВМПЭ-МУНТ в контакте с электролитом. Показано, что эквивалентная электрическая схема данной структуры состоит из двух последовательно соединенных звеньев. Первое звено описывает процессы поляризации и проводимость в полимерном композите, а второе — процессы, происходящие в двойном электрическом слое и диффузионной области. Показано, что неоднородная в электрическом плане структура поверхности полимерного композита приводит к неоднородности двойного электрического слоя и это сопровождается появлением сквозного элек-

трического тока и искривлением прямолинейного луча годографа в области низких частот.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Кенни Х.М. // УФН. 2015. Т. 185. Вып. 3. С. 225–266.
DOI: 10.3367/UFNr.0185.201503a.0225
- [2] Ning Hu., Zen Masuda, Cheng Yan, Go Yamamoto, Hisao Fukunaga, Toshiyuki Hashida // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. P. 1–10.
DOI: 10.1088/0957-4484/19/21/215701
- [3] Бужун Н.Г., Укше А.Е. // Электрохимия. 2009. Т. 45. Вып. 1. С.13–27.
- [4] Маркевич И.А., Селютин Г.Е., Дрокин Н.А., Беляев Б.А. // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2018. Т. 11. Вып. 2. С. 190–197. [Markevich I.A., Selyutin G.E., Drokin N.A., Belyaev B.A. // J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2018. Vol. 11. N 2. P. 190–197.]
DOI: 10.17516/1999-494X-0022
- [5] Lisunova M.O., Matunya Ye.P., Lebovka N. I., Melezhyk A.V. // Eur. Polym. J. 2007. Vol. 43. P. 949–958.
DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.12.015
- [6] Barsukov E., Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy: Theory Experiment and Applications. Hoboken: Copyright by John Wiley & Sons, Inc., 2005. 595 p.
- [7] Pradhan D.K., Choudhatay R.N.P., Samantaray B.K. // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. Vol. 3. P. 597–608.
- [8] Фрёлух Г. Теория диэлектриков. М.: ИИЛ., 1960. 247 с.
- [9] Dyre J.C., Schoder T.B. // Rev. Mod. Phys. 2000. Vol. 72. N 3. P. 873–892.
- [10] Saha S., Sinha T.P. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 134103-1–34103-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.65.134103
- [11] Богатин А.С., Лисица И.В., Богатина С.А. // Письма в ЖТФ. 2002. Вып. 18. С. 61–66.
- [12] Графов Б.М., Укше Е. А. // Успехи химии. 1975. Т. XLIV. Вып. 11. С. 1979–1986.
- [13] Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Bueno P., Longo E., Bulhões L.O.S. // J. Electroanal. Chem. 1998. Vol. 452. P. 229–234.
- [14] Fedorov M.V., Kornyshev A.A. // Electrochimica. Acta. 2008. Vol. 53. N 23. P. 6835–6840.
DOI: 10.1016/j.electacta.2008.02.065