

УДК 544.6.018.22

UDC 544.6.018.22

02.00.00 Химические науки

Chemistry

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ И
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИМПЕДАНСНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ МЕМБРАННЫХ СИСТЕМ
В УСЛОВИЯХ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ПО
ТОЛЩИНЕ ДИФФУЗИОННОГО СЛОЯ**

**VOLTAMMETRY AND ELECTROCHEMICAL
IMPEDANCE SPECTROSCOPY OF
MEMBRANE SYSTEMS UNDER STABILIZED
DIFFUSION LAYER THICKNESS**

Шарафан Михаил Владимирович
к.х.н., доцент кафедры физической химии
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Sharafan Mikhail Vladimirovich
Cand.Chem.Sci., associate professor
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Заболоцкий Виктор Иванович
д.х.н., профессор кафедры физической химии
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Zabolotsky Viktor Ivanovich
Dr.Sci.Chem., professor
Kuban State University, Krasnodar, Russia

Мельников Станислав Сергеевич
к.х.н.
*Кубанский государственный университет,
Краснодар, Россия*

Melnikov Stanislav Sergeevich
Kuban State University; Krasnodar, Russia

С использованием разработанного и запатентованного измерительного комплекса на основе вращающегося мембранного диска, измерены вольтамперные характеристики, эффективные числа переноса ионов, а также частотный спектр электрохимического импеданса многослойных ионообменных мембран, в условиях стабилизированного и контролируемого по толщине диффузионного слоя. Проведен сравнительный анализ частотных спектров электрохимического импеданса исходных и поверхностно-модифицированных монополярных анионообменных мембран в 0,01 М растворе хлорида натрия. Детально изучен процесс диссоциации молекул воды в таких системах при плотностях тока выше предельного

The current-voltage characteristics and the number of effective ion transfer, as well as the frequency spectrum of the electrochemical impedance of multilayer ion-exchange membranes in a stable and controllable thickness of the diffusion layer were measured, using the of rotating membrane disk complex. The article presents a comparative analysis of the frequency spectra of the electrochemical impedance of the source and a surface-modified monopolar anion exchange membranes in 0.01 M sodium chloride was made. The process of water molecules dissociation at current densities above the limiting one in 0.01 M sodium chloride solution was studied in detail

Ключевые слова: МНОГОСЛОЙНАЯ
МЕМБРАНА, ВОЛЬТАМПЕРНАЯ
ХАРАКТЕРИСТИКА, МОДИФИЦИРОВАНИЕ,
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИМПЕДАНСНАЯ
СПЕКТРОСКОПИЯ

Keywords: MULTILAYER ION-EXCHANGE
MEMBRANE, THE CURRENT-VOLTAGE
CHARACTERISTIC, MODIFYING,
ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE
SPECTROSCOPY

ВВЕДЕНИЕ

Установление связи структуры ионообменных мембран с их электрохимическими свойствами является актуальной задачей современной мембранной электрохимии. Решение этой задачи и раскрытие механизмов массопереноса ионов соли и продуктов диссоциации воды в

электрохимических системах с ионообменными мембранами, имеющими различный рельеф и химический состав поверхности, открывает широкие возможности для создания мембран с заданными свойствами. Однако на сегодняшний день до конца остается не выясненным вопрос о том, какие факторы являются доминирующими в закономерностях формирования сверхпределного состояния (микроструктура поверхности ионообменной мембраны и/или сопряженные эффекты концентрационной поляризации) на монополярных гомогенных, гетерогенных и модифицированных (многослойных и поверхностно-модифицированных) мембранах.

При этом большинство экспериментальных исследований, посвященных изучению электромембранных систем (ЭМС) проводится в электродиализных ячейках, где изучение индивидуальных особенностей мембран затруднено в связи с влиянием смежных мембран и неоднозначной гидродинамикой, создаваемой в канале ячейки. В этих условиях измеряются интегральные характеристики системы с усредненным диффузионным слоем. Таких недостатков лишен метод вращающегося мембранного диска (ВМД), разработанный и запатентованный ранее авторами работы [1], позволяющий строго задавать толщину диффузионного слоя вблизи поверхности мембраны и обеспечивать её постоянство по всей площади. Возможность обеспечить постоянство толщины диффузионного слоя и управлять этой величиной путём изменения скорости вращения диска делает ВМД уникальным инструментом для исследования электромембранных систем. Основой для создания метода ВМД послужила классическая гидродинамическая теория В.Г. Левича, первоначально развитая в 40-х годах для систем с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) [2].

Появление и практическое использование новых многослойных ионообменных мембран требует детального изучения их структуры и свойств на нано- и микро уровнях. Такого рода исследования невозможно

провести в полном объеме, используя метод ВМД только с регистрацией вольтамперных характеристик (ВАХ) и эффективных чисел переноса (ЧП) в системе. Для этого необходимо привлечение более информативных инструментальных методов, таких как метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). В последние десятилетия ЭИС утвердился в качестве одного из основных методов исследования сложных электрохимических объектов, таких как многослойные электроды, содержащие металлические и полимерные слои, синтетические и биологические мембраны и др. [3 - 5]. Вместе с тем, несмотря на ряд удачных примеров, описанных в приведённых работах, следует отметить, что ЭИС не применяется к ЭМС настолько широко, насколько это требуется для проведения теоретических и прикладных исследований. Информация, полученная с помощью ЭИС должна дополняться другими независимыми методами исследования и в первую очередь измерением ВАХ и ЧП ионов при протекании постоянного электрического тока (наложенный переменный ток является лишь средством измерения и не должен влиять на ход электрохимических процессов).

Настоящая работа направлена на получение новых знаний о транспорте ионов и молекул в сложных мембранных системах и явлениях, возникающих на внешних и внутренних межфазных границах под действием электрического поля в электрохимической ячейке с ВМД как в допредельных, так и сверхпредельных токовых режимах.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлись промышленные гетерогенные анионообменные мембраны МА-41-2П (ОАО Щекиноазот, Россия), полученные на основе слабосшитого анионита АВ-17-2П с четвертичными аммониевыми основаниями, гомогенные сильноосновные мембраны АМХ (Токуяма Сода, Япония), а также разработанная поверхностно модифицированная сильноосновная анионообменная мембрана МА-412ПМ. Модифицированная анионообменная мембрана МА-41-2ПМ была получена обработкой исходной мембраны МА-41-2П раствором сополимера акрилонитрила с диметилдиаллиламмониевым хлоридом. Физико-химические характеристики исследуемых мембран приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики исследуемых мембран

Мембрана	АМХ	МА-41-2П	МА-41-2ПМ*
Ионогенные группы	$-N^+(CH_3)_3$	$-N^+(CH_3)_3$; до 25% $\equiv N, =NH$	$-N^+(CH_3)_3$ + сополимер
Инертное связующее	-	полиэтилен	полиэтилен
ПОЕ, ммоль/г _{наб. мемб.}	1,32±0,08	0,98±0,07	1,13±0,07
Влагосодержание W, %	27±3	36±2	39±2
Толщина в набухшем состоянии, мкм	180±10	540±10	550±10
Плотность, г/см ³ _{наб. мемб.}	1,14	1,15	1,15

* – поверхностный слой модифицированной мембраны МА-412ПМ обогащен четвертичными аммониевыми основаниями бидентатно связанными с матрицей мембраны.

Исследования проводились на разработанном и запатентованном измерительном комплексе на основе ВМД [6], позволяющем наряду с регистрацией ВАХ и ЧП ионов, измерять частотный спектр электрохимического импеданса многослойных ионообменных мембран в условиях равнодоступности поверхности мембраны в гидродинамическом и диффузионном отношениях (Рис. 1).

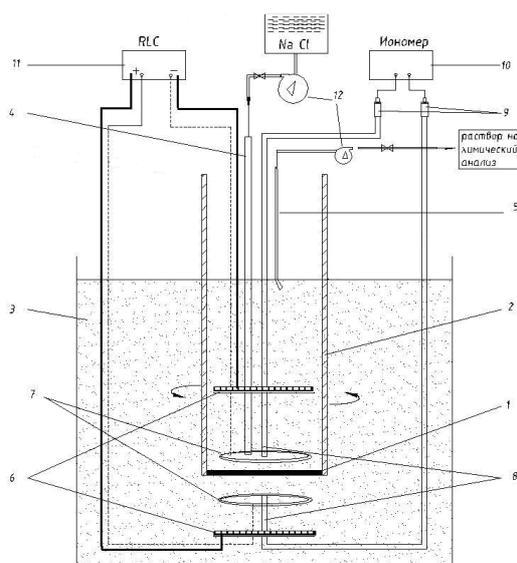


Рисунок 1. Электрическая и гидродинамическая схема установки с ВМД
 1 – мембрана; 2 – вращающаяся верхняя полуячейка с раствором; 3 – нижняя полуячейка с раствором; 4 и 5 – капилляры для подвода и отвода раствора; 6 – Pt поляризующие электроды; 7 – Pt измерительные зонды (кольца); 8 – капилляры Лuggина-Габера; 9 – электроды сравнения Ag/AgCl; 10 – иономер; 11 – измеритель-анализатор импеданса PARSTAT 4000

Основным и принципиальным отличием от разработанной ранее установки является то, что применяется не четырех-, а шестиэлектродная схема: для наложения электрического поля на систему используются два платиновых поляризующих электрода – 6, для измерения скачка потенциала по постоянному току на исследуемой мембране используются измерительные хлорсеребряные электроды – 9, соединенные с

капиллярами Луггина-Габера – 8, для измерения скачка потенциала по переменному току используются плоскопараллельные платиновые зонды – 7 (в виде колец). Для измерения частотного спектра электрохимического импеданса исследуемых ЭМС использовался измеритель-анализатор переходных характеристик и импеданса II (Рис. 1). Поляризирующие электроды 6 и измерительные зонды 7 расположены центрально симметрично и подведены на одинаковом расстоянии к исследуемому мембранному диску. Измерения действительной и мнимой части электрохимического импеданса проводились в диапазоне частот переменного тока 50 мГц – 1 МГц на фиксированных частотах, распределенных равномерно в логарифмическом масштабе. Амплитуда измерительного переменного тока составляла 200 мВ.

Измерения ВАХ и ЧП ионов проводились в 0,01 М растворе хлорида натрия при варьировании, как плотности поляризирующего постоянного тока, так и при различной скорости вращения диска от 0 до 500 об/мин.

С использованием ВМД были исследованы основные электротранспортные характеристики исходных промышленных (МА-41-2П и АМХ) и поверхностно-модифицированных многослойных монополярных анионообменных мембран МА-41-2ПМ (обработанная водным раствором сополимера) в 0,01 М NaCl в условиях стабилизированной толщины диффузионного слоя при мягких ($i < i_{пр}$) и жёстких токовых режимах ($i > i_{пр}$).

Сравнение между собой парциальных ВАХ по ионам гидроксила для исходной сильноосновной анионообменной мембраны МА-41-2П и исследуемых образцов модифицированных мембран МА-2ПМ при скорости вращения диска 100 об/мин приведено на рисунке 2.

Из рис. 2 видно что при скачке потенциала $\Delta\varphi < 1.5$ В на парциальной ВАХ, что соответствует области допредельных токов, на исходной

промышленной мембране МА-41-2П, диссоциация молекул воды практически не происходит.

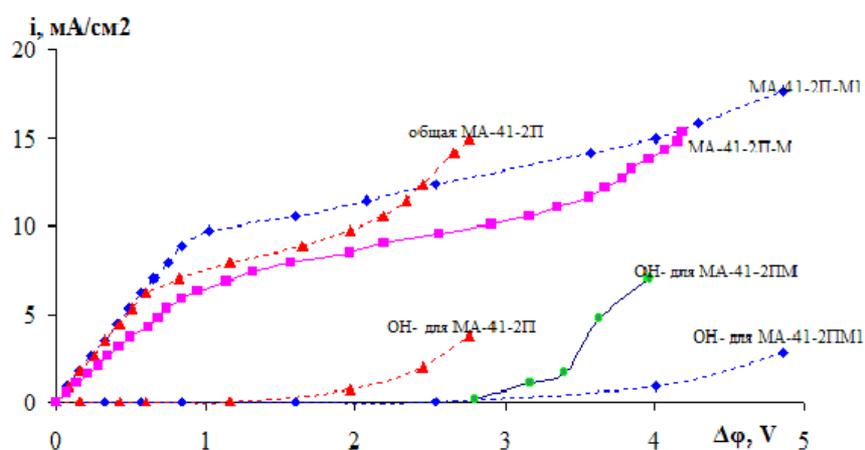


Рисунок 2. Общие и парциальные вольтамперные характеристики по ионам гидроксила в 0,01 М растворе NaCl при скорости вращения диска 100 об/мин. Данные для мембраны МА-41-2ПМ1 [12].

При скачке потенциала более $\Delta\phi=2,0$ В наблюдается увеличение вклада процесса диссоциации воды в общий процесс массопереноса для исходной мембраны МА-41-2П, что свидетельствует о снижении массопереноса по ионам соли. В то время как на модифицированной мембране МА-41-2П-М (модифицированная водным раствором ПЭК, содержащим четвертичные аммониевые основания), диссоциация воды практически не протекает вплоть до $\Delta\phi=3,0$ В (что соответствует $i=1,5 i_{\text{пр}}$). Эти данные качественно согласуются с известными представлениями для модифицированных мембран МА-41-2П-М1 (на основе безводного раствора модификатора с четвертичными аммониевыми основаниями), полученными ранее авторами статьи [12], согласно которым перечисленные явления вызваны наличием в приповерхностном слое исследуемых анионообменных мембран исключительно четвертичных аммониевых оснований. В рабочем диапазоне напряжений $\Delta\phi=1-3$ В

высокую эффективность продемонстрировали анионообменные мембраны модифицированные, как водными, так и безводными сополимерами с образованием в приповерхностном слое четвертичных аммониевых оснований бидентатно связанных с матрицей мембраны. Однако при $\Delta\varphi > 3,5$ В (что соответствует $i = 2,0 i_{пр}$) в условиях практического электролиза, применение модифицированных мембран на основе безводного сополимера становится более предпочтительным и эффективным.

Сопоставление полученных экспериментальных данных проводилось по характерной линейной зависимости Левича $i_{пр} - \sqrt{\omega}$ (Рис. 3).

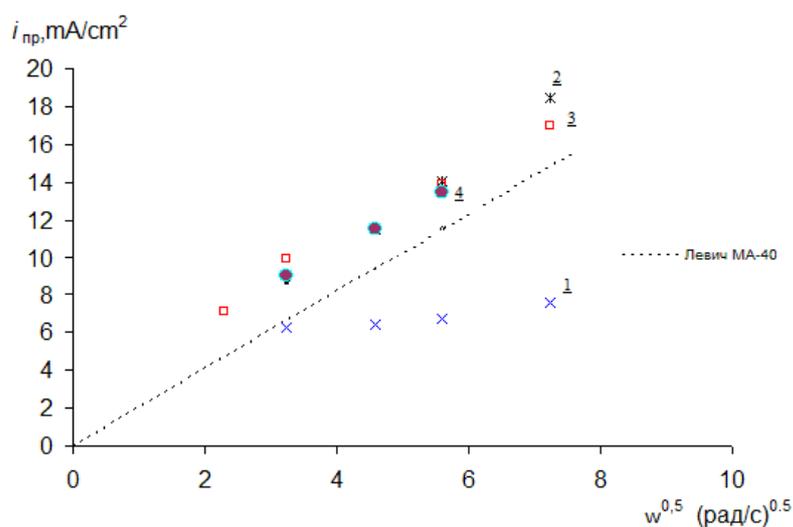


Рисунок 3. Зависимость предельной плотности тока от квадратного корня из угловой скорости вращения мембранного диска: пунктирная линия – расчёт по теории Левича; точки – экспериментальные предельные токи для мембран: 1 – МА-41-2П; 2 – АМХ; 3 – МА-41-2ПМ1 [12]; 4 – МА-41-2ПМ

Анализ зависимостей предельных токов показывает, что для исходной гетерогенной ионообменной мембраны МА-41-2П вид зависимости отклоняется от линейной. При этом важно отметить, что значения предельных токов $i_{пр}$ значительно ниже, рассчитанных по теории

классической электродиффузии Левича, и выходят на плато (Рис. 3, точки 1). Причины отклонения зависимости $i_{пр}$ ($\omega^{0,5}$) от теории Левича на примере гетерогенной промышленной анионообменной мембраны МА-41-2П, по-видимому, связаны с наличием на поверхности гетерогенной мембраны инертных, не участвующих в массопереносе участков инертного связующего (полиэтилена). Установлено, что во всем диапазоне скоростей вращения (толщина диффузионного слоя изменялась при этом от 81 мкм до 26 мкм) предельный ток по ионам Cl^- ($i_{пр.}$) и коэффициенты массопереноса K_m для исследуемых МА-41-2ПМ выше (на 30 %), чем для исходной немодифицированной промышленной мембраны МА-41-2П и близки по значению с промышленной гомогенной мембраной АМХ.

Для измерения частотного спектра электрохимического импеданса исследуемых ЭМС использовался измеритель-анализатор импеданса PARSTAT 4000. Амплитуда измерительного переменного тока составляла 1 мА. Такое значение амплитуды позволило добиться воспроизводимости получаемых спектров электрохимического импеданса во всем диапазоне измеряемых токов и скоростей вращения диска. Следует учитывать, что величина амплитуды переменного тока является компромиссом между двумя условиями: с одной стороны наложение переменной частоты должны приводить к небольшим колебаниям концентрации и тока, а с другой – электрохимические шумы должны быть минимизированы. Использованное значение амплитуды выглядит достаточно большим, что может привести к отклонениям сигнала при токах близких к предельной электродиффузионной плотности тока. Однако, проведенные предварительные исследования показали, что использование меньших амплитуд приводит к появлению шумов и плохой воспроизводимости результатов. Относительная погрешность измерения модуля импеданса составляла не более 1%. Скорость вращения мембранного диска составляла 0 – 400 об/мин. Эксперимент при каждой плотности тока

начинался с того, что мембрана в течение 5 минут выдерживалась при заданной плотности электрического тока для достижения стационарного состояния.

Были измерены частотные спектры электрохимического импеданса исходных промышленных (МА-41-2П и АМХ) и поверхностно-модифицированных монополярных анионообменных мембран МА-41-2ПМ в 0,01 М растворе хлорида натрия в условиях стабилизированной толщины диффузионного слоя на установке с ВМД в диапазоне скоростей вращения диска от 0 – 400 об/мин (Рис. 4 - 7)

Анализ, полученных результатов показывает, что существенный вклад при регистрации частотных спектров исследуемых ЭМС вносит поляризация измерительных электродов (первый полукруг на годографе). Первый полукруг разворачивается в диапазоне частот 1 МГц – 1,5 кГц, ширина первого полукруга (сопротивление переноса заряда на границе платина/раствор) составляет порядка 140 – 150 Ом*см² и не зависит от условий эксперимента. В диапазоне частот от 1,5 кГц до 100 мГц наблюдаются слабо выраженный спектр Геришера (спектр импеданса гомогенной химической реакции) и Варбурга в ограниченной области (спектр диффузии ионов через диффузионный слой ограниченной толщины). Данная частотная область, по-видимому, связана с протеканием электродных реакций на поверхности измерительных платиновых зондов. При дальнейшем понижении частоты происходит снижение сопротивления системы (действительная составляющая импеданса уменьшается), что связано с накоплением продуктов электродных реакций вблизи поверхности электрода. Для исключения вклада измерительной системы в общий спектр электрохимического импеданса ЭМС были измерены спектры без мембраны (т.е. спектры электрохимического импеданса измерительной системы), с последующим алгебраическим вычитанием их из общего результирующего спектра (мембрана + электроды + раствор).

Общий импеданс изучаемой ЭМС (Z_{total}) может быть представлен как:

$$Z_{total} = Z_{mb} + Z_{el} + Z_{sol} \quad (1)$$

где Z_{mb} – импеданс мембраны, включающий в себя также импеданс диффузионных слоёв на границе мембрана.раствор; Z_{el} – импеданс измерительных платиновых зондов; Z_{sol} – импеданс раствора находящегося между измерительными зондами и прилегающим к мембране диффузионным слоем.

Поскольку последнее слагаемое носит чисто омический характер, то уравнение для общего импеданса может быть переписано в виде:

$$Z_{total} = Z_{mb} + Z_{el} + R_{sol} \quad (2)$$

При измерении импеданса без мембраны:

$$Z'_{total} = Z_{el} + R'_{sol} \quad (3)$$

где R'_{sol} – омическое сопротивление раствора находящегося между измерительными электродами.

Вычитая импеданс системы с мембраной и без мембраны получим:

$$Z = Z_{total} - Z'_{total} = Z_{mb} - (R'_{sol} - R_{sol}) \quad (4)$$

Поскольку в экспериментальных условиях невозможно абсолютно точно установить измерительные электроды, то последнее слагаемое может вносить погрешность в результирующий спектр мембраны, полученный после вычитания. Однако, учитывая омический характер этой ошибки (частотно независимый параметр), то она должна приводить лишь к смещению итогового спектра мембраны по оси действительной составляющей импеданса и не влиять на форму спектра.

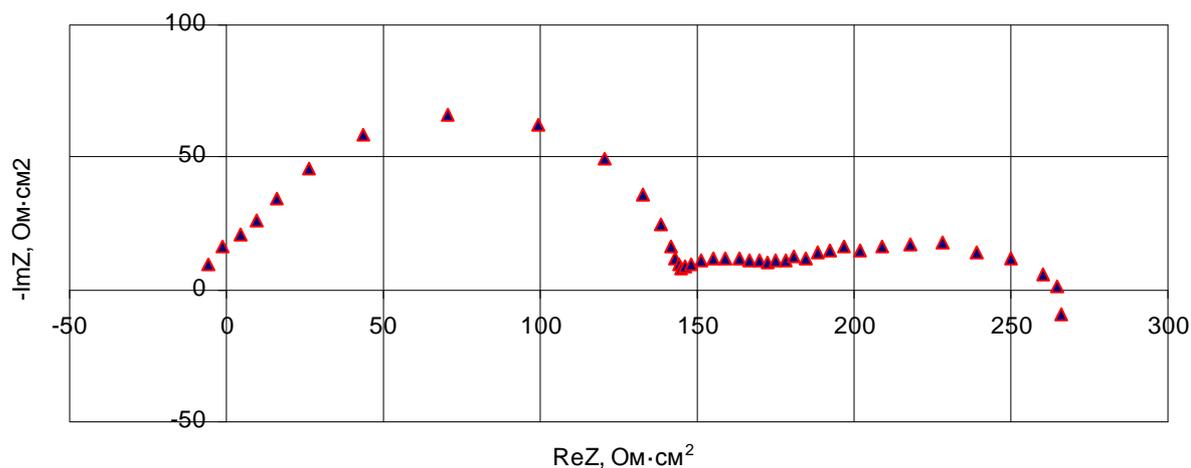


Рисунок 4. Частотный спектр электрохимического импеданса измерительной системы (без мембраны), в диапазоне частот переменного тока от 1 мГц – 1 МГц.

Данные получены в системе хлорид натрия/электродная система/хлорид натрия, концентрация раствора 0,01 М.

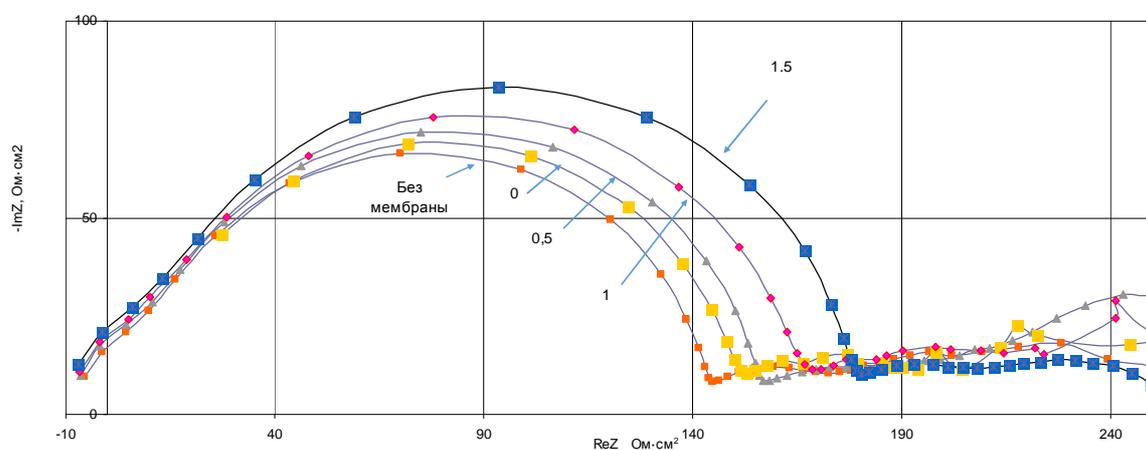


Рисунок 5. Типичные частотные спектры электрохимического импеданса поверхностно-модифицированных анионообменных мембран МА-41-2ПМ (мембрана + электроды + раствор), в диапазоне частот переменного тока от 1 мГц – 1 МГц. Данные получены в системе хлорид натрия/МА-41-2ПМ/хлорид натрия, концентрация раствора 0,01 М. Числа на графике –

величина постоянного тока в мА, протекающего в ЭМС.

На графике для сравнения приведены данные для частотного спектра электрохимического импеданса измерительной системы (без мембраны), в диапазоне частот переменного-токового сигнала от 1 мГц – 1 МГц.

На (рис. 6 и 7) приведены типичные частотные спектры электрохимического импеданса поверхностно-модифицированных анионообменных мембран с учетом поправки на импеданс измерительной системы в широком диапазоне силы поляризующего тока и скоростей вращения мембранного диска.

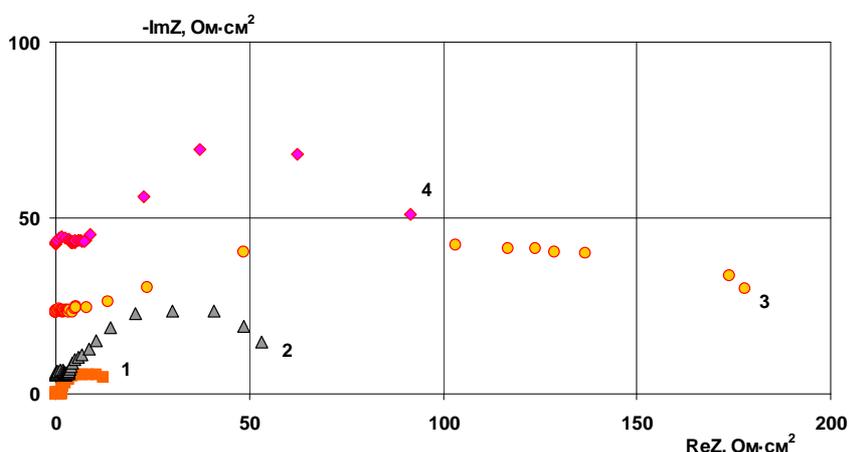


Рисунок 6. Частотные спектры электрохимического импеданса поверхностно-модифицированных анионообменных мембран МА-41-2ПМ, в диапазоне частот переменного-токового сигнала от 1 мГц – 1 МГц. Данные получены в системе хлорид натрия/МА-41-2ПМ/хлорид натрия, концентрация раствора 0,01 М.

Сила постоянного тока, протекающего в ЭМС, составляет:

1 – 0 мА, 2 – 0,5 мА; 3 – 1 мА; 4 – 1,5 мА.

Скорость вращения мембраны равна 0 оборотов/мин.

Показано, что как и случае изученных ранее бислойных катионообменных мембран (МК-40-Nafion) низкочастотный спектр импеданса (частота меньше 10 Гц) промышленных (МА-41-2П и АМХ) и поверхностно-модифицированных многослойных монополярных анионообменных мембран МА-41-2ПМ, поляризованных постоянным

допредельным электрическим током в условиях стабилизированного и контролируемого по толщине диффузионного слоя, имеет тип импеданса Варбурга для элемента конечной длины.

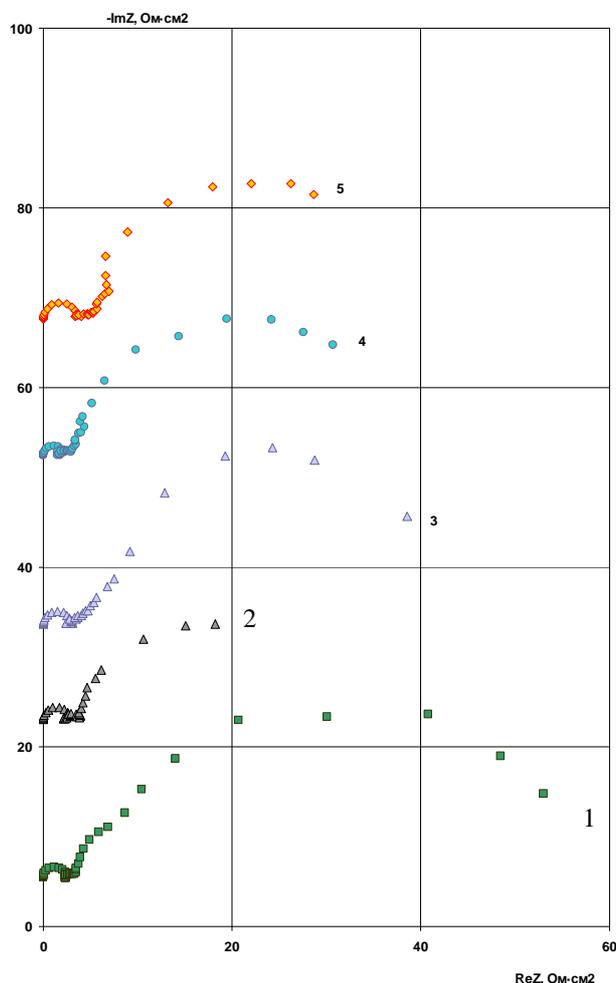


Рисунок 7. Частотные спектры электрохимического импеданса поверхностно-модифицированных мембран МА-41-2ПМ, в диапазоне частот переменного тока от 1 мГц – 1 МГц. Данные получены в системе NaCl/МА-41-2ПМ/ NaCl, концентрация раствора 0,01 М. Сила постоянного тока, протекающего в ЭМС, составляет 0,5 мА. Скорость вращения диска равна в об/мин: 1 – 0, 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 400

В случае дальнейшего наращивания поляризации системы ($i = 1,5i_{пр}$) в области частот от 10 до 1500 Гц для исходных промышленных монополярных мембран (МА-41-2П и АМХ), в отличие от модифицированных МА-41-2ПМ, наблюдаются появление второго

полукруга, соответствующего импедансу Геришера (импеданс гомогенной химической реакции). В мембранных системах это, как правило, относят к реакции диссоциации молекул воды на внешней межфазной границе мембрана/раствор. Как и в случае биполярных мембран, интенсивность этой реакции зависит от каталитической активности фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации молекул воды, напряжённости электрического поля и скорости отвода H^+ , OH^- ионов из зоны реакции. Два последних фактора должны зависеть от степени развития электроконвекции, которая возникает при токах, близких к предельному, так же, как и генерация H^+ , OH^- ионов.

Известно, что протекание реакции диссоциации молекул воды приводит в свою очередь к уменьшению области пространственного заряда и как следствие снижению электроконвекции. В результате чего импеданс Варбурга смещается в более высокочастотную область (крайняя точка с частоты 0,5 Гц на 10 Гц), что свидетельствует об увеличении толщины диффузионного слоя, в то время как общая толщина диффузионного слоя остается неизменной и задается по Левичу.

Следует учесть, что классическая биполярная мембрана (БПМ) и ассиметричная (аБПМ, изученная на первом этапе настоящего проекта) с прилегающими растворами, являются наиболее простым объектами для изучения методом ЭИС среди всех электромембранных систем, поскольку основным процессом протекающим в них является генерация H^+/OH^- ионов на межфазной границе катионообменник/анионообменник, толщина которой зависит от природы мембраны и может колебаться в пределах от нескольких ангстрем, до 3-4 нм. Эта особенность приводит к тому, что импеданс внешних границ монополярных слоёв/раствор и прилегающих к ним диффузионных слоёв очень мал по сравнению с импедансом биполярной границы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что низкочастотный спектр импеданса промышленных (МА-41-2П и АМХ) и поверхностно-модифицированных многослойных монополярных анионообменных мембран МА-41-2ПМ, поляризованных постоянным допредельным электрическим током в условиях стабилизированного по толщине диффузионного слоя, имеет тип импеданса Варбурга для элемента конечной длины. При плотностях тока, близких к предельному значению импеданс мембраны существенно увеличивается, что обусловлено ростом сопротивления обедненного диффузионного слоя. В области частот от 0,5 до 1500 Гц спектр импеданса не имеет частотной дисперсии по мнимой составляющей (имеет линейную форму). Такой характер частотной зависимости может быть связан с формированием электроконвективных вихрей (электроосмотическая конвекция раствора), локализованных внутри диффузионного слоя вблизи поверхности изучаемых мембран.

При моделировании электрохимического импеданса биполярных мембран в условиях протекания постоянного электрического тока рассматривают только тонкий заряженный слой между находящимися в контакте монополярными мембранами. Система с монополярной мембраной является более сложной для описания составляющих импеданса в сверхпредельных токовых режимах (она не является «симметричной»). Транспорт ионов в ней осуществляется через ионообменную мембрану, а также обеднённый и обогащённый диффузионные слои, концентрационные профили ионов в которых заметно отличаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 13-08-01460 – А.

Список литературы

1. Патент на полезную модель №78577 РФ, МПК G01N 27/40, 27/333 Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. от 02.06.2008, опубл. 27.11.2008, Бюл. № 33.
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика М.: Физматги, 1959. 700 с.
3. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications / Second ed.*, John Wiley&Sons, Inc. New York, 2001. P.161-164.
4. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / John Wiley & Sons.* – New York, 2005. – 595 pp.
5. Мельников С.С., Заболоцкий В.И., Шельдешов Н.В. / Конденсированные среды и межфазные границы. – 2010. – Т. 12. – С. 143–148.
6. Патент на полезную модель №142170 РФ, МПК G01N27/40, Шарафан М.В., Заболоцкий В.И. опубл. 20.06.2014.
7. Заболоцкий В. И., Шельдешов Н. В., Шарафан М. В. // *Электрохимия*. 2006. Т.42. №12. С.1494.
8. Заболоцкий В. И., Бугаков В. В., Шарафан М. В., Чермит Р. Х. // *Электрохимия*. 2012. Т.48. №6. С.726.
9. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. // *J. Appl. Electrochem.* – 2013. – Vol. 47 – № 11. – P. 1117-1129.
10. Sistat Ph., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet Ch., Purcelly G., Nikonenko V. // *Electrochimica Acta*. 2008. № 53. P. 6380-6390.
11. Заболоцкий В.И., Чермит Р.Х., Шарафан М.В. // *Электрохимия*. 2014. Т. 50. № 2. С.45-52.
12. Заболоцкий В.И., Шарафан М.В., Мельников С.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. №5. С. 856-863.

References

1. Patent na poleznuju model' №78577 RF, MPK G01N 27/40, 27/333 Sharafan M.V., Zabolockij V.I. ot 02.06.2008, opubl. 27.11.2008, Bjul. № 33.
2. Levich V.G. *Fiziko-himicheskaja gidrodinamika* M.: Fizmatgi, 1959. 700 s.
3. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and applications / Second ed.*, John Wiley&Sons, Inc. New York, 2001. P.161-164.
4. Barsoukov E., Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications / John Wiley & Sons.* – New York, 2005. – 595 pp.
5. Mel'nikov S.S., Zabolockij V.I., Shel'deshov N.V. / *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy.* – 2010. – Т. 12. – S. 143–148.
6. Patent na poleznuju model' №142170 RF, MPK G01N27/40, Sharafan M.V., Zabolockij V.I. opubl. 20.06.2014.
7. Zabolockij V. I., Shel'deshov N. V., Sharafan M. V. // *Jelektrohimija*. 2006. Т.42. №12. S.1494.
8. Zabolockij V. I., Bugakov V. V., Sharafan M. V., Chermit R. H. // *Jelektrohimija*. 2012. Т.48. №6. S.726.
9. Zabolotskii V., Sheldeshov N., Melnikov S. // *J. Appl. Electrochem.* – 2013. – Vol. 47 – № 11. – P. 1117-1129.
10. Sistat Ph., Kozmai A., Pismenskaya N., Larchet Ch., Purcelly G., Nikonenko V. // *Electrochimica Acta*. 2008. № 53. P. 6380-6390.
11. Zabolockij V.I., Chermit R.H., Sharafan M.V. // *Jelektrohimija*. 2014. Т. 50. № 2. S.45-52.
12. Zabolockij V.I., Sharafan M.V., Mel'nikov S.S. // *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. 2014. Т. 14. №5. S. 856-863.