

УДК 541.546

ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ТВЕРДОФАЗНОЙ РЕДОКС-СИСТЕМЫ  
NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>

Н. Д. Кошель, В. А. Коток

*Украинский государственный химико-технологический университет, Украина, Днепрпетровск,  
пр.Гагарина, 8*

E-mail: kkknd@ua.fm

Поступила в редакцию 08.02.10 г.

Сопоставлены результаты математического моделирования диффузии протонов в кристаллической решётке NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> с данными экспериментов на тонких (100 мкм) пористых электродах. Предложен критерий оценки активности гидроксида никеля (III) — произведение коэффициента диффузии протона в кристаллической решётке NiOOH на квадрат удельной поверхности. Обнаружено существование механизма миграции протонов в кристаллической решётке под действием электрического поля.

*Ключевые слова:* гидроксид никеля, активность, математическая модель, миграция протонов, диффузия.

The results of protons diffusion mathematical modeling in the crystalline lattice of NiOOH/ Ni(OH)<sub>2</sub> are compared with data of experiments on thin (100 μm) porous electrodes. The criterion of nickel hydroxide activity is offered as product of proton diffusion coefficient in the crystalline lattice of NiOOH on the square of specific surface area. It was founded existence of protons migration mechanism in a crystalline lattice under action electric field.

*Key words:* nickel hydroxide, activity, mathematical model, migration of protons, diffusion.

## ВВЕДЕНИЕ

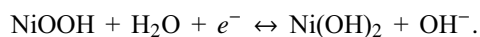
Для кинетической оценки электрохимических процессов на инертных электродах источников тока в растворах пользуются понятием активности как оценки потенциальной удельной мощности процессов. По физическому смыслу параметр, характеризующий активность электрода, обратно пропорционален поляризационному сопротивлению  $d\eta/di$ .

Активность инертных электродов связана с явлениями электрокатализа и её обычно оценивают плотностью тока обмена реакции  $i_0$ . Для электродов ХИТ с твердофазными реагентами также была бы важна кинетическая оценка как характеристика способности к быстрому разряду и заряду большими токами. Однако на таких электродах механизм процессов другой, а понятия плотности тока обмена и поляризационного сопротивления строго не определены. Эти параметры зависят от степени заряженности и многих других факторов, поэтому не могут рассматриваться как характерные константы системы и служить кинетической характеристикой электродного процесса.

Активность электрода с твердофазными реагентами определяется свойствами активного материала, участвующего в токообразующей реакции. Например, активность оксигидроксида никеля (III) NiOOH в первую очередь связана с коэффициентом диффузии  $D$  протонов в кристаллической решётке NiOOH. Однако величина  $D$  отражает только свойства материала на микроуровне структуры. Активность же электрода зависит также и от макрострук-

туры материала — формы и размера частиц порошка NiOOH или величины удельной поверхности порошка  $S$ . Поэтому было бы полезным определить единый удобный критерий, характеризующий кинетическую активность электрода NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>. Поскольку скорость электрохимической реакции на электроде определяется скоростью и механизмом переноса протонов [1], для оценки активности следует исходить из кинетических закономерностей диффузии протонов в частице активного вещества.

**Объект исследования и математическая модель.** Рассмотрим тонкий пористый электрод, изготовленный из частиц порошка NiOOH. Электрод имеет внутреннюю удельную поверхность  $S$  см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. На электроде протекает реакция разряда, в которой протон интеркалируется в кристаллическую решётку оксигидроксида никеля (III):



Если толщина электрода соизмерима с размером частиц, приближенно можно считать его внутреннюю поверхность работающей равномерно. Тогда упрощённую модель электрода с объёмом активного вещества 1 см<sup>3</sup> можно представить как один плоский кристалл толщиной  $\delta = 1/S$  и рабочей площадью  $S$  см<sup>2</sup>.

Подадим на электрод импульс повышенного тока разряда, превышающего его нормальное значение в несколько раз. Тогда диффузионный процесс проникнет только в тонкий поверхностный слой частиц, концентрация протонов на поверхности быстро достигнет максимума, и процесс через короткое

время  $\tau^*$  прекратится. Конец разряда фиксируется по моменту достижения предельной концентрации протонов на поверхности  $C_{\max}$ . Эту величину можно считать равной объёмной концентрации атомов никеля. Из данных по плотности NiOOH 3.85–4.15 г/см<sup>3</sup> можно оценить предельную концентрацию протонов в кристалле величиной  $C_{\max} \sim 0.045$  моль/см<sup>3</sup>. В гальваностатическом разряде в момент достижения концентрацией протонов уровня  $C_{\max}$  должен наблюдаться скачок потенциала.

В описанных условиях процесса толщина слоя  $\delta^*$ , в который проникают протоны за короткое время  $\tau^*$ , должна быть значительно меньше размера частиц. Тогда кинетика процесса будет определяться только величиной внутренней поверхности  $S$ . Перенос протонов в плоском кристалле можно описать одномерным уравнением нестационарной диффузии с эффективным коэффициентом диффузии протона  $D$

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial C}{\partial x} \right]. \quad (1)$$

Первое граничное условие на фронтальной поверхности плоского кристалла ( $x = 0$ ) описывает два процесса. Основной процесс — поток протонов в кристаллическую решётку, пропорциональный истинной плотности тока  $i_S$  на единицу внутренней поверхности, А/см<sup>2</sup>. Параллельно существует диффузионный поток протонов от поверхности в глубь пластинки. Суммарный поток можно записать так:

$$g = \frac{i_S}{F} - D \cdot \frac{dC}{dx}. \quad (2)$$

Противоположную поверхность модели удобно рассматривать как плоскость симметрии, разделяющую плоский кристалл на две одинаковые части толщиной  $\delta$ . Таким образом, величина  $\delta$  соответствует радиусу частиц порошка. Из условия симметрии вытекает второе граничное условие — отсутствие массовых потоков через границу:

$$dC/dx_{x=\delta} = 0. \quad (3)$$

**Алгоритм решения.** Решение уравнения нестационарной диффузии (1) получали численным интегрированием на пространственно-временной сетке с шагом  $dx$  по координате толщины  $\delta$  и с шагом по времени  $d\tau$ . Для этого уравнение (1) преобразуем в дивергентную форму [2]

$$\oint \left[ \left( D \frac{dC}{dx} \right) \cdot d\tau - C \cdot dx \right] = 0. \quad (4)$$

Из уравнения (4) можно получить уравнение в разностном виде

$$\left[ \left( D \frac{dC}{dx} \right)_4 - \left( D \frac{dC}{dx} \right)_2 \right] \cdot \Delta\tau - (C_3 - C_1) \cdot \Delta x = 0. \quad (5)$$

Индексы 2 и 4 относятся к сторонам единичного квадрата сетки  $\Delta x \times \Delta\tau$  по координате « $x$ ». Индексы 1 и 3 относятся к сторонам квадрата по координате « $\tau$ ». Для численного расчёта концентрационных функций  $C(x, \tau)$  из выражения (5) получаем рекуррентную формулу:

$$C_3 = C_1 + \frac{\Delta\tau}{\Delta x} \cdot \left[ \left( D \frac{dC}{dx} \right)_4 - \left( D \frac{dC}{dx} \right)_2 \right]. \quad (6)$$

Эта формула определяет переход от предыдущего временного слоя (индекс 1) к следующему (индекс 3):

Концентрация протонов в поверхностном слое толщиной  $\Delta x$  описывается уравнением баланса в следующей форме:

$$\frac{dC}{d\tau} = \frac{1}{\Delta x} \cdot \left[ \frac{i}{F} + D \frac{dC}{dx} \right]. \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует рекуррентное соотношение для перехода на один шаг по координате времени в граничном слое:

$$C_{\tau+\Delta\tau} = C_{\tau} + \frac{\Delta\tau}{\Delta x} \cdot \left[ \frac{i}{F} + D \cdot \frac{dC}{dx} \right]. \quad (8)$$

Решением задачи является функция  $C(x, \tau)$ . Она показывает изменяющийся во времени концентрационный профиль протонов  $C(x)$  в слое пластинки вблизи поверхности раздела фаз электрод–электролит.

В расчётах в качестве входного параметра процесса использовали объёмную плотность тока  $i_V$ , А/см<sup>3</sup>, по отношению к единице объёма активного вещества. Для интерпретации результатов экспериментов удобно использовать именно эту величину, так как её легко измерить и при этом не требуется знать величину истинной внутренней поверхности  $S$ .

Максимальную длительность импульса тока  $\tau_0$  в расчёте задавали как входной параметр. Во время действия импульса тока поверхностная концентрация протонов  $C$  возрастает и в момент  $\tau^* < \tau_0$  достигает предельного уровня  $C_{\max}$ . В этот момент процесс прерывается. Далее концентрационный профиль протонов  $C(x)$  изменяется только за счёт диффузии в глубь кристалла. На рис. 1 показаны рассчитанные на модели плоского кристалла типичные формы функции  $C(x)$  в различных условиях.

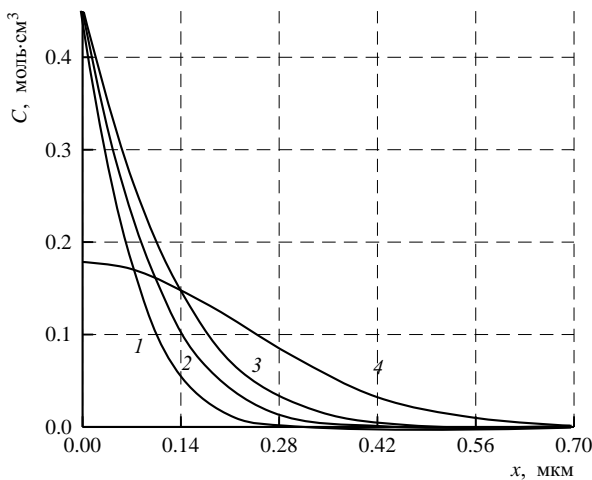


Рис. 1. Рассчитанные концентрационные профили протонов в кристалле в момент достижения предельной концентрации на поверхности (1–3) и через 5 минут после отключения тока (4).  $D$  : 1 –  $4 \cdot 10^{-13}$ , 2 –  $6 \cdot 10^{-13}$ , 3, 4 –  $8 \cdot 10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{c}$ ,  $\delta = 10$   $\mu\text{m}$ ,  $i = 0.2$   $\text{A}/\text{cm}^3$

Основным результатом решения диффузионной задачи является время  $\tau^*$  достижения максимальной концентрации протонов в поверхностном слое. Рассчитанная на модели величина  $\tau^*$  зависит от трёх факторов — задаваемой объёмной плотности тока  $i_V$  в импульсе и двух характеристик активного вещества — величины удельной внутренней поверхности  $S$  и коэффициента диффузии протонов  $D$  в кристаллической решётке. В результате компьютерного моделирования при произвольных сочетаниях всех трёх параметров была получена числовая функция  $\tau^* = f(i_V, D, S_0)$ . Оказалось, что при постоянной объёмной плотности тока наблюдается строго линейная зависимость между характерным параметром  $\tau^*$  и произведением  $DS^2$  (рис. 2).

Можно утверждать, что эта зависимость не случайна. Известные аналитические решения диффузионных задач  $C(x, \tau)$  имеют форму экспоненциальных функций [3]. В показателе степени экспонент входит безразмерное отношение  $k = \delta / \sqrt{D \cdot \tau}$  между длительностью процесса  $\tau$  и размером области проникновения диффузанта  $\delta$ . В нашем случае для плоской пластинки имеем  $\delta = 1/S$ , поэтому соотношение  $k = \delta / \sqrt{D \cdot \tau}$  преобразуется в линейную зависимость между временем и произведением  $DS^2$ :

$$\tau = k^2 D / \delta^2, \text{ или } \tau = k^2 \cdot (D \cdot S^2). \quad (9)$$

Строгая линейность рассчитанной зависимости между  $\tau^*$  и  $D \cdot S^2$  подтверждает, таким образом, хорошую точность результатов численного решения диффузионной задачи.

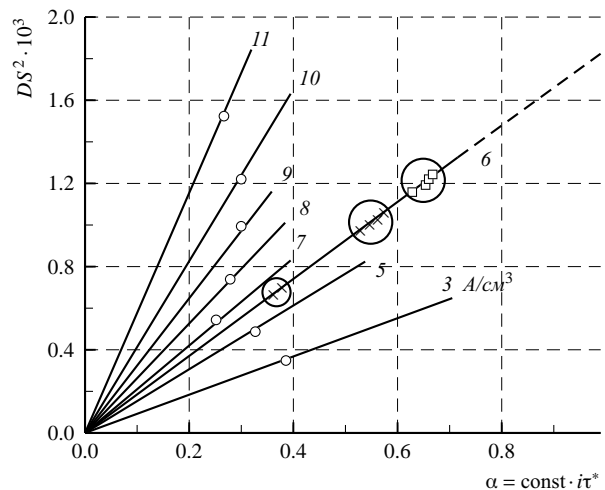


Рис. 2. Рассчитанные зависимости между произведением  $DS^2$  и степенью превращения  $\text{NiOOH}$   $\alpha$ . Числа на графиках — объёмная плотность тока. Крестиками на линии 6  $\text{A}/\text{cm}^3$  обозначены экспериментальные данные для электродов из гидроксида никеля, синтезированного в разных условиях

Анализ полученных данных показывает, что угол наклона (9) линий, показанных на рис. 2, зависит только от значения плотности тока. Поэтому обобщённые результаты моделирования можно более удобно представить в виде одной числовой аппроксимационной функции, например  $\tau^* / D \cdot S_0^2 = f(i_V)$  или  $\tau^* / i_V = f(D \cdot S_0^2)$ . Первая функция представлена в графическом виде на рис. 3 в полулогарифмических координатах. С её помощью по измеренному в эксперименте значению  $\tau^*$  легко находится произведение  $D_S = D \cdot S^2$ ,  $\text{c}^{-1}$ . Физический смысл обратной величины  $1/DS^2$  — время, за которое диффузионный фронт проходит расстояние  $\delta = 1/S$ .

Из рис. 3 видно, что ту же самую форму имеет и график  $\tau^* / D = f(i_S)$ , где параметром является истинная плотность тока на единицу внутренней поверхности  $i_S$ . Однако использовать такую форму на практике нельзя, так как для расчёта  $i_S$  требуется знать величину внутренней поверхности.

Произведение  $DS^2$  следует рассматривать как наиболее полную обобщённую количественную характеристику активности, или критерий активности материала. Значение  $DS^2$  зависит и от микроструктурных и от макроструктурных факторов. Определить экспериментально значение  $DS^2$  существенно проще, надёжнее и точнее, чем определять оба сомножителя в отдельности. К тому же для порошковых активных веществ величина  $S$  сильно зависит от способа ее измерения, т. е. типа процесса, несущего информацию. Отсюда следует большой разброс литературных данных по коэффициенту диффузии — от  $10^{-8}$  до  $10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{c}$  [4, 5] При определении же критерия  $DS^2$  описанным

здесь методом используется тот же самый электрохимический процесс, для которого и оценивают кинетические свойства активного материала.

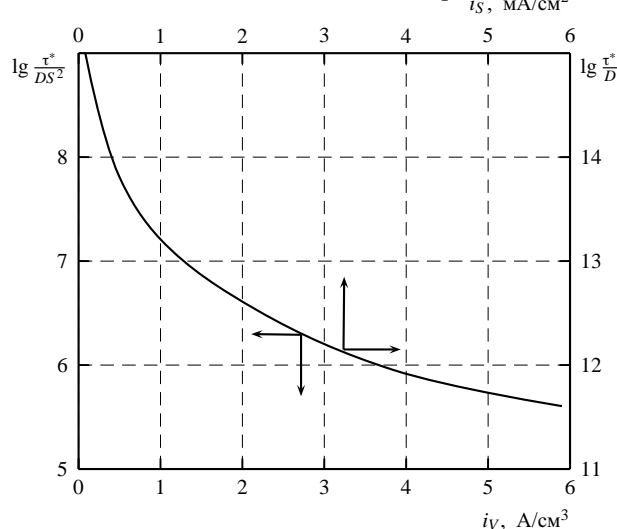


Рис. 3. График функции  $\tau^*/D \cdot S_0^2 = f(i_v)$  для редокс-системы NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub>

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения выполнены в герметичной ячейке с кадмиевым электродом. Ёмкость кадмиевого электрода намного превышала ёмкость исследуемого электрода. Рабочий электрод изготовлен из никелевой сетки толщиной 100 мкм, приваренной к никелевой фольге. В ячейки сетки впрессована активная масса, состоящая из смеси графита (16 мас.%), порошка Ni(OH)<sub>2</sub> с размером частиц 40–70 мкм, и фторопластовой эмульсии (3 мас.%). Между электродами располагался сепаратор из полимерной ткани толщиной 150 мкм, пропитанный электролитом — 6М КОН. В сепаратор к контурной части электрода подведён оксидноникелевый электрод сравнения.

Заряд электродов производили в 18-часовом режиме с коэффициентом перезаряда 1.2. Разрядные кривые снимали при повышенных плотностях тока в гальваностатическом режиме с короткими (2 с) отключениями тока для измерения бестокового потенциала и токовыми импульсами 20 с. Токи разряда подбирали такими, чтобы время разряда не превышало 3–10 минут.

Использовали гидроксид никеля, применяемый в промышленном производстве щелочных аккумуляторов (производство фирмы «Bohemia», Чехия). Порошок гидроксида никеля рассеивали на ситах, для измерений отбирали узкую фракцию с размерами частиц 40–70 мкм. Частицы гидроксида никеля при рассмотрении под микроскопом

прозрачны, что указывает на отсутствие чётко выраженных внутренних границ раздела фаз, т. е. отсутствие внутренней пористости (рис. 4). На рентгеновских дифрактограммах этого материала (рис. 5) регистрируются острые пики, что указывает на высокую степень его кристалличности. Положение пиков соответствует структуре β-Ni(OH)<sub>2</sub>.

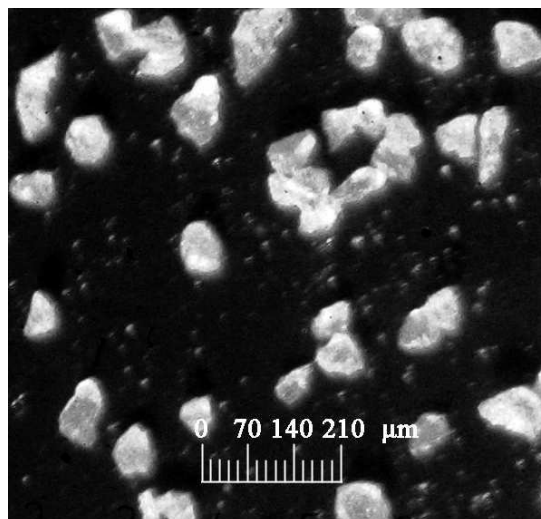


Рис. 4. Микрофотография частиц фракции гидроксида никеля(II) 40–70 мкм

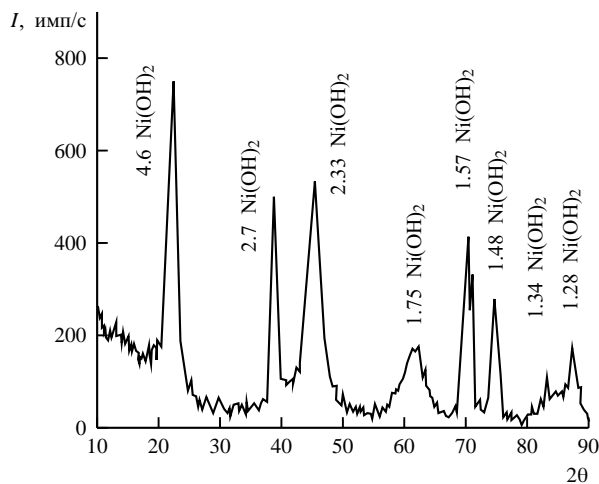


Рис. 5 Рентгеновская дифрактограмма фракции гидроксида никеля (II) 40–70 мкм

Принимая упрощённо форму частиц кубической, а средний размер ребра куба равным 55 мкм, удельную поверхность частиц активного вещества можно оценить величиной  $S = 6a^2/a^3 = 1090 \text{ см}^2/\text{см}^3$ . При плотности вещества 4.1 г/см<sup>3</sup> это соответствует величине 266 см<sup>2</sup>/г. Методом БЭТ по адсорбции азота регистрируется удельная поверхность порошка гидроксида никеля на три порядка больше, 10–20 м<sup>2</sup>/г [6]. Однако поверхность нанопор в частицах вследствие макрокинетических

явлений недоступна для электрохимического процесса, поэтому в условиях быстрого разряда участия в процессе не принимает.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ  
ОБСУЖДЕНИЕ

**1. Определение параметра структурной активности  $DS^2$**  проводили из разрядной кривой при постоянной объёмной плотности тока  $6 \text{ А/см}^3$ . Как видно из рис. 2, измеренные значения параметра  $DS^2$  строго пропорциональны степени  $\alpha$  электрохимического превращения NiOOH. Этот результат обусловлен тем, что степень электрохимического превращения активного вещества (степень разряженности) пропорциональна времени гальваностатического разряда  $\tau^*$ . А именно по величине  $\tau^*$  рассчитывается произведение  $DS^2$  с помощью аппроксимационной функции  $\tau^*/(D \cdot S^2) = f(i_V)$ .

Из рис. 2 видно, что получаемые из нескольких последовательных зарядно-разрядных циклов значения произведения  $DS^2$  на линии  $i = \text{const}$  оказываются довольно близкими между собой и группируются в узких областях  $\alpha$ . Положение на линии групп точек, соответствующих разным материалам, заметно различается. Таким образом, не только в величине  $DS^2$ , но и в величине степени превращения  $\alpha$  неявно содержится точная количественная информация о транспортно-кинетических свойствах активного вещества.

**2. Влияние плотности тока.** Решения математической модели быстрого разряда дают точное теоретическое положение о независимости значения произведения  $DS^2$  от плотности разрядного тока. Этот результат очевиден, так как уравнение переноса (1) предусматривает только механизм диффузии протонов. Для проверки этого положения была выполнена серия экспериментов с разрядами при различных плотностях тока. Однако теоретическое положение не подтвердилось. Более того, реально наблюдается сильно выраженная нелинейная зависимость измеренного параметра  $D_S$  от объёмной плотности тока (рис. 6). Единственной возможной причиной отклонения опытных данных от данных моделирования является существование в частицах гидроксида никеля миграционного потока протонов под действием электрического поля. Механизм протонного переноса электромиграцией возможен вдоль цепочек молекул воды, входящей в кристаллическую структуру гидроксида никеля. На такую возможность указывается и в работе [5]. Обнаруженное явление можно считать прямым доказательством того, что протоны в частицах гидроксида никеля перемещаются параллельно по двум механизмам — диффузией и электромиграцией.

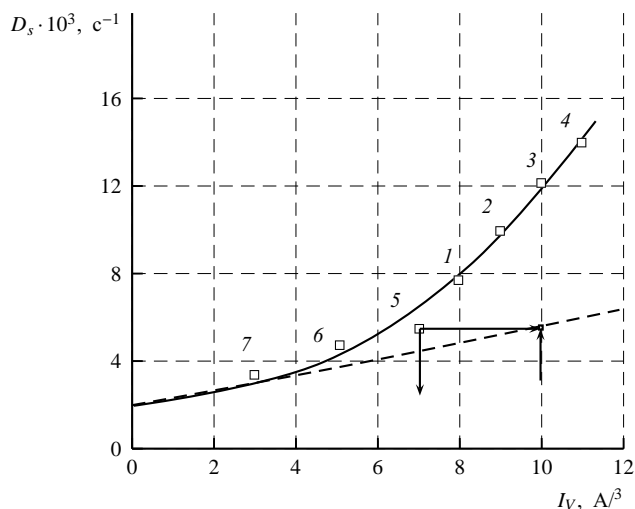


Рис. 6. Зависимость параметра  $D_S$  от плотности разрядного тока. Числа на кривых — порядковый номер опыта. Пунктирная прямая — экстраполяция начального участка

Таким образом, можно утверждать, что параметр  $D_S$ , определённый по длительности  $\tau^*$  быстрого заряда при любой плотности тока, представляет собой величину, отражающую суммарное действие диффузии и миграции. Поэтому вычисленное значение  $D_S$  не является константой  $DS^2$ . Истинное значение константы  $DS^2$  находится при экстраполяции зависимости  $D_S = f(i_V)$  на нулевую плотность тока. В изученном промышленном гидроксиде никеля получили экстраполированное значение  $DS^2 \approx 0.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ , что при указанных выше значениях размера частиц и удельной поверхности соответствует коэффициенту диффузии  $D \approx 1.7 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ .

При высоких плотностях тока (на рис. 4 — 7–11  $\text{А/см}^3$ ) обнаруживается действие макрокинетического эффекта — неравномерность распределения плотности тока по толщине электрода. Эффект проявляется в том, что зависимость  $D_S = f(i_V)$  нелинейна. Общий поток протонов в гальваностатическом режиме согласно уравнению (2) равен сумме диффузионного и миграционного потоков. Поэтому он должен был бы линейно возрастать с плотностью тока. Также должен изменяться пропорциональный величине  $g$  кинетический критерий  $DS^2$  (штриховая линия на рис.6). Однако зона реакции вытесняется на поверхность пористого электрода. При этом истинная средняя объёмная плотность тока увеличивается. На рис.4 точка 5 поставлена при заданном среднем значении  $7 \text{ А/см}^3$ , тогда как неизвестное истинное среднее значение больше и соответствует  $\approx 10 \text{ А/см}^3$ .

Используя полученное значение коэффициента диффузии, по формуле Нернста—Эйнштейна ориентировочно оценим физическую подвижность протонов в кристаллической решётке:  $v = DnF/RT = 1.7 \cdot 10^{-10}/0.025 = 6.8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ . Далее можно

оценить и протонную проводимость кристалла:  $\lambda = \nu \cdot F = (6.8 \cdot 10^{-8}) \cdot 96500 = 0.066 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^2 / \text{моль}$ . При максимальной концентрации протонных вакансий  $0.045 \text{ моль/см}^3$  (т. е. при максимальной проводимости) эта величина соответствует удельной ионной проводимости кристалла  $\chi_p = \lambda \cdot C = 0.066 \cdot 0.045 = 0.003 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . В [5] ионная проводимость гидроксида никеля (II) определена в интервале  $10^{-2}$ – $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

**3. Оценка коэффициента диффузии протонов потенциодинамическим методом.** В литературе приводятся многочисленные данные определения коэффициентов диффузии в твердофазных системах, полученные потенциодинамическим методом [7]. Коэффициент диффузии в этом методе обычно рассчитывают по уравнению Рэндлса–Шевчика [8]

$$I = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot S \cdot C \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2}, \quad (10)$$

где  $I$  — ток пика,  $n = 1$  — число электронов в реакции,  $S$  — истинная поверхность электрода,  $C$  — максимальная концентрация протонных вакансий,  $\nu$  — скорость развёртки потенциала.

Уравнение (10) выведено для электрохимических процессов в жидких растворах на границе раздела с электродом при избытке инертного электролита, и миграцию диффузанта не учитывает. В водных растворах миграционную составляющую переноса в диффузионном слое легко устраняют введением фонового электролита, поэтому метод циклической вольтамперометрии обычно используют без ограничений. В кристаллах NiOOH ионная проводимость униполярная, число переноса протона близко к единице, а условия диффузионного переноса существенно отличаются от таковых в жидкости. Поэтому результаты оценок, полученных для

твердофазных систем, ориентировочны, а игнорирование миграционного переноса должно значительно завышать величину коэффициента диффузии.

Для сравнения результатов на исследованных методом ускоренного разряда электродах были сняты циклические вольтамперограммы при скоростях развёртки потенциала от 0.5 до 5 В/с в интервале потенциалов от +0.2 В до +0.8 В. Расчёт по уравнению Рэндлса–Шевчика для частиц со средним размером 55 мкм дал значение коэффициента диффузии протонов  $D \approx 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 / \text{с}$ , совпадающее с приведённым в [7]. Это число близко к величине, которую можно получить, если использовать непосредственно рассчитанное значение  $DS^2$ , полученное при фиксированном токе (см. рис. 6). Однако оно на порядок превышает величину, полученную методом быстрого разряда с экстраполяцией параметра  $D_S$  на нулевой ток.

*Работа выполнялась при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований, проект № 03.07/168.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кошель Н. Д., Котков В. А. // Вопр. химии и хим. технологии. 2007. №4. С. 113.
2. Кошель Н. Д., Смирнова Е. В. // Электрохимия. 2008. Т.44. №9. С. 1087.
3. Хауфе К. Реакции в твёрдых телах и на их поверхности. М.: Изд-во ино. лит., 1963. Т.1. 476 с.
4. Ежов Б. Б., Маландин О. Г., Кудряшов С. И. // Электрохимия. 1989. Т. 25, №1. с.86.
5. Liang X., Juntao L., Peifang L., Lin Z. // J. Phys. Chem. 2006. Vol.110. P.2057.
6. Song Q. S., Li Y. Y., Chan S. L. I. // J. of Appl. Electrochem. 2005. Vol. 35. P.157.
7. Wang X. Y., Yan J., Zhang Y. S., Yuan H. T., Song D. Y. // J. of Appl. Electrochem. 1998. Vol.28. P.1377.
8. Методы измерения в электрохимии. Т.1. / Под ред Э.Егера и А.Залкинда. М.: Мир, 1977. 582 с.