

05;06;12

Нелинейный импеданс твердотельных энергонакопительных конденсаторов-ионисторов

© М.Е. Компан, В.П. Кузнецов, В.Г. Малышкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 29 июля 2009 г.)

Исследован импеданс ионисторов — твердотельных энергонакопительных конденсаторов. Исследования проведены в области напряжений, в которых отсутствует вклад фарадеевской емкости и при малых переменных напряжениях. Обнаружена зависимость годографов импеданса от величины переменного напряжения, существенно более сильная, чем зависимость тех же годографов от приложенного постоянного напряжения. Предложена интерпретация наблюдавшегося эффекта, учитывающая особенность процесса электропроводности суперионного проводника в пористой углеродной матрице. Предложена диагностическая методика для определения перспективности применения конкретных пористых материалов при создании ионисторов.

Введение

Конденсаторы с двойным электрическим слоем (ионисторы) — один из типов устройств, используемых для накопления электрической энергии. В устройствах такого рода энергия накапливается на границе сред с физически разными типами носителей тока, на так называемом двойном электрическом слое. Концепция двойного заряженного слоя была развита Гельмгольцем [1]. В твердотельном ионисторе заряд (и энергия) накапливается на границе твердого ионного проводника (например, суперионика RbAg_4I_5 с проводимостью по катионам серебра) и электронного проводника (типично — одного из видов углерода с развитой поверхностью).

При приложении напряжения отрицательной полярности к суперионнику и положительной — к углероду в обоих материалах носители мигрируют от границы. Граница сред становится конденсатором, обкладками которого служат области измененной концентрации носителей вблизи границы. При снятии внешнего напряжения заряды „обкладок“ притягиваются друг к другу; но носители в каждом из материалов не могут пройти в другой и взаимно нейтрализоваться. Конденсатор остается заряженным. При обратной полярности электроны и катионы серебра притягиваются к границе и рекомбинируют с образованием атомов металла, т.е. при обратной полярности такая граница не обладает свойствами конденсатора.

Из-за отсутствия прослойки изолятора двуслойные конденсаторы обладают большой удельной емкостью — порядка нескольких десятков микрофард на квадратный сантиметр. Второй фактор, который обеспечивает высокое значение емкости ионисторов, — использование специальных форм углерода с большой удельной поверхностью — свыше $1500 \text{ m}^2/\text{g}$. При том что максимальное напряжение для такого типа конденсаторов около 0.5 V , современные твердотельные конденсаторы этого типа обеспечивают плотность накопления энергии до 150 J/g активного вещества (углерода).

Высокоразвитая удельная поверхность используемых углеродных материалов достигается за счет развитой внутренней системы пор, при этом значительная часть пор имеет размеры порядка единицы нанометров. Как принято полагать, размер канала проводимости к такой поре (например, для проводимости по ионам по суперионному проводнику) также имеет размеры порядка нанометров. Это может играть отрицательную роль при функционировании ионисторов, поскольку делает часть пор малодоступными в процессе заряжения. Идеальной была бы иерархическая система каналов и пор, подобная системе альвеол в легких, однако повторить достигнутое природой пока не удается.

Остается неясным, насколько адекватным является представление о каналах и порах даже для исходного углеродного материала. Есть основания полагать, что, по крайней мере для некоторых видов углерода, используемых для ионисторов, материал представляет собой конгломерат графеноподобных чешуек, а „поры“ и „каналы“ — это пустоты между такими чешуйками.

Еще более сложным вопросом является структура композитного материала, получаемого при заполнении пустот и пор в углероде суперионным проводником, а также свойства суперионного проводника в таких каналах и пустотах. Данный вопрос не является тривиальным, поскольку размер элементарной ячейки кристаллической решетки используемого суперионика (1.2 nm для RbAg_4I_5) сравним с размером пор, обеспечивающих основную часть удельной поверхности углеродного материала. Отчасти поэтому остаются неясными некоторые свойства и аспекты функционирования наноструктурированного композитного материала углерод-суперионный проводник, на внутренних границах которого, собственно, и осуществляется накопление энергии. Как следствие, подбор типа углеродного материала для ионисторов осуществляется эмпирически. Не ясно также — возможно ли дальнейшее увеличение мощности в такого рода ионисторах, или резервы, заложенные в данном типе устройств, исчерпаны.

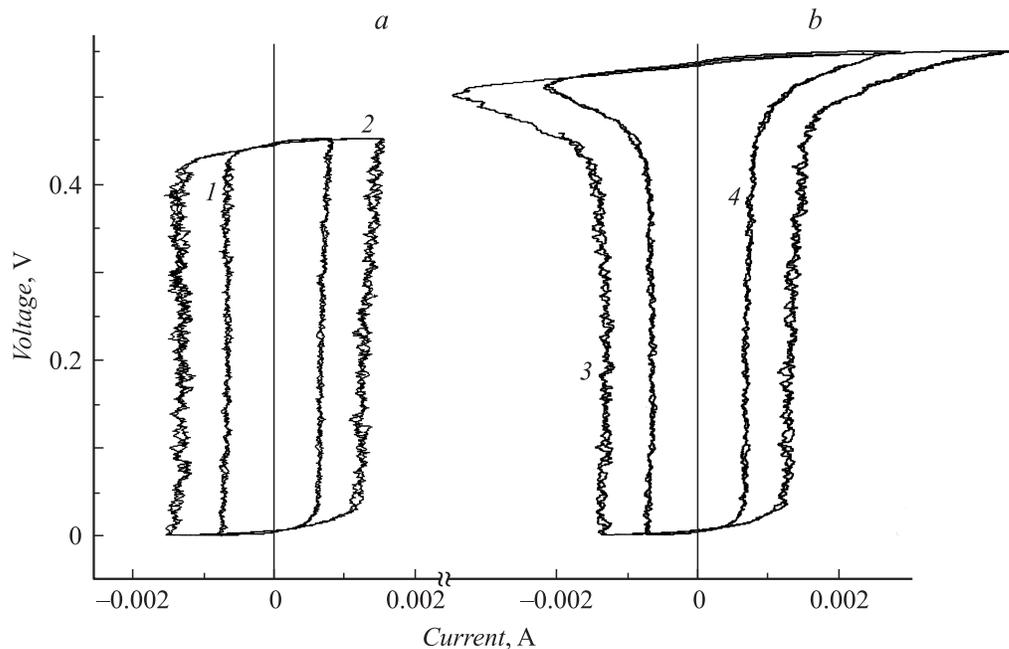


Рис. 1. Циклические вольт-амперные характеристики ионисторов при циклировании в области напряжений, в которой не протекают (а) или протекают (б) фарадеевские процессы на границе. Скорость сканирования напряжения: 2.5 (1), 5 (2), 5 (3), 2.5 (4) мВ/с.

Методики эксперимента и обработки данных, объект исследования

Экспериментальные результаты, на которых основывается настоящая работа, получены преимущественно методом импедансометрии. Импедансометрия представляет собой измерение составляющих комплексного импеданса в широкой полосе частот. Метод получил основное развитие в электрохимии; существуют специализированные приборы, информативные методы анализа и компьютерные программы для их реализации. Достаточно полно экспериментальные аспекты, методы обработки и примеры приведены в [2].

В работе использовался комплекс приборов Solartron 1260 и Solartron 1287. Это давало возможность исследовать импеданс в области частот от 10^{-2} до 10^7 Hz при различных амплитудах переменного напряжения и совмещать измерение импеданса с подачей на образец постоянного напряжения.

При анализе и представлении данных импедансометрии, в частности, используется так называемый график Найквиста, который представляет собой годограф вектора импеданса на комплексной плоскости в координатах $Z'(\omega)$, $-Z''(\omega)$ (параметрический график от частоты (ω)). Такое представление оказывается весьма информативным; в частности, по визуально воспринимаемым деталям годографа можно сделать заключение о характере процессов переноса заряда и массы в исследуемом объекте. Более подробно это описано во многих источниках, например, [2,3]. В настоящей работе этот метод представления данных также будет использоваться.

Комплексный импеданс вычисляется как результат деления напряжения на ток с учетом соотношения фаз. Тем самым зависимость между током и напряжением в импедансометрии изначально предполагается линейной. При исследовании функционирования твердотельных ионисторов нами была обнаружена сильная зависимость импеданса от величины переменного напряжения. Исследование механизмов обнаруженной нелинейности и составляет предмет данной работы.

Образцами для исследования служили экспериментальные образцы ионисторов дискового типа в системе C/RbAg₄I₅/Ag. Ионистор состоял из трех слоев. В качестве анодного (положительного) электрода использовалась таблетка диаметром 6 мм и толщиной 0.4 мм, спрессованная из диспергированной смеси нанопористого угля Norit Supra 30 и суперионного проводника RbAg₄I₅.

Как уже указывалось, именно в этой части ионистора осуществляется накопление энергии и заряда. Катодный электрод представлял собой таблетку из смеси порошкового серебра и того же суперионного проводника. Катодный и анодный электрод разделены промежуточным слоем — таблеткой из суперионного проводника. Этот слой изолирует по электронному току катодный и анодный электроды. Роль катодного электрода состояла в том, чтобы несмотря на изолирующий слой обеспечить возможность протекания сквозного тока при зарядке и разрядке ионистора. На границе катодного электрода с суперионной прослойкой происходит гальваническое растворение или осаждение серебра, тем самым происходит преобразование электронного тока в ионный,

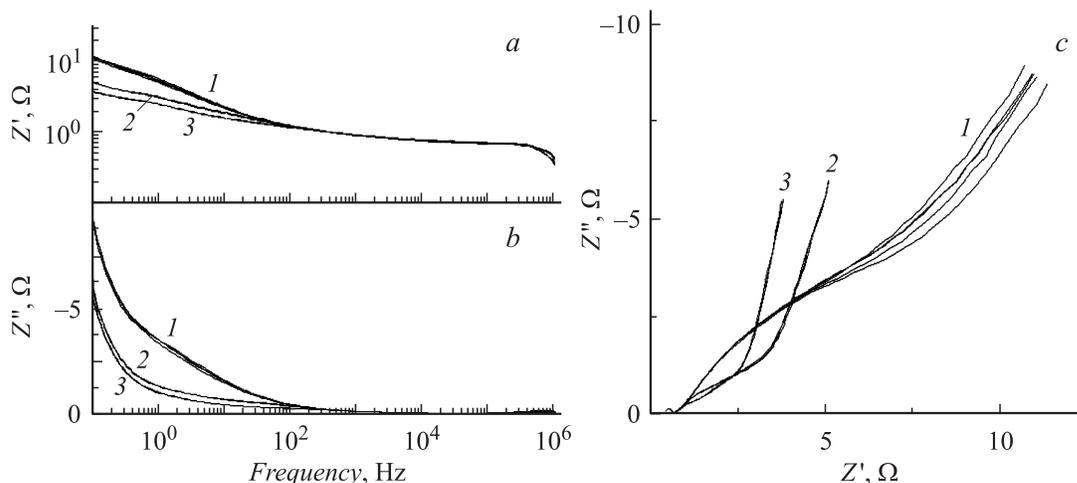


Рис. 2. Зависимости реальной (a) и мнимой (b) частей импеданса от частоты переменного тока. (c) — представление Найквиста как параметрический график от частоты. Хорошо видно, что кривые разделились на три группы. Кривые 1 — амплитуда переменного напряжения 3, 2 — 10, 3 — 20 mV. В каждой группе кривые, соответствующие постоянным напряжениям 0.01–0.2 V.

или наоборот. Поскольку потенциальный барьер (так называемое напряжение) для растворения серебра в RbAg_4I_5 мал (порядка единиц милливольт), процессы на катоде слабо сказываются на работе ионистора.

До исследования характеристик на переменном токе в работе определялась интегральная емкость ионисторов на постоянном токе. Для этого использовались два метода: регистрация зависимости напряжения от времени при зарядке/разрядке постоянным током, а также регистрация тока и напряжения при заряде/разряде с постоянной скоростью изменения напряжения.

На рис. 1 приведены записи циклов заряд/разряд при втором методе измерения. На рис. 1, a заряджение осуществляется до 0.45 V, на рис. 1, b — до 0.55 V. Видно, что на рис. 1, a график представляет собой подобие прямоугольника. Используя соотношения $Q = CU$; $C = I/(dU/dt)$, легко определить емкость ионистора — $0.3F$.

График на рис. 1, b имеет грибообразную форму. Из качественных соображений или на основании приведенной формулы понятно, что это соответствует увеличению емкости при превышении напряжений на ионисторе выше ≈ 0.48 V. Механизм такого увеличения известен — в этой области напряжений происходит разложение суперионного проводника с выделением свободного иода. Однако поскольку выделение происходит в небольших количествах в объеме спрессованного материала, иод адсорбируется на поверхности углерода, и реакция способна идти в обратную сторону. При обратном ходе реакция создает разность потенциалов во внешней цепи. Тем самым при напряжениях выше 0.48 V ионистор работает подобно аккумулятору. Такой режим работы конденсатора называется гибридным, а повышенное значение емкости называют фарадеевской, или псевдоемкостью. Собственно исследование фарадеевского режима не является целью настоящей работы, однако возможность

протекания этого процесса необходимо учитывать при анализе характеристик ионистора.

Экспериментальные результаты

Очевидно, что высокое значение емкости, отличающее ионистор от обычных конденсаторов, достигается благодаря протеканию достаточно сложных процессов, и это должно сказаться на отличии его характеристик от характеристик идеального конденсатора. В работе было обнаружено, что характеристики исследуемых ионисторов на переменном токе зависят от амплитуды приложенного переменного напряжения, причем эта зависимость существенно более сильная, чем зависимость тех же характеристик от постоянного напряжения на ионисторе.

На рис. 2 приведены кривые — зависимости действительной (1) и мнимой (2) частей импеданса от частоты, кривая 3 — те же графики в представлении Найквиста. Кривые — это результат серии экспериментов при различных значениях амплитуды переменного напряжения и при различных значениях постоянного напряжения. Соответствующие величины указаны в подписи к рисунку. Постоянное напряжение выбиралось существенно меньше, чем в области проявления фарадеевской емкости. Амплитуда переменного напряжения выбиралась как минимум на порядок меньшей величины постоянного. Влияние последнего приводит лишь к незначительному отличию в самых низкочастотных ветвях годографов.

На всех трех частях рисунка видно, что кривые разделились на три группы. Однако на (a, b) детали различимы плохо, существенная часть получаемой в эксперименте информации теряется при таком представлении данных. На рис. 2, c представлены графики Найквиста, построенные на данных тех же экспериментов. По сравнению с графиками на рис. 2, a, b графики

Найквиста носят существенно более сложный характер, однако они и более информативны.

Здесь не приводятся другие наборы кривых, полученных в экспериментах, так как они качественно подобны. Основной факт, требующий объяснения, достаточно хорошо виден — характеристики (комплексный импеданс) ионистора на переменном токе существенно зависят от амплитуды переменного тока и очень незначительно — от приложенного при этом постоянного напряжения.

Обсуждение результатов

Графики на рис. 2 подобны между собой и состоят из аналогичных фрагментов, отличающихся пропорциями. Для большей наглядности одна кривая приведена на рис. 3, на ней (годографе комплексного импеданса) выделяются несколько визуально различимых фрагментов. Слева внизу, в области наиболее высоких частот, различима часть полуокружности. На рис. 3 этот фрагмент обозначен буквой *A*. Далее в направлении понижения частоты — короткий отрезок без заметной кривизны (*B*); еще одна, менее четко выраженная дуга окружности (*C*); еще один отрезок малой кривизны (*D*); и, в области частот менее 1 Hz — почти прямой участок с большой крутизной (*E*).

Поскольку в масштабе рис. 2 не различима часть деталей, и может возникнуть сомнение в правомерности такого деления годографов на фрагменты, на рис. 4 в более крупном масштабе приведена центральная область годографов для разных амплитуд переменного напряжения и фиксированного постоянного напряжения на ионисторе. На этом рисунке ясно видны переходные области между первой и второй дугами; и хорошо видно, что сами дуги систематически изменяются.

В импедансометрии существуют детально разработанные подходы к интерпретации фрагментов годографов.

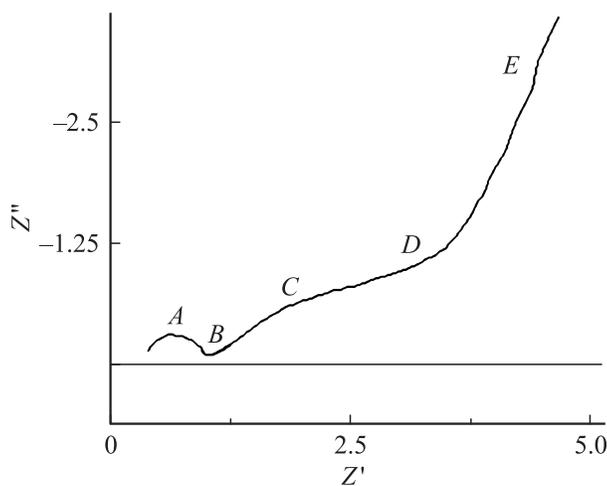


Рис. 3. Годограф для напряжения зарядки 0.25 V, амплитуда переменного напряжения 10 mV. На отдельном годографе показаны фрагменты, соответствующие различным процессам в ионисторе.

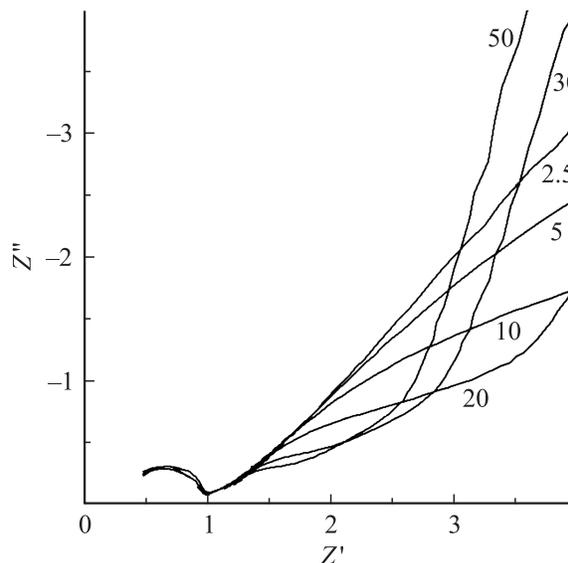


Рис. 4. Группа годографов с постоянным напряжением на ионисторе 0.1 V. Амплитуда переменного напряжения показана цифрами у кривых. Масштаб выбран так, чтобы была ясно видна область дуг в среднечастотной области.

В некоторых случаях фрагментам годографов ставятся в соответствие ясные модели эквивалентных схем из элементов типа резисторов и емкостей. В других случаях привлекаются усложненные математические модели, сводящие особенность импеданса к неким формальным, не имеющим ясного физического смысла конструкциям, как например: „элемент постоянной фазы“. В нашем анализе в однозначных и простых случаях будем ссылаться на результаты, хорошо известные в импедансометрии, в остальных будем отдавать предпочтение качественному анализу, а не расчету параметров сложных элементов с помощью известных программ.

Как уже оказалось, ионистор конструктивно состоит из трех слоев — катодного электрода, слоя суперionного проводника и анода, представляющего собой нанокompозитный электрод из углерода и суперionного проводника. Слои соединены последовательно, таким образом, импедансы слоев при измерении будут суммироваться.

Все кривые годографов на высокочастотном краю содержат (не полную) полуокружность. Ее параметры весьма слабо зависят от величин приложенных напряжений. Авторы интерпретируют этот фрагмент как импеданс средней прослойки ионистора — слоя суперionного проводника, сопротивление которого включено параллельно с геометрической емкостью прилегающей поверхности электронов. Расчет параметров по графику (например, по методикам в [2,3]) дает сопротивление прослойки около 0.8 Ω и параллельную ей емкость 1.6 $\cdot 10^{-7}$ F, что вполне ожидаемо.

Природу процессов, связанных со второй дугой, рассмотрим чуть ниже. Без учета этого фрагмента оставшаяся часть годографа состоит из двух участков:

наклонного участка с достаточно малой кривизной и углом наклона около 35° (куда войдут участки В и D) и почти прямой ветви с большим наклоном (Е).

Годограф, состоящий из наклонной ветви с малой положительной кривизной, переходящий в почти линейный участок с большим наклоном, описан и для жидкостных ионисторов интерпретирован в литературе [2,4]. Первый участок годографа соответствует переносу заряда в случае, когда процесс, дополнительно к чисто электрическому переносу, ограничен диффузией, второй соответствует последовательно распределенной емкости ионистора. Более строго: если бы процесс контролировался только диффузией в свободном пространстве, нижняя ветвь должна была быть прямой с углом наклона 45° (так называемый импеданс Варбурга [5,6]). Однако в нашем случае ток заряда/разряда протекает в пористой среде (анодном композитном электроде). В подобных случаях импеданс рассчитывают для модельной цепи резисторов и емкостей, предположительно соответствующей объекту исследования. Во всех работах, анализировавших перенос зарядов с учетом диффузии в пористой системе, показано, что в таком случае угол наклона будет отклоняться от 45° , как было бы в случае диффузии в пустом пространстве.

Прямая ветвь с постоянным наклоном также известна и интерпретирована, в электрохимии ее принято описывать элементом СЗУ (constant phase element, или элементом постоянной фазы; см., например, в [2]). Природа элемента постоянной фазы не вполне однозначна. По-видимому, подобное поведение импеданса может быть вызвано несколькими не исключающими друг друга причинами. Так, например, в [7] показано, что СРЕ может быть обусловлен фрактально-подобным характером организации системы проводящих ионов.

Большая величина наклона линейной, самой низкочастотной ветви в импедансе ионисторов имеет ясный смысл. Импеданс последовательного соединения резистора и конденсатора описывается годографом — вертикальным лучом, идущим вверх от горизонтальной оси в бесконечные значения мнимой составляющей импеданса по мере уменьшения частоты. Луч пересекает горизонтальную ось (ось действительных значений) в точке, соответствующей величине резистора, последовательно присоединенного к конденсатору.

В пористой среде, по мере измерения импеданса на все более низких частотах (что соответствует движению вдоль годографа), переменное напряжение проникает во все более глубокие области пористой среды; при этом, очевидно, переменный ток проходит все больший путь в глубь пористой среды и измеряемое активное сопротивление должно увеличиваться. Графически это соответствует постепенному сдвигу вправо годографа, который был бы вертикальной линией при постоянных R и C . Как указывалось выше, постоянный угол наклона в этой области (т. е. линейность) связывают с фрактально-подобным характером организации системы проводящих ионов [7].

Уменьшение эффективного последовательного сопротивления легко определяется графически. Ему соответствует значение действительной части импеданса Z' , которое отсекается на действительной оси в точке пересечения этой оси и продолжения прямолинейного участка. Это непосредственно видно из графиков. Уменьшение эквивалентного последовательного сопротивления будет обсуждаться также далее, при анализе дуг в среднечастотной области, где такая зависимость также наблюдается.

Этот же эффект различим на рис. 2, а. Кривые Z' для больших амплитуд переменного напряжения расположены ниже, что соответствует уменьшению сопротивления. Аналогично расположены и кривые Z'' на рис. 2, б, из чего следует, что и эффективная емкость с увеличением амплитуды также увеличивается. Этому второму эффекту авторы видят простое объяснение. Емкость ионистора обеспечивается за счет внутренней поверхности пор в анодном электроде, но не все поры доступны и полностью дают вклад в суммарную емкость. Однако если уменьшается последовательное сопротивление (в нашем случае из-за увеличения амплитуды), то относительно глубоко лежащие поры становятся более доступными. Таким образом, увеличение эффективной емкости может являться следствием уменьшения эффективного сопротивления.

Таким образом, нелинейность характеристик в низкочастотной области находит достаточно надежное объяснение.

Отдельный интерес представляют слабо выраженные дуги в среднечастотной области годографов. Годографы, содержащие дуги в промежуточной области, приведены в работе [4], в которой рассчитывался импеданс пористого электрода. При этом степень выраженности дуги зависела от профиля пор. Для пор с широким устьем, сужающимся в глубь материала, дуги отсутствовали совсем. По мере того как форма поры становилась все более закрытой, через цилиндрическую форму к сферической с достаточно узким проходом-горловиной, дуга становилась все более выраженной. Данная работа признается и широко цитируется, и нам также следует опираться на ее результаты.

Тем самым вопрос о нелинейности в среднечастотной области сводится к следующему: почему импеданс узкого горла, определяющего доступность поры, зависит от величины переменного тока? Заметим, что в данном случае ток и напряжение не являются синонимами. Напряжение, до которого заряжается ионистор постоянным током, локализовано на емкости — внутренней поверхности пор. Оно статично, и эксперимент показывает, что зависимость характеристик от этого напряжения весьма слабая. Переменное напряжение практически не изменяет заряд ионистора, но оно создает ток, протекающий через горловину поры, даже если действующее переменное напряжение много меньше статического напряжения зарядки ионистора.

Обращаясь к данным эксперимента, заметим также, что обсуждаемые дуги в промежуточной частотной

области сжимаются по мере увеличения переменного напряжения (т.е. переменного тока через горловину), что однозначно должно соответствовать уменьшению эффективного сопротивления горловины [3].

Для дальнейшего анализа авторы попытались выявить частотные зависимости точек (частот) на годографах, которые соответствуют смене режимов (т.е. переходам от режима А к режиму В и далее — к С, D, E). Положение точек определялось визуально

- 1) по графикам годографов,
- 2) на зависимости фазового угла импеданса от частоты для соответствующих графиков.

Результаты показаны на рис. 5. Видно, что переход с первой дуги (участок А) на участок В практически не зависит от частоты. Относительно слабая зависимость наблюдается и для точки перехода между режимами D и E. Достаточно сильно зависимость положения точек перехода между режимами проявляется как раз для граничных точек дуг в среднечастотной области (переходы от В к С и от С к D). Как следует из данных на рис. 5, характерные точки дуги смещаются в более высокие значения частоты по мере увеличения амплитуды переменного тока.

На рис. 6 показана зависимость от амплитуды переменного напряжения частоты, соответствующей центральной части дуги. Как видно, зависимость достаточно хорошо описывается прямой линией, правда, несколько отклоняющейся от начала координат. Сжатие и сдвиг в меньшие значения среднечастотной дуги также свидетельствуют о снижении действительной части импеданса, т.е. уменьшении сопротивления [2,3]. Данный результат находится в соответствии с тем, как выше интерпретирована зависимость низкочастотных ветвей.

Таким образом, вопросом, требующим объяснения, остается уменьшение последовательного сопротивления при увеличении амплитуды переменного тока. Напомним, что такое уменьшение следует из наших данных по низкочастотной области E и по величине и по положению дуги в области промежуточных частот C.

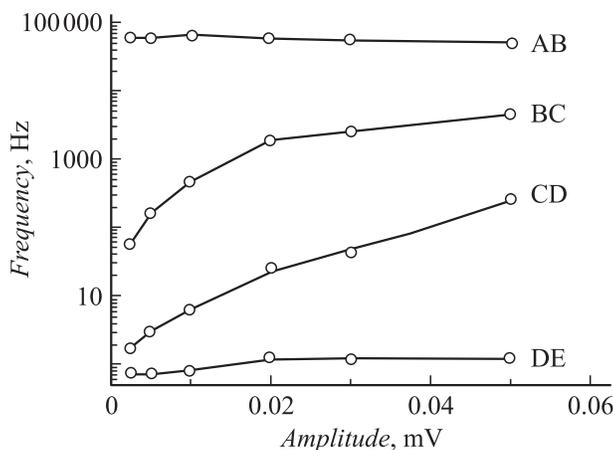


Рис. 5. Зависимость частоты точек смены режима ионистора (границ между фрагментами годографов) от амплитуды переменного напряжения.

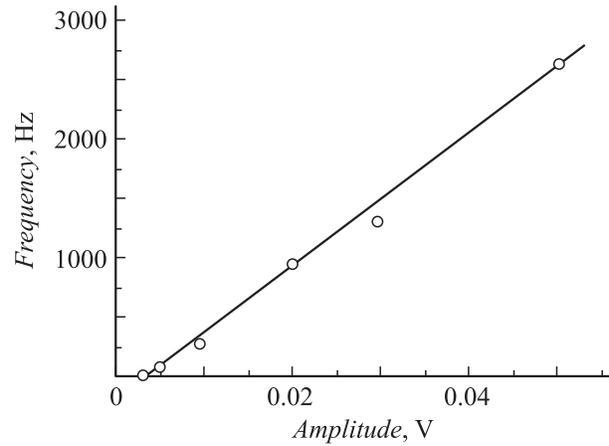


Рис. 6. Зависимость положения (середины) низкочастотной дуги от амплитуды переменного напряжения.

Относительно простой причиной такого увеличения мог бы быть нагрев материала при приложении переменного тока увеличивающейся амплитуды. Однако это кажется маловероятным по двум аспектам — амплитуды переменных (измерительных) токов малы. Также следов разогрева не наблюдается по положению первой (высокочастотной) полуокружности. К тому же зависимость положения второй дуги от амплитуды (в котором проявляется сопротивление ионного проводника в каналах-горловинах пор) далека от квадратичной (см. рис. 6). По сумме аргументов тепловой механизм представляется маловероятным.

Авторы считают, что в данном случае эффект мог быть вызван еще одним, специфическим для суперионного проводника механизмом. Электрическая проводимость в суперионных проводниках обеспечивается перескоками подвижных ионов (в нашем случае — катионов Ag^+) по наборам разрешенных позиций. Однако в отличие от проводника с электронными носителями ионы четко локализованы и кулоновски взаимодействуют с соседями. Для перескока иона недостаточно наличия соседней свободной позиции; необходимо, чтобы в некоторой окрестности этой позиции образовалась флуктуация плотности заряда соответствующего знака. Только так может реализовываться характерная для суперионников низкая энергия активации прыжка. Достаточно подробно ситуация была проанализирована для случая суперионного иодида серебра в работе [8]. В этой работе расчетно было показано, что корректное описание суперионной проводимости в AgI требует учета четырехчастичных корреляций в подвижной решетке. Экспериментально наличие динамических корреляций подвижных ионов на значительной длине было показано методом лазерной спектроскопии для проводника с проводимостью по ионам Na^+ [9].

Кажется правомерным предположить, что протекающие ток требует несколько иного взаиморасположения подвижных катионов по разрешенным позициям, чем при отсутствии тока. Косвенные подтверждения такого

предположения видны в работах [7,10]. Поскольку бестоковому состоянию должны соответствовать состояния с минимальной энергией, то распределение проводящих ионов по позициям в решетке в присутствии тока должно требовать несколько большей энергии, чем бестоковое их расположение. Таким образом, возможно, что увеличение ионной проводимости в каналах связано с несколько иным расположением катионов при протекании тока в них. То, что этот эффект проявляется именно в каналах, легко объяснимо — вследствие малости диаметра таких каналов в них должна быть достаточно высокая плотность тока по сравнению с плотностью в объемном проводнике. В принципе, предложенный механизм близок к нагреву проводника, так как также требует затраты энергии протекающего тока. Однако имеется в виду не просто тепловое разупорядочение, а возникновение конфигураций в системе подвижных ионов, требующих более высоких энергий по сравнению с основным, бестоковым состоянием, что не равнозначно.

Выводы

Обнаружена зависимость годографов импеданса от величины переменного напряжения, существенно более сильная, чем зависимость тех же годографов от приложенного постоянного напряжения. Предложена интерпретация наблюдавшегося эффекта, учитывающая особенность процесса электропроводности суперионного проводника в пористой углеродной матрице.

Результаты работы имеют значение в качестве диагностической методики для определения перспективности применения тех или иных пористых материалов при создании ионисторов. Наличие и степень выраженности дуги годографа в среднечастотной области характеризует степень открытости поры, независимость от величины эффективного последовательного сопротивления. Такая информация полезна для выбора материала для ионисторов, но не может быть получена по результатам других измерений.

Работа была поддержана программой президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] *Helmholz H.* // Ann. Phys. (Leipzig). 1853. Bd 89. N 1. S. 211.
- [2] *Barsukov E., Macdonald J.R.* // Impedance Spectroscopy — Theory, Experiment and Applications. NY: Wiley-Interscience, 2005. 595 p.
- [3] *Букун Н.Г., Укше Е.А., Укше А.Е.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 1. С. 110.
- [4] *Keiser H., Beccu K.D.* // Electrochim. Acta. 1976. Vol. 21. N 4. P. 539.
- [5] *Warburg E.* // Ann. Phys. Chem. 1899. Vol. 67. N 3. P. 493.
- [6] *Brett C.M.A., Brett A.M.O.* Electrochemistry. Principles, Methods, and Application. Oxford: Oxford University Press, 1993. 464 p.

- [7] *Укше А.Е.* // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 1. Р. 125.
- [8] *Исаакян Д.Т., Соколов С.Р.* // Электрохимия. 1988. Т. 24. № 1. С. 152.
- [9] *Компан М.Е.* // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 531.
- [10] *Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И.* Суперионные проводники. М.: Наука, 1993. 287 с.