

А. В. ДУДЯК, А. В. ЗАСЛОНКИН, д. ф.-м. н. З. Д. КОВАЛЮК,  
к. ф.-м. н. И. В. МИНТЯНСКИЙ, к. ф.-м. н. П. И. САВИЦКИЙ

Украина, г. Черновцы, ЧО Института проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича  
E-mail: chimsp@ukrpost.ua

Дата поступления в редакцию  
18.02 2009 г.

Оппоненты: д. т. н. А. А. АЩЕУЛОВ  
(Ин-т термоэлектричества, г. Черновцы),  
д. х. н. Г. Я. КОЛБАСОВ  
(ИОНХ им. В. И. Вернадского, г. Киев)

## ПЕРВИЧНЫЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$

*Исследованы эксплуатационные характеристики электрохимической системы  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ , определен механизм токообразования. Измерены импедансные спектры гальванической пары при различной глубине разрядки. Предложена модель эквивалентной электрической схемы.*

В сравнении с традиционными электрохимическими системами, литиевые источники тока обладают большей удельной энергоемкостью и успешно используются в различных портативных электронных приборах. Но, несмотря на очевидные преимущества, литиевые системы имеют и значительный недостаток — низкие допустимые токи нагрузки. Поэтому возникает необходимость поиска новых высокопроводящих катодных материалов. Как отмечено в [1—4], перспективными активными веществами для таких элементов являются селенид висмута  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , медно-висмутовые халькогениды  $\text{CuBiSe}_2$  и  $\text{CuBiSeS}$ , которые обладают относительно высокими энергетическими характеристиками. В [5] показано, что эффективным веществом для электродов полуторавольтовых источников тока, которое обеспечивает относительно высокую мощность литиевых систем, является медно-висмутовый сульфид  $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ .

Целью данной работы было исследование эксплуатационных характеристик гальванической пары  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ , определение механизма токообразующей реакции, а также изучение электронных и ионных свойств системы с использованием методики электрохимической импедансной спектроскопии.

### Объекты и методы исследований

Объектом исследований была гальваническая пара  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ . Катодный материал получали путем двухэтапного синтеза, который проводили в запаянных кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления  $10^{-5}$  мм рт. ст. Вначале сплавлялись стехиометрические количества металлических компонент (Bi и Cu) при температуре  $1100 \pm 10^\circ\text{C}$  на протяжении 3—4 ч. Затем ампула вскрывалась, в нее добавлялось стехиометрическое количество серы и процесс вакуумирования-запайки повторялся. На заключительном этапе ампула постепенно ( $10^\circ\text{C}/\text{ч}$ ) нагревалась до

температуры  $800 \pm 10^\circ\text{C}$  и выдерживалась при ней не менее трех часов.

Эксперименты проводились на элементах стандартного типоразмера «2325» ( $\varnothing 23$  мм, высота  $h=2,5$  мм). Катоды были изготовлены по порошковой технологии. После механического дробления материал измельчался в шаровой мельнице «Санд» для получения мелкодисперсного порошка ( $d \leq 75$  мкм). Дисковые электроды диаметром 19,5 мм и высотой  $\sim 1,15$  мм формировались при комнатной температуре в специальной пресс-форме под давлением около  $10^3$  кг/см<sup>2</sup>, при этом для механической прочности электродов использовали вяжущее вещество. Для повышения эффективности использования  $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$  и протекания токообразующей реакции во всем объеме к катодной массе добавлялся порообразователь. После термообработки в динамическом вакууме при температуре  $220^\circ\text{C}$  в течение двух часов формировалась пористая структура электрода с относительным объемом пор, близким к 20%.

Для анода из полоски металлического лития толщиной 0,80 мм вырезались диски диаметром 18 мм, что обеспечивало энергоемкость отрицательного электрода примерно 415 мА·ч.

В качестве электролита использовался одномолярный раствор тетрафторбората лития  $\text{LiBF}_4$  в  $\gamma$ -бутиролактоне, а в качестве сепаратора — нетканый полипропилен.

Эксплуатационные характеристики системы определялись при комнатной температуре и разрядке постоянным током различной величины (0,1; 0,3; 1 и 2 мА) до конечного напряжения 1 В. Вольт-амперные характеристики снимались в гальванодинамическом режиме при скорости развертки 1 мкА/с. Дифрактограммы разряженного катодного материала получали в Cu-K $\alpha$ -излучении с помощью рентгеновского двухкристаллического дифрактометра ДРОН-УМ1. Диапазон углов дифрагированного отражения составлял  $10^\circ < 2\theta < 60^\circ$  с шагом сканирования  $0,05^\circ$  и экспозицией по 5 с в каждой точке.

Спектры электрохимического импеданса источника тока  $\text{Li/Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$  исследовались при комнатной температуре в диапазоне частот  $10^{-2}$ — $10^6$  Гц на установке, включающей в себя высокочастотный анализатор спектров SI 1255 «HF Frequency response analyzer», совмещенный с аналогово-цифровым преобразователем SI 1286 «Electrochemical interface».

Амплитуда приложенного синусоидального напряжения была равна 5 мВ. Перед исследованиями зависимости импеданса от глубины разрядки гальванический элемент разряжали до заданного уровня и уравнивали систему в течение 24 часов. Импедансные спектры анализировались с помощью комплексной нелинейной программы ZSimpWin 3.21.

**Результаты исследований**

*Разрядные параметры.* Типичные разрядные кривые элементов Li/Cu<sub>4</sub>Bi<sub>5</sub>S<sub>10</sub> при различном разрядном токе приведены на **рис. 1**, а результаты для некоторых элементов обобщены в **табл. 1**. При токе 1 мА полученная энергоемкость составляет 315 мА·ч, а ее максимальное значение (при 0,1 мА) — 380 мА·ч, т. е. при номинальном напряжении 1,5 В экспериментально получена энергия 570 мВт·ч. Соответствующая объемная энергия элемента равна 549 Вт·ч/дм<sup>3</sup>, а весовая (в пересчете на активный материал) — 552 Вт·ч/кг. Из ватт-амперной характеристики (**рис. 2**) следует, что максимальная мощность элемента составляет 14 мВт.

Эксплуатационные параметры источников тока (удельная емкость, энергия и мощность) зависят от их типоразмера, конструкции, технологии изготовления, режима разрядки и т. п., что, в свою очередь, определяется областью конкретного практического применения. Сравнение параметров исследуемых элементов и элементов Li/CuBiSe<sub>2</sub>, Li/CuBiSeS и Li/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> показывает, что источник тока Li/Cu<sub>4</sub>Bi<sub>5</sub>S<sub>10</sub> обладает

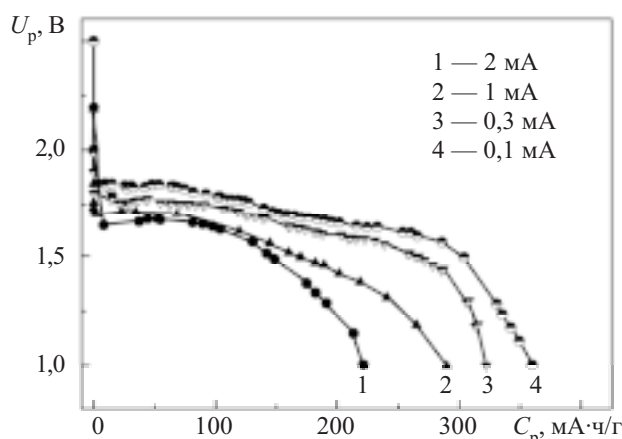


Рис. 1. Разрядные характеристики литиевого источника тока Li/Cu<sub>4</sub>Bi<sub>5</sub>S<sub>10</sub> при различных значениях тока

Таблица 1

Разрядные параметры элементов Li/Cu<sub>4</sub>Bi<sub>5</sub>S<sub>10</sub>

№ п/п	Вес активного материала, г	Разрядный ток, мА	Энергоемкость, мА·ч	Энергия, мВт·ч
1	1,032	2	228	343
2	1,032	1	307	446
3	1,032	1	315	454
4	1,032	0,3	330	534
5	1,032	0,1	380	570

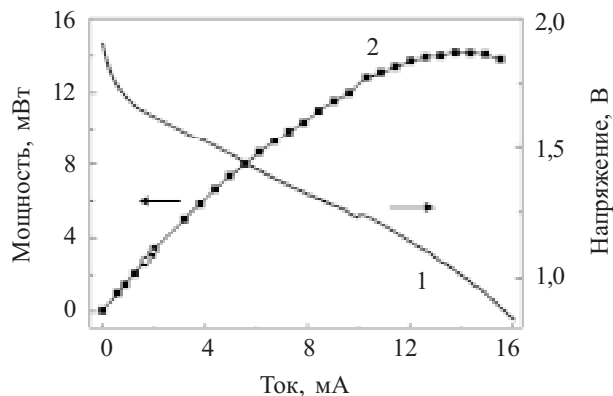


Рис. 2. Вольт-амперная (1) и ватт-амперная (2) характеристики источника тока Li/Cu<sub>4</sub>Bi<sub>5</sub>S<sub>10</sub>

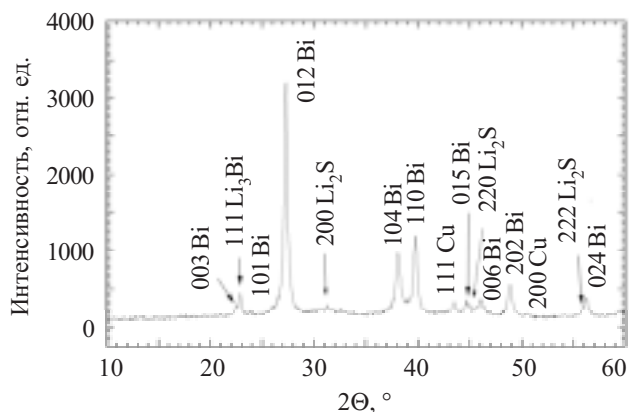
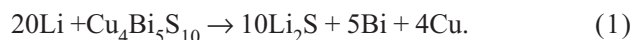


Рис. 3. Дифрактограмма катодного материала источника тока Li/Cu<sub>4</sub>Bi<sub>5</sub>S<sub>10</sub> после его полной разрядки

увеличенным на 25—35% значением разрядной емкости при токе разрядки 1 мА, а также большей удельной энергией.

*Токообразующие процессы.* Для определения их механизма в гальваническом элементе Li/Cu<sub>4</sub>Bi<sub>5</sub>S<sub>10</sub> проводились рентгенодифрактометрические исследования кристаллической структуры разряженного катодного материала (**рис. 3**). При сравнении спектров дифракционного отражения со справочными данными таблиц JCPDS [6] были определены следующие фазы: Bi, Cu, Li<sub>2</sub>S и Li<sub>3</sub>Bi.

Рентгенофазовый анализ конечных продуктов реакции позволил предположить такой механизм токообразующей реакции:



Теоретическая энергоемкость элемента, рассчитанная по реакции (1), составила 342 мА·ч, что меньше экспериментальной величины. Идентификация соединения Li<sub>3</sub>Bi в продуктах реакции дала возможность предположить, что образованный при реакции (1) свободный висмут вступает во взаимодействие с литием анода, что и обеспечивает дополнительную емкость:



*Импеданс и его моделирование.* Для определения электронных и ионных свойств системы Li/Cu<sub>4</sub>Bi<sub>5</sub>S<sub>10</sub>

исследовались изменения импедансных спектров при изменении глубины разрядки. Известно, что разделить импеданс на анодную и катодную составляющие можно лишь при использовании дополнительного электрода сравнения. Однако ввести такой электрод было невозможно, т. к. типоразмер изучаемых элементов не отличался от промышленных аналогов, и поэтому измерения проводились по двухэлектродной схеме. При такой схеме экспериментальные зависимости отражают источник тока в целом, и определить катодную составляющую импеданса можно только в том случае, если полностью пренебречь вкладом анодной составляющей. Но в нашем случае, несмотря на сравнительно большую площадь анода, этого сделать нельзя, т. к. импеданс гладкого лития может превышать или быть на уровне импеданса пористого катода.

С другой стороны, для литиевых систем трехэлектродные измерения носят скорее фундаментальный общенаучный характер, поскольку неадекватно отражают процессы в реальном гальваническом элементе. В частности, для трехэлектродной ячейки несущественны такие важные явления в источнике тока, как загрязнение электролита из-за взаимодействия с изменяющимися компонентами катода, возрастающий с глубиной разрядки дефицит электролита и др.

Приведенные ниже экспериментальные спектры точно отображают импеданс дисковой литиевой батареи «2325». Для адекватной же оценки свойств отдельных электродов были дополнительно исследованы импедансные спектры в зависимости от времени выдержки после прекращения очередной стадии разрядки.

Кратко рассмотрим физико-химические процессы, которые протекают на катоде и аноде при разрядке системы  $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ . Литий в контакте с неводным электролитом создает пассивационную пленку. С учетом справочных данных о границе раздела «литий–электролит», может быть предложено несколько эквивалентных схем пленки [7–9], которые включают в себя один или два  $RC$ -элемента. При взаимодей-

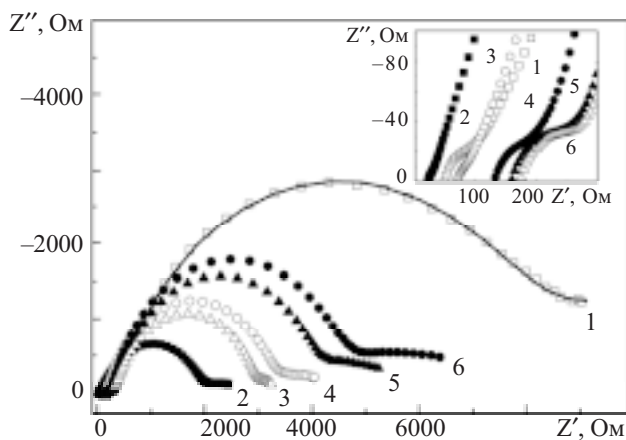


Рис. 4. Кривые Найквиста (импедансный спектр) для элемента  $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$  при различной глубине разрядки, мА·ч: 1 — 0,7; 2 — 90; 3 — 156; 4 — 202; 5 — 234; 6 — 305  
Линия — рассчитанный спектр модели на рис. 5

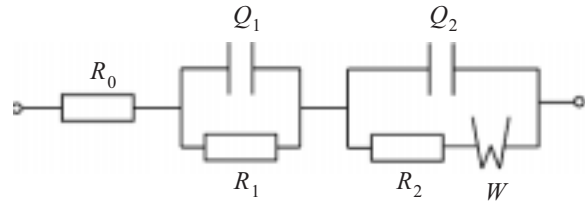


Рис. 5. Эквивалентная схема для моделирования импедансного спектра

ствии катодного материала с электролитом также происходит образование пленки, которая может быть представлена как  $RC$ -участок эквивалентной схемы. Проникая через пленку, ионы лития вступают во взаимодействие с катодом, которое может быть смоделировано работой  $C(RW)$ -схемы.

На рис. 4 приведен импедансный спектр (кривые Найквиста) при различной глубине разрядки электрохимической системы. Все кривые представляют собой один или два деформированных полукруга. Диаметр высокочастотного полукруга и общий импеданс увеличиваются с ростом глубины разрядки. При этом не наблюдается прямолинейного диффузионного участка в области наименьших частот. Для моделирования импедансного спектра применялась эквивалентная схема, состоящая из последовательно соединенных звеньев, представленная на рис. 5. Здесь  $R_0$  — омическая составляющая, которая содержит в себе сопротивление электролита, катода, анода и контактов. Вместо емкости  $C$  использован элемент с постоянной фазой  $Q$ , что позволило описать природу деформации «полукругов». Общее выражение для адмитанса (обратного импеданса) этого элемента имеет вид [10]

$$Y_Q = Y_0 \omega^n \left[ \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + j \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right], \quad (3)$$

где  $Y_0$  и  $n$  — параметры подгонки;  
 $\omega$  — угловая частота переменного смещения  $\omega = 2\pi f$ ;  
 $j = \sqrt{-1}$ .

В зависимости от  $n$  элемент  $Q$  воспроизводит различный отклик: при  $n=1$  уравнение (3) отображает емкость, при  $n=0$  — сопротивление величиной  $R=Y_0^{-1}$ , при  $n=0,5$  — импеданс Варбурга.

Для моделирования диффузионного переноса частиц в схему включили элемент Варбурга  $W$ . В комплексной плоскости выражение для импеданса Варбурга имеет вид

$$Z_W = \sigma(1-j)\omega^{-1/2}, \quad (4)$$

где  $\sigma$  — коэффициент Варбурга.

В условиях наших экспериментов общее уравнение для определения коэффициентов диффузии  $D$  приводится к простой форме [10]

$$\sigma = RT / (k^2 F^2 A^2 D^{1/2} C), \quad (5)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  
 $T$  — абсолютная температура;  
 $k$  — число перенесенных электронов;  
 $F$  — постоянная Фарадея;  
 $A$  — площадь электрода;

$C$  — концентрация ионов лития (рассчитывалась из молярного объема  $Cu_4Bi_5S_{10}$  и количества лития, вступившего в реакцию).

Несмотря на то, что при хранении источников тока оксидные пленки образуются на поверхности обоих электродов, пассивация лития намного существеннее из-за его очень высокой реакционной способности. Главным же обстоятельством, позволяющим рассматривать отдельно параметры положительного и отрицательного электродов, является то, что в процессе разрядки поверхность металлического анода все время стравливается-очищается. То есть каждая стадия релаксационного процесса фактически начинается с чистой литиевой поверхности, и поэтому при хранении наиболее существенно изменяется именно связанная с ним часть импедансных спектров.

При исследовании релаксационного процесса гальванического элемента  $Li/Cu_4Bi_5S_{10}$  после выключения разряда наблюдалось увеличение диаметра большого «полукруга» на импедансном спектре (рис. 6). При этом кривые Найквиста хорошо моделируются схемой на рис. 5 (расчетные данные приведены в табл. 2). Анализируя результаты подгонки, видим, что со временем сопротивление  $R_1$  увеличивается, а значение  $R_2$  остается почти постоянным. Учитывая высокую активность металлического лития, можно утверждать, что цепь  $(R_1 Q_1)$  моделирует пассивационную пленку на аноде.

Анализ изменения параметров эквивалентной схемы, которая моделирует импедансные спектры при раз-

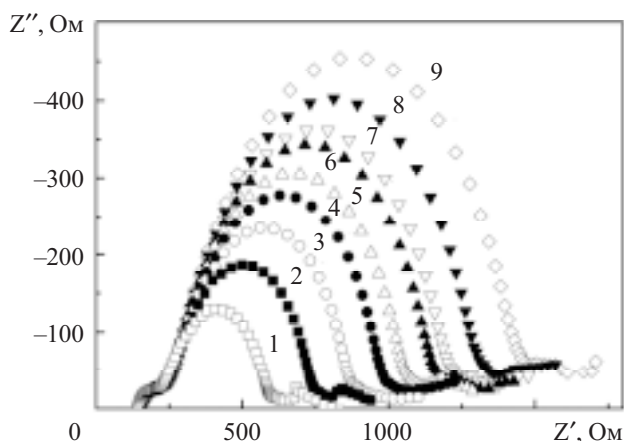


Рис. 6. Семейство кривых Найквиста (импедансный спектр) элемента  $Li/Cu_4Bi_5S_{10}$  после разрядки на глубину 210 мА·ч для различного времени хранения (в часах): 1 — 0,3; 2 — 0,7; 3 — 1,1; 4 — 1,6; 5 — 2,1; 6 — 2,5; 7 — 3,0; 8 — 3,4; 9 — 3,9

личной глубине разрядки (табл. 3), показывает возрастание омического сопротивления в процессе разрядки (рис. 7). Как и ожидалось, величина коэффициента диффузии ионов лития значительно понижается при разрядке (от  $1,40 \cdot 10^{-13}$  до  $1,98 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>/с).

При близких к единице значениях  $n$  элемент с постоянной фазой ( $Q$ ) моделирует импедансное поведение искаженного емкостного элемента [11, с. 32]. Компьютерное моделирование для первого участка

Таблица 2

Изменение параметров эквивалентной схемы при релаксации

№ п/п	Время, ч	$R_0$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_2$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$W$ , с <sup>1/2</sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>
			$Y_0^1$ , с <sup>n1</sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	$n_1$		$Y_0^2$ , с <sup>n2</sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	$n_2$		
1	0,7	352	$7,47 \cdot 10^{-6}$	0,974	917	$2,58 \cdot 10^{-4}$	0,227	269	0,0084
2	1,1	448	$1,39 \cdot 10^{-5}$	0,753	1998	$1,07 \cdot 10^{-6}$	0,685	266	0,0124
3	1,6	451	$1,31 \cdot 10^{-5}$	0,764	2326	$1,32 \cdot 10^{-6}$	0,667	278	0,0103
4	2,1	454	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,764	2562	$1,37 \cdot 10^{-6}$	0,664	281	0,0106
5	2,5	454	$1,28 \cdot 10^{-5}$	0,767	2858	$1,55 \cdot 10^{-6}$	0,654	290	0,0095
6	3,0	454	$1,27 \cdot 10^{-5}$	0,769	3013	$1,62 \cdot 10^{-6}$	0,650	290	0,0086
7	3,4	457	$1,21 \cdot 10^{-5}$	0,777	3288	$1,94 \cdot 10^{-6}$	0,634	302	0,0082
8	3,9	460	$1,17 \cdot 10^{-5}$	0,782	3679	$2,20 \cdot 10^{-6}$	0,624	314	0,0086

Таблица 3

Изменение параметров эквивалентной схемы гальванического элемента с ростом глубины разрядки

№ п/п	Глубина разряда, мА·ч	$R_0$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_1$		$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup>	$Q_2$		$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup>	$W$ , с <sup>1/2</sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	$D$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>
			$Y_0^1$ , с <sup>n1</sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	$n_1$		$Y_0^2$ , с <sup>n2</sup> ·Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-2</sup>	$n_2$			
1	0,645	155	$1,77 \cdot 10^{-5}$	0,795	23031	$4,13 \cdot 10^{-5}$	0,0009	1383	0,0009	$1,40 \cdot 10^{-13}$
2	114	200	$5,73 \cdot 10^{-6}$	0,926	6910	$1,21 \cdot 10^{-4}$	0,0098	4995	0,0098	$5,33 \cdot 10^{-15}$
3	156	388	$7,00 \cdot 10^{-6}$	0,816	13971	$7,07 \cdot 10^{-6}$	0,0010	356	0,0010	$2,96 \cdot 10^{-17}$
4	193	463	$1,76 \cdot 10^{-5}$	0,815	12219	$5,49 \cdot 10^{-6}$	0,0017	454	0,0017	$5,59 \cdot 10^{-17}$
5	234	502	$1,04 \cdot 10^{-5}$	0,727	7946	$7,27 \cdot 10^{-8}$	0,0056	490	0,0056	$4,13 \cdot 10^{-16}$
6	305	543	$1,27 \cdot 10^{-5}$	0,763	7793	$5,59 \cdot 10^{-7}$	0,0016	693	0,0016	$1,98 \cdot 10^{-18}$



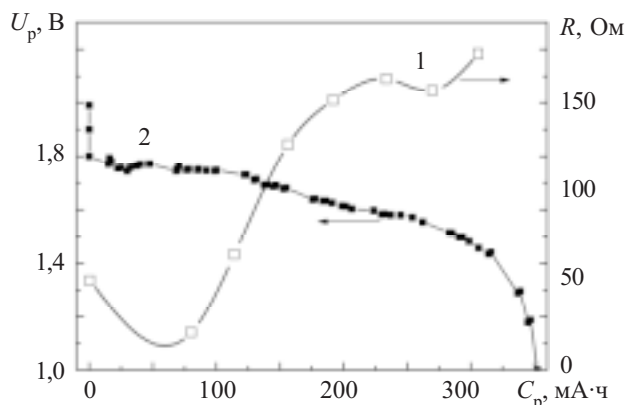


Рис. 7. Зависимость активного сопротивления (1) и напряжения (2) системы  $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$  от глубины разрядки при токе 0,3 мА

цепи ( $R_1Q_1$ ) показало, что при любой глубине разрядки показатель степени  $n_1$  почти не изменяется и имеет значения, близкие к единице ( $n_1=0,727-0,993$ ). При этом величина  $Y_0^1$  также претерпевает незначительные изменения. Известно, что элемент с постоянной фазой отражает структурные свойства электродов [11]. Значительные объемные изменения в катоде из материала  $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ , которые возникают вследствие электрохимических реакций, должны были сильно изменить величины  $n_1$  и  $Y_0^1$ , однако этого не наблюдалось. Учитывая это, а также результаты исследования релаксационного процесса, можно с достаточной уверенностью допустить, что первый участок ( $R_1Q_1$ ) не относится к катоду, а связан с импедансом пассивационной пленки на литиевом электроде.

Структура катодного материала вследствие токообразующей реакции разрушается и возникает дополнительная граница раздела между внешней и внутренней (сердцевинной) областями катодных частиц. При дальнейшей разрядке зона реакции движется от поверхности вглубь материала, толщина внешнего слоя увеличивается, катод все больше превращается в разупорядоченную матрицу, и новая граница раздела становится менее выраженной. Такие преобразования должны приводить и к изменению характера импедансного отклика с емкостного на резистивный. Это наблюдалось для второго участка цепи ( $R_2Q_2$ ) и, следовательно, этот участок моделирует процессы, которые происходят на катоде.

### Выводы

Проведенные исследования показали, что применение медно-висмутового сульфида  $\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$  в качестве активного катодного вещества позволяет увеличить мощностные и емкостные характеристики полторавольтовых литиевых источников тока. В частности, разрядная энергоемкость «2325» элементов при токе 1 мА превышает 300 мА·ч.

Впервые изучены спектры импеданса и определены токообразующие реакции для системы  $\text{Li}/\text{Cu}_4\text{Bi}_5\text{S}_{10}$ . Методом компьютерного моделирования установлена эквивалентная схема, описывающая поведение импеданса, найдены параметры ее элементов при различной глубине разрядки.

### ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Пат. 45130А України. Літійовий елемент / А. В. Заслонкін, З. Д. Ковалюк, І. В. Мінтянський та ін.— 2002.— Бюл. № 3.
2. Pat. 5368957 USA. Energy storage device / I. D. Kozmik, K. D. Tovstjuk, Z. D. Kovalyuk, et. al.— 06.01 1995.
3. Заслонкін А. В., Ковалюк З. Д., Мінтянський І. В., Савицький П. І. Катодні матеріали для літійових джерел струму на основі шаруватого селеніду вісмуту // Науковий вісник ЧНУ.— 2000.— Вип. 86: Фізика. Електроніка.— Чернівці: ЧНУ.— С. 92—94.
4. Пат. 77971 України. Літійове джерело струму / А. В. Заслонкін, З. Д. Ковалюк, І. В. Мінтянський та ін.— 2005.— Бюл. № 11.
5. Пат. 79362 України. Півторавольтовий літійовий елемент / О. В. Дудяк, А. В. Заслонкін, З. Д. Ковалюк та ін.— 2006.— Бюл. № 2.
6. Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).— Gmelin-Institut fur Anorganische Chemie and Fachinformations-zentrum FIZ Karlsruhe, 1995.
7. Narayanan S. R., Shen D. H., Surampudi S. et. al. Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells // J. Electrochem. Soc.— 1993.— Vol. 140, N 7.— P. 1854—1861.
8. Desjardins C. D., MacLean G. K., Sharifian H. Electrochemical passivation of lithium in lithium hexafluoroarsenate/2-methyltetrahydrofuran electrolyte // J. Electrochem. Soc.— 1989. Vol. 136, N 2.— P. 345—349.
9. Takami N., Ohsaki T., Inada K. The impedance of lithium electrodes in  $\text{LiPF}_6$  // J. Electrochem. Soc.— 1992.— Vol. 139, N 7.— P. 1849—1854.
10. Piao T., Park S.-M., Doh C.-H., Moon S.-I. Intercalation of lithium ions into graphite electrodes studied by AC impedance measurements // J. Electrochem. Soc.— 1999.— Vol. 146, N 8.— P. 2794—2798.
11. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. С., Елкін В. В. Электрохимический импеданс.— М.: Наука, 1991.