

Лабораторная работа по теме: "Свойства электродов"

Пискунова Ольга, Делинkevич Мария Б06-205

1 марта 2024 г.

Цели:

1. Исследование базовых свойств электродов, способности поляризоваться (изменять заряд) под действием внешнего напряжения.
2. Знакомство с факторами, определяющими свойство поляризуемости
3. Знакомство с принципом работы трехэлектродной схемы, требованиям к электродам и их расположению
4. Знакомство с понятием лимитирующей стадии электрохимической реакции и двумя принципиально разными причинами изменения потенциала электрода в условиях протекания тока - при быстрой и медленной электрохимической стадии.
5. Особые требования к элементам трехэлектродной схемы при исследовании вольт-амперных характеристик протекающих реакций.
6. Получение хлорсеребряного электрода и изучение его свойств.
7. Исследование свойств платинового электрода в условиях поляризуемости и обратимости. Оценка ключевых параметров диффузионной и кинетической стадий электрохимической реакции.

Задачи:

1. Снять циклические ВАХ электродов при катодной и анодной поляризации.
2. Получить хлорсеребряный электрод.
3. Снять циклическую ВАХ в случае поляризуемого и неполяризуемого рабочего электрода.
4. Снять стационарные кривые поляризации для Pt электрода в зависимости от концентрации окислителя в растворе, скорости перемешивания.
5. Измерить ЭДС двух хлорсеребряных электродов в растворах одинаковой и различной концентрации электролитов HCl и KCl.

В работе используются: водные растворы HCl 0.1M, KCl 1M, K₃[Fe(CN)₆] 0.1M, K₄[Fe(CN)₆] 0.1M, хлорсеребряный электрод сравнения (в 3.5M KCl), программное обеспечение, потенциостат, рабочий Ag электрод (после 2.1 – Ag|AgCl электрод), Pt рабочий электрод, Pt противоэлектрод, магнитная мешалка, колба, штатив.

1. Теоретическая часть

1.1. Поляризуемые и неполяризуемые электроды

Поляризация - изменение потенциала под действием электрического тока (фарадеевский ток (ОВР) или ток заряжения (ДЭС)). *Схема Эршлера-Рэндлса* - простейшая эквивалентная схема электрода и включает параллельно соединенные емкость ДЭС C и сопротивление фарадеевской реакции Θ (существует энергетический барьер) с последовательно соединенным омическим сопротивлением объема раствора R_p . Большая Θ затрудняет протекание реакции разряда и при незначительных перенапряжениях все приложенное напряжение идет на зарядку емкости ДЭС. В таком случае электрод *идеально поляризуемый*. Абсолютно идеально поляризуемых электродов нет, говорят об области поляризуемости (с ростом заряда и потенциала электрода ток электрохимической реакции начинает преобладать над током заряжения).

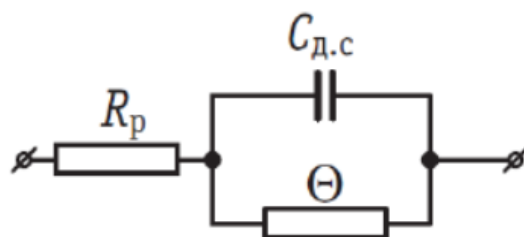


Рис. 1. Схема Эршлера-Рэндлса

Идеально неполяризуемые или *обратимые* электроды - с низким сопротивлением реакции разряда Θ . Они находятся в равновесии с продуктами э/х реакции и зарядить их поверхность внешним напряжением невозможно. В ответ возникает ток, сбрасывающий "лишний" заряд. Все электроды сравнения обладают высокой плотностью тока обмена. Изменить потенциал можно, варьируя концентрацию потенциал-определяющих ионов (неизбежно изменяется при протекании значительного тока). Данного типа электроды не описывают электрическими схемами.

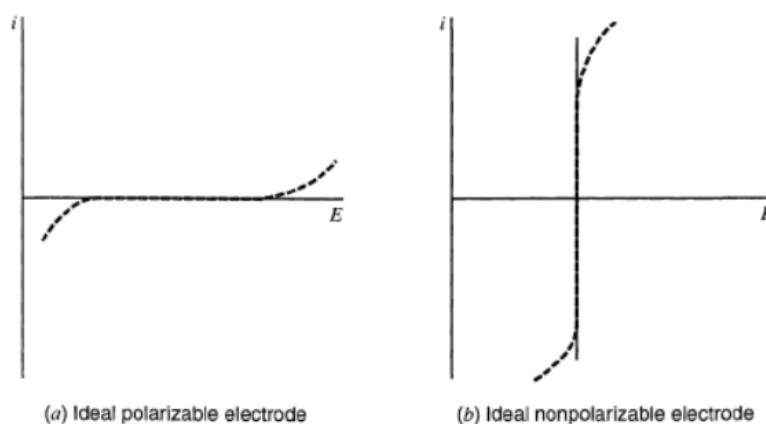


Рис. 2. Зависимости тока от потенциала для идеально поляризуемого (а) и неполяризуемого (б) электродов; штриховые линии - поведение реальных.

1.2. Трехэлектродная э/х ячейка

При создании разности потенциалов между рабочим и вспомогательным электродами они заряжаются и часть разности потенциалов падает в ДЭС вблизи поверхности. При протекании тока электрохимической реакции дополнительным неизвестным будет омическое падение напряжения IR в растворе: $U = E_0 + |\Delta E_P| + |\Delta E_B| + IR$

Независимо меняются три величины, двухэлектродная схема не применима. Третьим электродом вводят электрод сравнения (идеально обратимый), который соединен с рабочим высокоомным милливольтметром, через который практически не течет ток (следовательно неизменяемый потенциал). Тем самым известно изменение потенциала на рабочем электроде. Требования к вспомогательному электроду - большая площадь поверхности чтобы не лимитировалась измеряемая величина.

На катоде протекают реакции восстановления, на аноде - окисления. В отечественной литературе за положительный принят анодный ток: $Ox + ne = Red$.

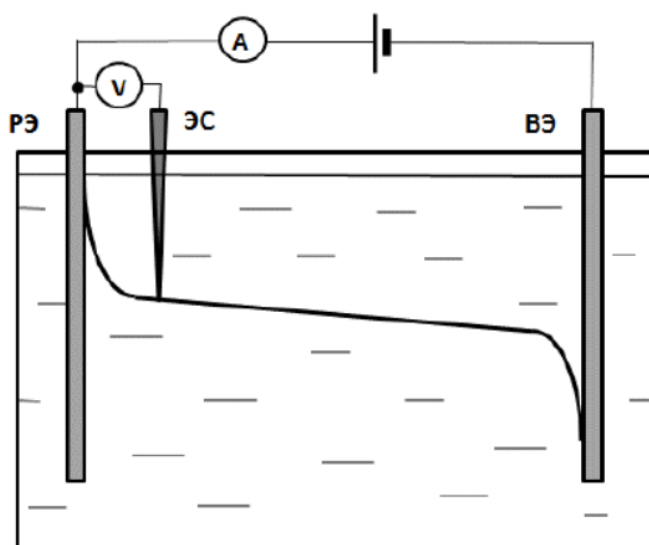


Рис. 3. Трехэлектродная схема (вэ, рэ, эс - вспомогательный, рабочий электроды, электрод сравнения)

1.3. Электроды сравнения

Выступают идеально неполяризуемые электроды со (стабильным) значением потенциала, определяемым составом раствора. Части используют водородный электрод или электроды второго рода. Например, хлорсеребряный электрод: $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$

При низких потенциалах катодный процесс восстановления из хлорида, при высоких - анодное окисление до ионов серебра при взаимодействии с адсорбированными ионами хлора.

Преимущества:

- обратимы, ибо низкое сопротивление реакции передачи электрона на электрод и обратно обеспечено наличием плотного адсорбционного слоя $AgCl$, где ионы серебра лишены гидратной оболочки и поэтому максимально близко расположены к поверхности металла.
- восстановление потенциалов даже после кратковременной поляризации. В отличие от электродов первого рода после пропускания тока концентрация ионов серебра в растворе не меняется, т.к. определяется произведением растворимости и значительной концентрацией хлорид-ионов в растворе

- близкое расположение труднорастворимой соли к поверхности способствует и быстрому протеканию диффузионной стадии. При катодной поляризации ионы серебра поступают на электрод непосредственно из адсорбированного слоя AgCl , а не из раствора. Анодная поляризация, приводящая к растворению серебра, не требует подвода реагентов.
- удобство в работе

Благородные металлы в интервале потенциалов около п.н.з. идеально поляризуемы, но их инертную поверхность можно использовать в качестве передатчика электронов в окислительно-восстановительном процессе (в присутствии окр. пары), получая окислительно-восстановительные электроды.

1.4. Многостадийность прохождения электрического тока

Деление на поляризуемые и неполяризуемые электроды определяется величиной активационного барьера и скоростью кинетической стадии переноса заряда на электроде. Типичная схема включает следующие стадии: массопереноса из раствора к электроду, адсорбция, перенос заряда на электрод (разряд). Самая медленная стадия будет определять силу тока.

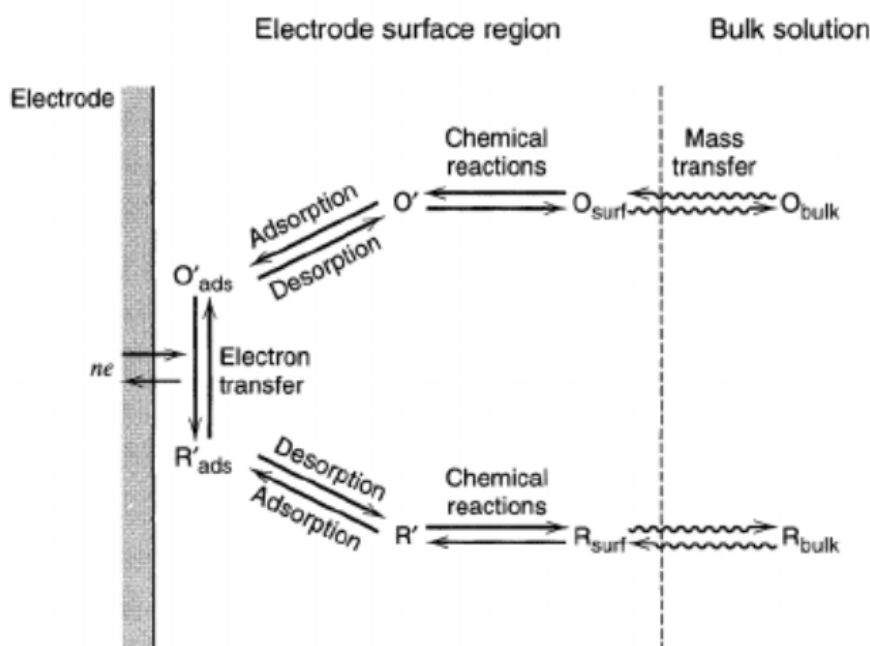


Рис. 4. Стадии электродной реакции.

1.5. Диффузионно-лимитированный процесс и концентрационная поляризация

Если кинетическая стадия протекает быстро (обратимые электроды), то величина тока определяется массопереносом, а точнее диффузией (миграция элиминируется добавлением индифферентных электролитов, подавляющих омическое падение напряжения и создающих движущую силу). Диффузионным называют приэлектродный неперемешиваемый слой с градиентом концентрации. Поток диффузии по направлению, перпендикулярно

электроду пропорционален (с коэффициентом диффузии) градиенту концентрации:

$$j_d = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Отличие поверхностной концентрации от ее объемного значения обуславливает сдвиг потенциала от равновесного значения (существовавшего до пропускания тока), поэтому такой сдвиг называется *концентрационной поляризацией*. Рассмотрим катодный процесс на электроде первого рода: $Me^{n+} + ne = Me$. Величину перенапряжения определяем по уравнению Нернста:

$$\eta = E - E_p = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_i^s}{c_i^b} \quad (2)$$

В условиях стационарности концентрация внутри диффузионного слоя спадает линейно, где δ - толщина диффузионного слоя:

$$i = -nFD \frac{c_i^b - c_i^s}{\delta} \quad (3)$$

Диффузионно-лимитированный ток растет пока растет градиент концентрации и называется *предельным диффузионным током* при $c_i^s = 0$:

$$i_d = -nFD \frac{c_i^b}{\delta} \quad (4)$$

Объединим (3) и (4) и подставим в (2):

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_d} \right) \quad (5)$$

Тогда классическая вольт-амперная характеристика (при малых перенапряжениях ток растет пропорционально напряжению и стремится к i_d):

$$i = i_d \left(1 - \exp\left(-\frac{nF\eta}{RT}\right) \right) \quad (6)$$

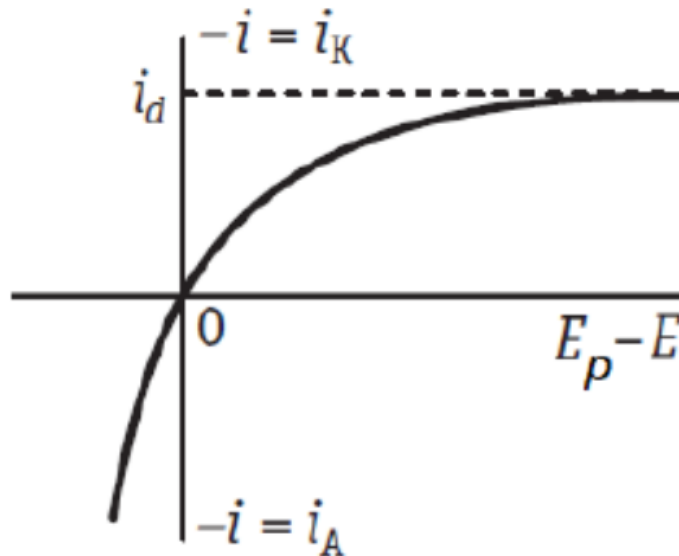


Рис. 5. Зависимость тока от концентрационной поляризации при разряде ионов металла на одноименном металле.

При анодной поляризации процесс растворения металла не встречает диффузионных ограничений. Если и окислитель, и восстановитель требуют диффузии из раствора для протекания прямого и обратного процессов, например, $[Fe(CN)_6]^{3-} + e = [Fe(CN)_6]^{4-}$, уравнение имеет следующий вид:

$$\eta = E - E_p = \frac{RT}{nF} \ln(1 - \frac{i}{i_d^{(O)}}) - \frac{RT}{nF} \ln(1 + \frac{i}{i_d^{(R)}}) \quad (7)$$

Потенциал идеально неполяризуемого электрода, где кинетическая стадия разряда не лимитирует процесс, может быть отклонен от равновесного значения, а в области незначительных перенапряжений вольтамперная характеристика линейна с наклоном, определяемым величиной предельного диффузионного тока.

1.6. Кинетические закономерности стадии переноса электрона

На идеально неполяризуемых изучают диффузионно лимитированный ток, в то время как кинетику стадии разряда на идеально поляризуемых на границе области поляризуемости. При $E > E_p$ протекает анодный ток, в IUPAC анодное перенапряжение стадии переноса электрона $\eta = E - E_p$ считается больше нуля. Предполагаем, что изменение заряда происходит в элементарной стадии. Тогда в не слишком широком температурной интервале, в предположении линейной зависимости энергий активации катодного и анодного процессов от потенциала электрода (в некотором интервале перенапряжений), без учета строения заряженной межфазной границы и изменения концентрации реагентов вблизи электродов, можно записать, где α коэффициент в линейной зависимости энергии активации от E для анодного процесса:

$$i = nFk_{cR} * \exp(\frac{\alpha nFE}{RT}) \quad (8)$$

Величина *плотности тока обмена* прямо характеризует обратимость реакции. Уравнение Батлера-Фольмера:

$$i = i_a - i_k = i_0(\exp(\frac{\alpha nF\eta}{RT}) - \exp(-\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT})) \quad (9)$$

при $\eta \gg \frac{nF}{RT} \approx 25\text{мВ}$ пренебрегаем второй экспонентой:

$$\eta \approx -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln i_k \quad (10)$$

При коэффициенте переноса $a = RT \ln i_0 / \alpha nF$ и $b = 2.3RT / \alpha nF$ получаем формулу Тафеля:

$$\eta = a + b \lg i \quad (11)$$

В области малых перенапряжений ($\eta \ll (RT/nF) \approx 25\text{ мВ}$), т.е. если электродный потенциал слабо отклоняется от E_p , парциальные токи сравнимы. В этих условиях, можно разложить в ряд экспоненты в уравнении поляризационной кривой (9) и, ограничившись двумя первыми членами разложения, получить следующее выражение:

$$\eta \approx \frac{RT}{nF} \frac{i}{i_0} = \Theta i \quad (12)$$

Величину $\Theta = RT/(nFi_0)$ называют сопротивлением стадии переноса заряда. Чем больше ток обмена тем меньше отклонение от равновесного потенциала.

При больших катодных перенапряжениях $\eta_k = -\eta \gg RT/nF$

$$\eta_k \approx -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln |i| \quad (13)$$

1.7. Измерения при непрерывной развертке потенциала: циклическая вольтамперометрия

Электрический ток имеет две компоненты - емкостную и разрядную. При постоянном напряжении емкостным током можно пренебречь. При линейно развертке потенциала меняется $C = \frac{dq}{d\phi} = \frac{I_c}{\frac{d\phi}{dt}}$. Тогда сумма тока разряда и емкостного пропорциональна скорости развертки. При нарастающем напряжении емкостной ток положительный. При циклической вольтамперометрии, когда напряжение меняется по закону периодических треугольных импульсов, с ростом скорости развертки кривая при растущем потенциале будет все дальше отстоять от кривой при спадающем потенциале. При исследовании рабочего электрода его ток должен быть лимитирующим (вспомогательный с большой поверхностью/емкостью).

Методом циклической вольтамперометрии изучают процессы адсорбции с переносом заряда.

2. Ход работы и обработка результатов

2.1. Получение и проверка работы хлорсеребряных электродов

1. Электроды промываем в дистиллированной воде, подключаем по трехэлектродной схеме: Comp и Work(+) вместе к рабочему Ag рабочему, Counter(-) к Pt противо-электроду, Ref(-) к хлорсеребряному (3.5M KCl)
2. Ячейку заполняем 50 мл 0.1M HCl
3. Серебряную проволоку очищаем от слоя хлорида катодной поляризацией в режиме линейной развертки потенциала от 0 до -1500 мВ со скоростью 10 мВ/с



Рис. 6. Катодная поляризация серебряной проволоки

При малых отклонениях от равновесного потенциала на катоде протекает реакция восстановления $i_k < 0$: $AgCl + e = Ag + Cl^-$. Процесс лимитирован диффузионно (кинетическая стадия не затруднена). После восстановления всего хлорида электрод становится серебряным первого рода, ток снова ноль. Далее наблюдаем выделение

водорода при больших отрицательных потенциалах по реакции $2H^+ + 2e = H_2$ и получаем линейную зависимость (омически лимитированный процесс). Эквивалентная схема Э-Р в это случае представлена последовательными резисторами.

4. Чтобы получить хлорсеребряный электрод создаем слой хлорида анодной поляризацией в течение 10 минут в потенциостатическом режиме при 200 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Наблюдаем изменение цвета серебряной проволоки до черно-коричневого и газовыделение на платине. Протекает реакция окисления, анодный ток положительный: $Ag + Cl^- - e = AgCl$

2.2. Поляризуемые и неполяризуемые электроды

1. Заливаем в ячейку 50 мл 1М KCl. В программе выбираем потенциостатический режим работы, циклическую развертку потенциала по времени, скорость развертки – около 100 мВ/с, скорость регистрации – 13 точек в секунду, около 5 циклов.
2. Пункт а). Подключаем контакты “Comp” и “Work” (+) потенциостата к полученному Ag|AgCl. С помощью потенциостата проводим измерение циклической вольт-амперной характеристики для рабочих электрода Ag/AgCl электрода (от –150 до 150 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения) в растворе 1 М KCl.
3. Пункт б). Подключаем контакты “Comp” и “Work” (+) потенциостата к Pt электроду, проводим измерение циклической вольт-амперной характеристики (в диапазоне потенциалов от –900 до 1150 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения) в растворе 0,5 или 1 М KCl. При больших перенапряжениях происходят реакции окисления/восстановления воды на платиновом электроде.

катодный ток: $H_3O^+ + e(Pt) = Pt - H_{ads} + H_2O$

анодный ток: $Pt + H_2O = Pt - O_{ads} + 2e(Pt) + 2H^+$

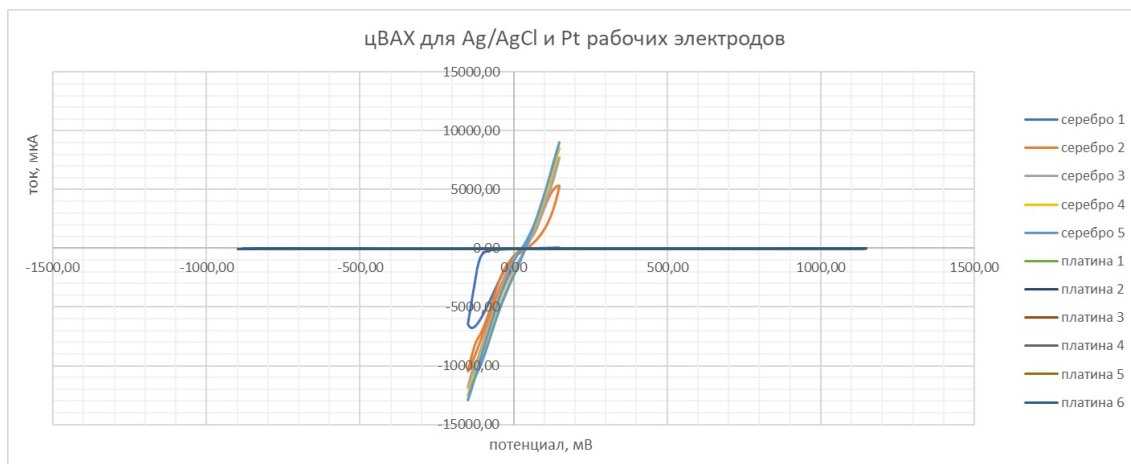


Рис. 7. цВАХ для Ag и Pt РЭ

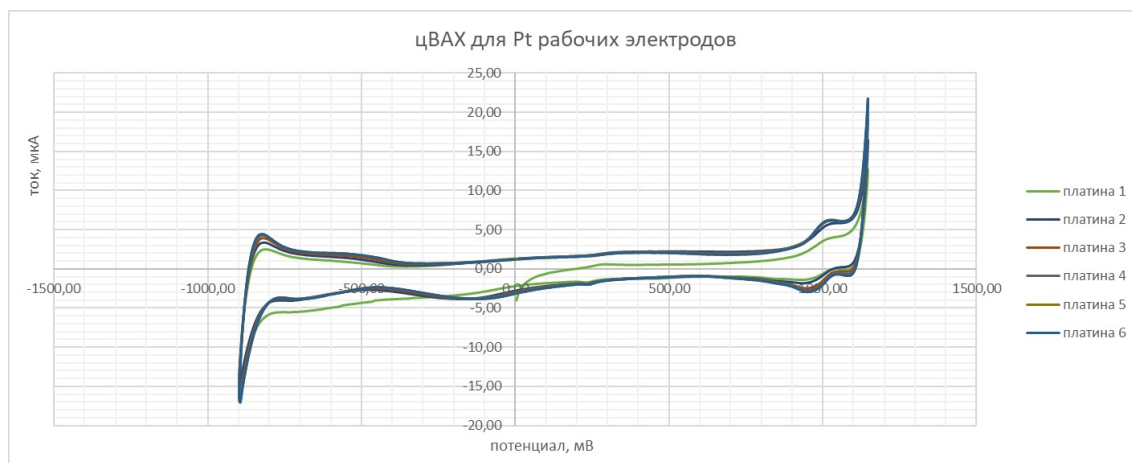


Рис. 8. цВАХ Pt

Pt электрод является идеально поляризуемым на области -800 до 1000 мВ, т.к. его цВАХ соответствует графику идеально поляризуемого электрода.

Полученный хлорсеребряный электрод является идеально неполяризуемым на области -150 до 150 мВ, что следует из вида ВАХ. Процесс: $AgCl + e = Ag + Cl^-$ $E^0(AgCl/Ag) = 0.222V$ (отн водородного), по уравнению Нернста в 3.5М KCl его потенциал 0.19В. $E^0(H_2O|H_2) = -0.413V$, $E^0(O_2|OH^-) = 0.82V$

2.3. Стационарные кривые поляризации для Ox-Red электрода

1. В качестве рабочего берем Pt электрод с малой площадью поверхности. регистрации – 13 точек в секунду, около 5 циклов.
2. Помещаем мешальник в электрохимическую ячейку, включив магнитную мешалку. Добавляем в ячейку по 1 мл 0.1 М раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0.1 М $K_4[Fe(CN)_6]$ (в присутствии 50 мл 1 М KCl (фоновый электролит)). Потенциал разрыва цепи = 283.2 В. Регистрируем катодную и анодную поляризационные кривые в диапазоне от 0 до -400 мВ и от 0 до 400 мВ (относительно потенциала разрыва цепи) при постоянной скорости перемешивания раствора. Используем режим линейной развертки потенциала со скоростью 5 мВ/с, диапазон тока – 200 мкА. Перед началом регистрации каждой стационарной кривойждаемся установления стационарного потенциала.
3. Последовательно добавляем 5 раз по 2 мл раствора $K_3[Fe(CN)_6]$, снимая кривые поляризации.
4. В конечном растворе повторяем измерение поляризационных кривых Pt электрода при скорости \approx в 4 раза выше.

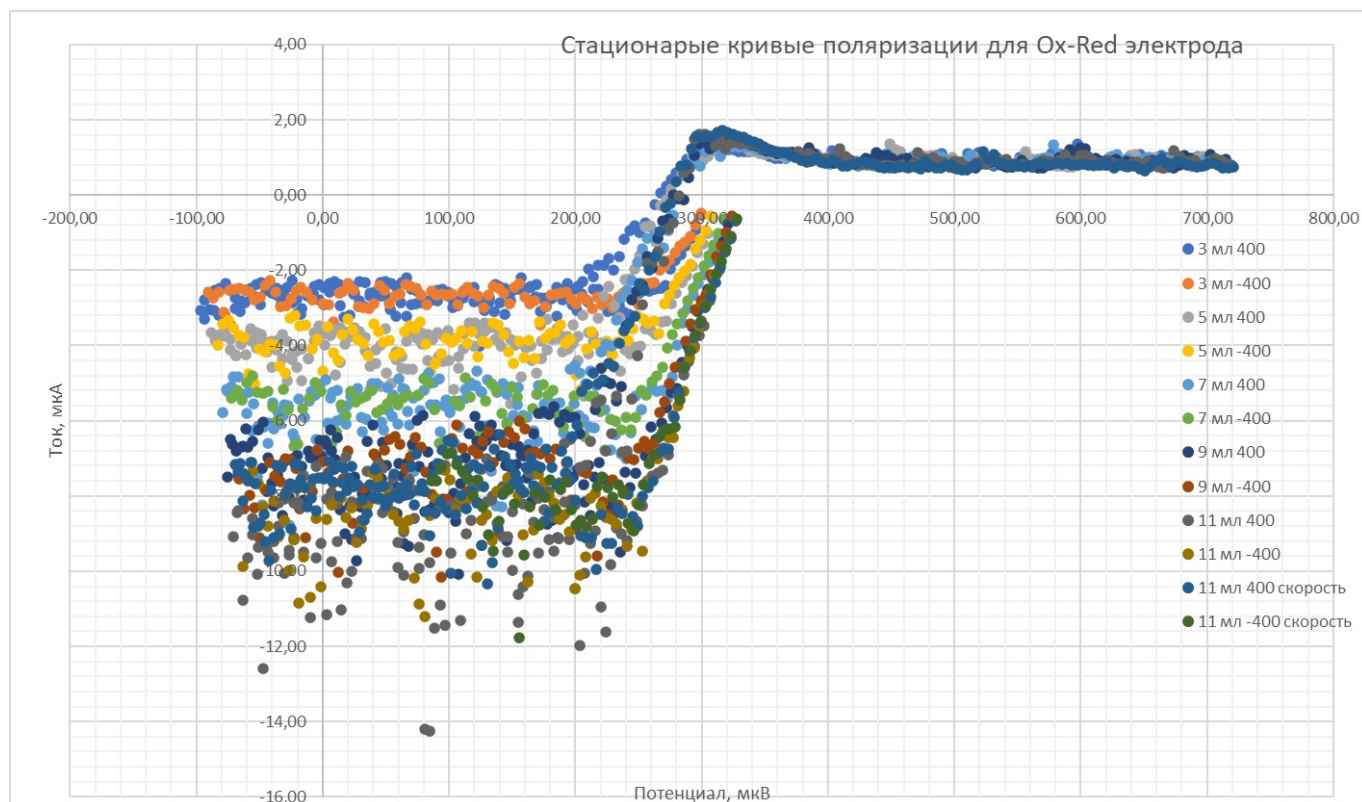


Рис. 9. Стационарные кривые поляризации для Ох-Red электрода

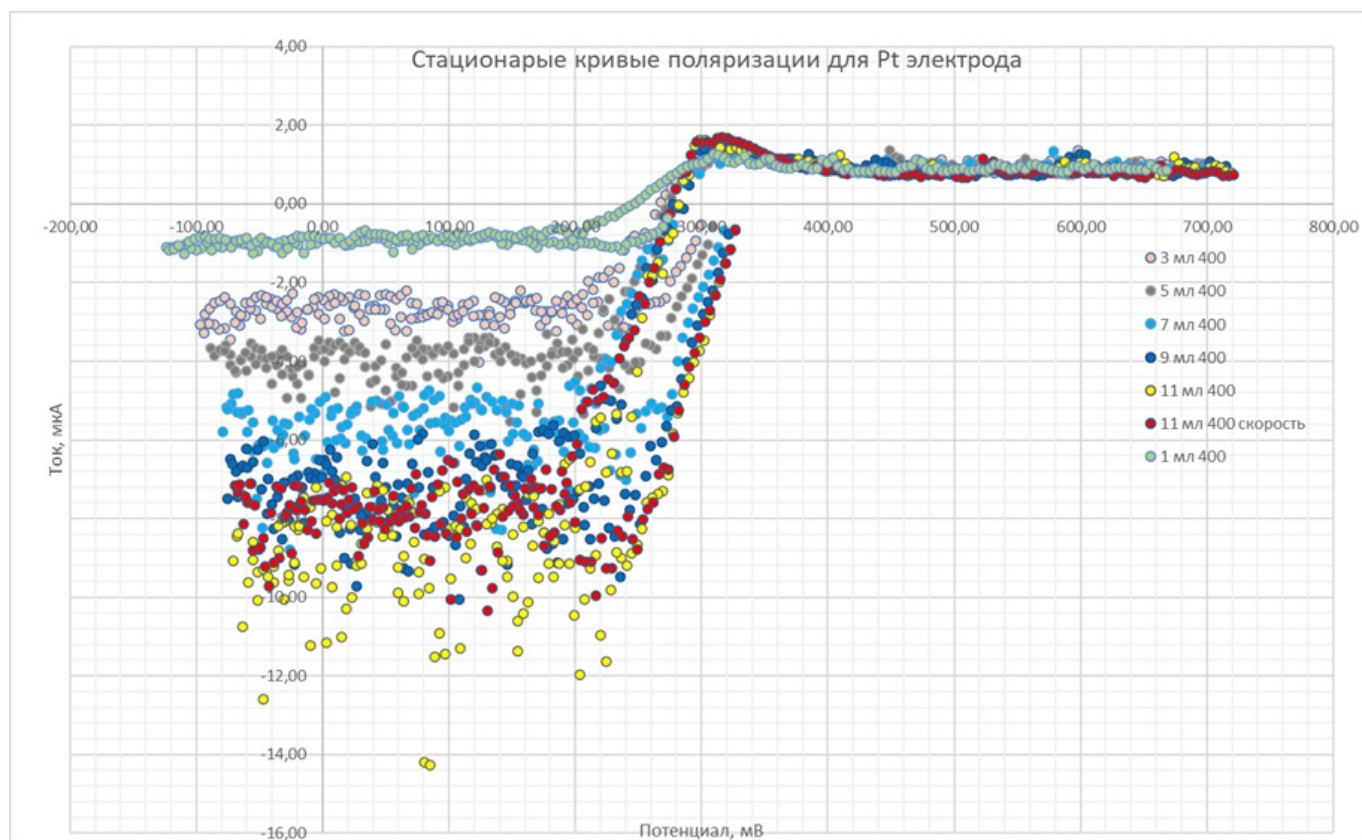


Рис. 10. Стационарные кривые анодной поляризации для Ох-Red электрода

Катодная поляризация $[Fe(CN)_6]^{3-} + e = [Fe(CN)_6]^{4-}$

Анодная поляризация $[Fe(CN)_6]^{4-} - e = [Fe(CN)_6]^{3-}$

При положительных перенапряжениях относительно потенциала разрыва цепи предельный диффузионный ток практически не зависит от концентрации окисленной формы, при отрицательных - растет с увеличением концентрации.

| V(KCl 1M), мл | V(K ₄ [Fe(CN) ₆] 0.1 M), мл | Концентрация K ₃ [Fe(CN) ₆] | | C(K ₃ [Fe(CN) ₆]), M | id, мкА |
|---------------|--|--|-------------|---|---------|
| | | V(K ₃ [Fe(CN) ₆] 0,1M), мл | V общий, мл | | |
| 50 | 1 | 1 | 52 | 0,0019 | 0,947 |
| 50 | 1 | 3 | 54 | 0,0056 | 2,7154 |
| 50 | 1 | 5 | 56 | 0,0089 | 4,0193 |
| 50 | 1 | 7 | 58 | 0,0121 | 5,8326 |
| 50 | 1 | 9 | 60 | 0,0150 | 7,3617 |
| 50 | 1 | 11 | 62 | 0,0177 | 8,9622 |

Таблица 1. Данные при последовательном добавлении Oх

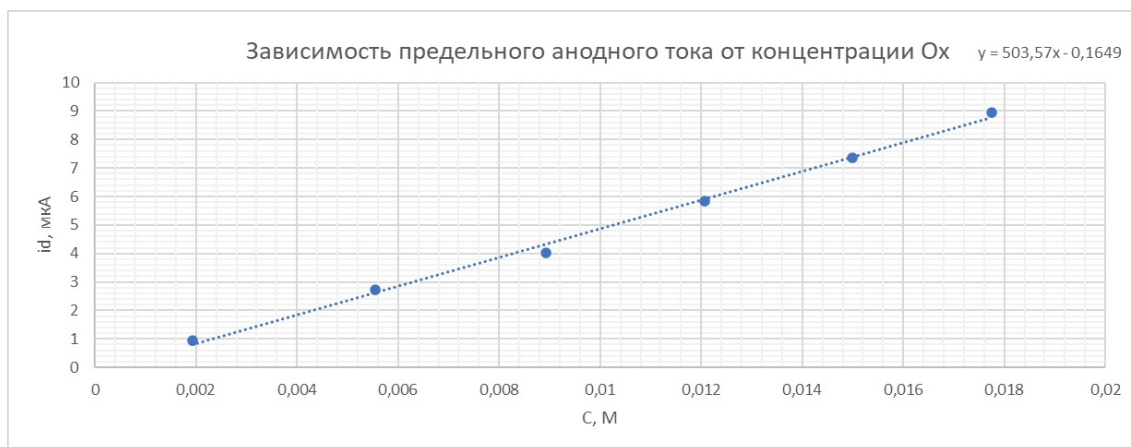


Рис. 11. Зависимость предельного диффузионного тока от концентрации Oх

$k = 503.57$ мкА/М. По формуле (4) найдем δ - толщину неперемешиваемого слоя,

$$S = 2\pi rl + \pi r^2, \text{ где } l = 1\text{мм}, r = 0.45\text{мм}. D_{red} = 0.89 \cdot 10^{-9}\text{м}^2/\text{с}$$

$$\delta = FD_{red}S/k = \frac{96485 \cdot 0.89 \cdot 10^{-9} \cdot 3.46 \cdot 10^{-6}}{503.57 \cdot 10^{-9}} = 0.00059\text{м}$$



Рис. 12. Кривая поляризации платинового электрода при одинаковых концентрациях солей и разной скорости перемешивания

В целом наблюдаем уменьшение предельного диффузионного тока по модулю при перемешивании.

В стационарных условиях при отсутствии тока построим зависимость величины стационарного потенциала электрода от логарифма отношения концентраций в соответствии с уравнением Нернста:

$$E(i = 0) = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}} \quad (14)$$

| v, мл | E _p , мВ | ln(C ₃ /C ₄) |
|-------|---------------------|--------------------------------------|
| 1 | 283,2 | -3,95124 |
| 3 | 310,2 | -2,89037 |
| 5 | 321,3 | -2,41591 |
| 7 | 328,6 | -2,11453 |
| 9 | 335,52 | -1,89712 |
| 11 | 339,4 | -1,72924 |

Таблица 2. Данные при изменении концентрации Oх

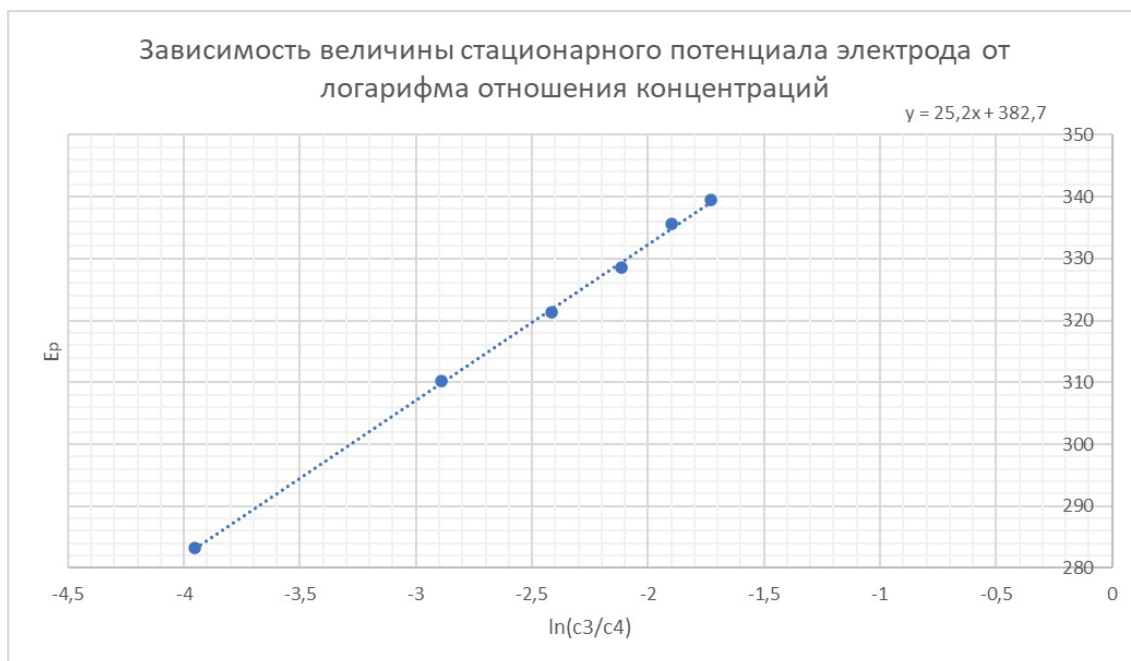


Рис. 13. Зависимость стационарного потенциала от логарифма отношения концентраций Ох к Red

Из графика $RT/nF = 25.2$ мВ. Тогда $n=1.02$, что согласуется с процессом. Максимальное количество феррицианида, превратившееся в ферроцианид по ф-ле Фарадея: $\frac{It}{nF} = \frac{200 \cdot 10^{-6} \cdot 238}{1 \cdot 96500} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль.

2.4. Определение диффузионного потенциала

- Подключаем потенциостат к двум Ag/AgCl электродам по двухэлектродной схеме (“Counter” и “Ref” к одному электроду, “Work” и “Comp” – к другому). Ведем измерения в режиме мониторинга. Разность потенциалов двух электродов в одном растворе в один общий раствор KCl или HCl.
- Соскабливание части покрытия не проводилось
- Один электрод помещаем в 0,1 М раствор HCl, а второй – в раствор HCl концентрацией 1М, стаканы соединены электролитическим мостиком, заполненным 1 М HCl $E = 49$ мВ
- Помещаем электроды в ячейки с 0,1 М и 1 М растворами KCl (электролитический мостик заполняется раствором KCl). $E = 51.5$ мВ В соответствии с уравнением Нернста:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{0.1} = 59 \text{ мВ} \quad (15)$$

Оценим диффузионный потенциал теоретически, по уравнению Гендерсона-Планка:

$$\Delta \phi = \frac{RT}{zF} \frac{D_- - D_+}{D_- + D_+} \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (16)$$

В модели Стокса:

$$D = \frac{\lambda_0 RT}{|z| F^2} \quad (17)$$

Табличные значения предельных эквивалентных электропроводностей: $\lambda_H^0 = 349.8$ см²/Ом*моль $\lambda_K^0 = 73.5$ см²/Ом*моль $\lambda_{Cl}^0 = 76.35$ см²/Ом*моль

диффузионный скачок потенциала теоретический $\Delta\phi_{HCl}^{teor} = 38$ мВ

диффузионный скачок потенциала экспериментальный $\Delta\phi_{HCl}^{exp} = 99 - 59 = 40$ мВ

диффузионный скачок потенциала теоретический $\Delta\phi_{KCl}^{teor} = 1.18$ мВ

диффузионный скачок потенциала экспериментальный $\Delta\phi_{KCl}^{exp} = 59 - 51.5 = 7.5$ мВ

3. Вывод

1. Катодная поляризация позволяет очистить серебряную проволоку от слоя хлорида, анодная - превратить его в хлорсеребряный электрод
2. Pt электрод идеально поляризуемый на области -800 до 1000 мВ; полученный хлор-серебряный идеально неполяризуем на области -150 до 150 мВ
3. Толщина неперемешиваемого составила 0.59 мм, удалось подтвердить участие одного электрона в ОВР с участием кровяных солей.
4. Удалось определить диффузионный скачок потенциала экспериментально и теоретически для растворов KCl и HCl, которые составили 7.5(1.18) мВ и 40(38) мВ соответственно.

Список литературы

- [1] Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987 295 с. Глава VII. 2 Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Интеллект, 2008 424 с. Главы 21-24, 26-28, 30, 31, 33-35, 47 (о процессах на электродах, методах их исследования) 3 Назаров В.В., Гродский А.С. и др. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007 374 с. Работа 4 (про электрокапиллярность) 4 Справочник по электрохимии / Под редакцией А.В. Сухотина. Л.: Химия, 1981 488 с.
- [2] Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный: Интеллект, 2008 424 с. Главы 21-24, 26-28, 30, 31, 33-35, 47 (о процессах на электродах, методах их исследования)
- [3] Назаров В.В., Гродский А.С. и др. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007 374 с. Работа 4 (про электрокапиллярность)
- [4] Справочник по электрохимии / Под редакцией А.В. Сухотина. Л.: Химия, 1981 488 с.
- [5] Л. Антропов Теоретическая электрохимия, "Высшая школа 1984, 179 с.