



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Tkach, V.; Nechyporuk, V.; Slipenyuk, O.
A DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DO FENÔMENO OSCILATÓRIO DURANTE A SÍNTESE
ELETROQUÍMICA DOS FILMES DOS OXI-HIDROXI COMPOSTOS DE COBALTO (III) E DURANTE
A SÍNTESE DOS COMPÓSITOS DELES COM OS POLÍMEROS CONDUTORES

Eclética Química, vol. 37, 2012, pp. 72-78
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42938350009>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

A DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DO FENÔMENO OSCILATÓRIO DURANTE A SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS FILMES DOS OXI-HIDROXI COMPOSTOS DE COBALTO (III) E DURANTE A SÍNTESE DOS COM- PÓSITOS DELES COM OS POLÍMEROS CONDUTORES

V.Tkach*, V.Nechyporuk e O.Slipenyuk

Universidade Nacional de Chernivtsi, 58012, Chernivtsi, Rua Kotsyubyn's'koho, 2, Ucrânia

*E-mail do contato volodya@llanera.com

O comportamento eletroquímico do sistema da eletrotransformação potencioestática dos sais de cobalto (II) para os oxi-hidroxocompostos de cobalto (III) na presença dos íons de fluoro (que promove a dissolução do oxi-hidroxocompostos de cobalto (III)) sobre platina, que age como oscilador, foi descrito matematicamente. O modelo matemático correspondente foi analisado através da teoria da estabilidade linear e a análise de bifurcações. É mostrado que as oscilações neste sistema ocorrem por causa da interação entre as partículas do filme.

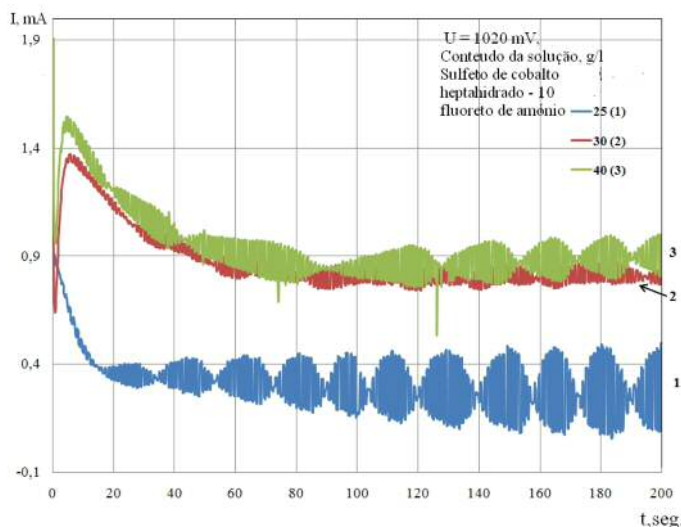
Para o caso da eletrosíntese dos compósitos poliméricos dos oxi-hidroxocompostos de cobalto com os polímeros condutores na ausência dos íons de fluoro o fator mais responsável pelo comportamento oscilatório é o fator da polimerização.

Palavras-chaves. Cobalto, filmes passivos, revestimentos protetores, compósitos polimericos, polímeros condutores, oscilações eletroquímicas.

INTRODUÇÃO

Cobalto é um dos metais mais usados. Os seus compostos têm muitas aplicações. O uso dos filmes dos compostos oxigênicos do cobalto como revestimento de corrosão é uma das aplicações potenciais dos compostos dele. Os oxi-hidroxi compostos de cobalto podem-se usar também nas investigações óticas já que eles têm a cor intensamente preta.

Os autores dos trabalhos [1] e [2] conseguiram sintetizar eletroquimicamente no modo potencioestático os oxi-hidroxi compostos do cobalto no modo potencioestático sobre platina através da oxidação dos sais do cobalto bivalente a partir das soluções que continham fluoreto. Durante o processo da síntese do composto do cobalto (III), observaram-se as oscilações em corrente. O experimento foi reproduzido 3 vezes com as concentrações diferentes do fluoreto de amônio. A frequência, a amplitude e o periodo das oscilações dependia da concentração do fluoreto, como se pode mostrar na esquema.

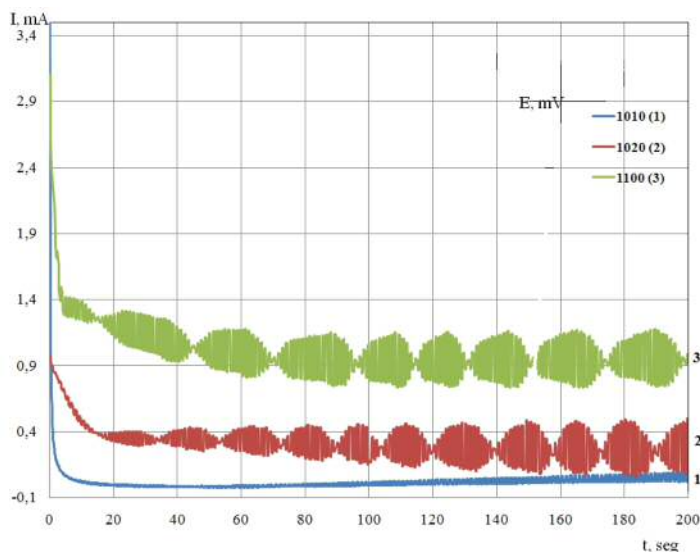


Esq. 1. As oscilações de corrente, observadas durante a oxidação eletroquímica dos sais de cobalto bivalente (para este caso do sulfato de cobalto heptahidratado) e a dependência da imagem delas da concentração do fluoreto na solução.

Os valores da corrente e da frequência das oscilações cresceram com o aumento da concentração do fluoreto, já que a velocidade da dissolução do filme cresceu.

Quando os experimento foi repetido sob os potencias mais altos, a quantidade das oscilações se

diminuiu, já que a aumenção do potencial promoveu a formação do filme e a razão entre as velocidades da formação e da dissolução do filme se diminuiu (Esq. 2).



Esq. 2. As oscilações de corrente, observadas durante a oxidação eletroquímica dos sais de cobalto bivalente no modo potenciostático sob potenciais diferentes e a dependência da imagem delas do potencial.

O comportamento oscilatório não ocorreu quando o potencial do anodo foi mantido maior que 1100 mV, o estado estacionário, no qual sistema existiu, foi estável e a eletrólise conformou às equações de Tafel [2], já que a velocidade da formação e dissolução do filme foi igual (a razão entre eles foi igual a um).

Para aprofundar o nosso conhecimento do processo oscilatório neste sistema, nós temos que descrever o comportamento eletroquímico neste sistema matematicamente e analisar o modelo matemático dele usando a teoria da instabilidade linear e a análise de bifurcações. Isso dar-nos-á a possibilidade de conhecer com mais certeza o mecanismo da aparecida delas. O modelo matemático deste processo será descrito na seção primeira deste artigo.

A seção segunda deste artigo contém a descrição matemática da síntese eletroquímica do composto dos oxi-hidroxi compostos de cobalto (III) com os polímeros condutores, cujos compostos com outros compostos oxidados dos metais já se usam [3] a partir das soluções que não contêm fluoreto (caso contrário, o rendimento do composto será diminuído tanto por causa da dissolução do oxi-hidroxocomposto, quanto por causa da morfologia não satisfatória do PC dopado com fluoreto [4]). O composto CP – CoO(OH) pode potencialmente ser usado nos aparelhos óticos e também como o revestimento de corrosão.

A DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS OXI-HIDROXICOMPOSTOS DE COBALTO (III) NAS SOLUÇÕES QUE CONTÊM FLUORETO.

Para descrever matematicamente o comportamento eletroquímico deste sistema, nós introduzimos três variáveis

C – a concentração dos íons de cobalto bivalente na camada pre-superficial

Θ – o grau do recobrimento da superfície do eletrodo com a filme do oxi-hidroxocomposto de cobalto,

f – a concentração dos íons do fluoreto na camada pre-superficial.

Para simplificar o modelo matemático deste processo suponhamos que o líquido se está mexendo intensamente (para menosprezar a influência do fluxo da convecção), o eletrólito de suporte está em excesso, pois podemos menosprezar a influência do fluxo da migração. A distribuição concentracional na camada da difusão é suposta a ser lineal e a espessura da camada constante e igual a δ .

Os cátions de cobalto entram na camada pre-superficial através da difusão e desaparecem oxidando-se. A equação de balanço então será descrita como

$$\frac{dC}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c - C) - v_{ox} \right) \equiv F_1 \quad (1)$$

Sendo c a concentração dos íons de cobalto no interior da solução, v_{ox} a velocidade da oxidação eletroquímica dos íons de cobalto que leva à formação do filme. Ela pode-se calcular como

$$v_{ox} = k_{ox} C (1 - \Theta) \exp(\alpha_1 \Theta) \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \quad (2)$$

Sendo k_{ox} a constante da oxidação, α_1 o coeficiente que descreve a interação entre as moléculas do filme, z a quantidade de elétrons transferidos, F a constante de Faraday, R a constante universal de gases, T a temperatura absoluta, ϕ_0 o salto do potencial na camada

dobra relativamente ao potencial da carga zero.

O filme na superfície. O filme se está formando a partir dos íons de cobalto através da oxidação anódica deles. O filme desaparece da superfície dissolvendo-se reagindo com os ligandos – ânions de fluoreto. A equação de balanço então se poderá descrever como

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{1}{G_{\max,f}} (v_s - v_d) \equiv F_2 \quad (3)$$

Sendo G_{\max} a concentração superficial máxima do composto na superfície, v_d a velocidade da dissolução do filme, calculada como

$$v_d = k_d F \Theta \exp(-\alpha_2 \Theta) \quad (4)$$

Sendo k_d a constante da dissolução, α_2 a constante que descreve a interação entre as moléculas do filme.

Os ânions de fluoreto. Chegam para a camada pre-superficial através da difusão e desaparecem reagindo com o filme dissolvendo-o. A equação de balanço deles então será descrita como

$$\frac{dF}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (\phi - F) - v_d \right) \equiv F_3 \quad (5)$$

Sendo Δ o coeficiente da difusão dos íons do fluoreto, ϕ a concentração deles no interior da solução.

A carga do eletrodo pode-se calcular como

$$Q = K_1(\phi_0 - \phi_1)\Theta + K_0\phi_0(1 - \Theta) \quad (6)$$

Sendo K_0 e K_1 as capacidades das partes da camada dobra que correspondem à parte livre e ocupada da superfície, ϕ_1 é o salto do potencial relativamente ao potencial da carga zero que se refere à parte da camada dobra que corresponde à parte ocupada da superfície do eletrodo. Então, o salto do potencial depende do grau do cobrimento da superfície e o derivativo da função que descreve essa dependência pode ser descrito como

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial \Theta} = \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1\phi_1}{K_1\Theta + K_0(1 - \Theta)} \quad (7)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO (SEÇÃO I)

Para investigar o comportamento deste sistema, nós precisamos de analisar o sistema de equações (1), (3) e (5) através da teoria da estabilidade linear. Os elementos da matriz funcional de Jacobi para este sistema podem-se descrever como

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} - \frac{v_{ox}}{C} \right) \\ a_{12} &= \frac{2}{\delta} \left(\frac{v_{ox}}{1 - \Theta} - \alpha_1 v_{ox} + \frac{zF}{RT} v_{ox} \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1\phi_1}{K_1\Theta + K_0(1 - \Theta)} \right) \\ a_{13} &= 0; \quad \left| \quad a_{21} = \frac{1}{G_{\max}} \frac{v_{ox}}{C} \right. \\ a_{22} &= \frac{1}{G_{\max}} \left(\alpha_1 v_{ox} - \frac{v_{ox}}{1 - \Theta} - \frac{zF}{RT} v_{ox} \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1\phi_1}{K_1\Theta + K_0(1 - \Theta)} + \alpha_1 v_d - \frac{v_d}{\Theta} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

Para determinar as condições do estado estacionário estável, vamos usar o critério de Rauss e Gurwitz. A equação característica do sistema de equações (1-3) pode ser descrita como

$$\Phi^3 + A\Phi^2 + B\Phi + \Gamma = 0 \quad (9)$$

Sendo que

$$\begin{aligned} A &= -(a_{11} + a_{21} + a_{31}) \\ B &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} \\ \Gamma &= - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \end{aligned}$$

O critério de Rauss e Gurwitz requer que para um estado estacionário estável os menores dos membros da diagonal principal da matriz de Gurwitz

$$\begin{pmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{pmatrix}$$

sejam positivos. Os menores dos membros da diagonal principal da matriz:

$$\Delta_1 = A, \Delta_2 = \begin{vmatrix} A & 1 \\ \Gamma & B \end{vmatrix}, \Delta_3 = \begin{vmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{vmatrix}$$

Visto que $\Delta_3 = \Gamma\Delta_2$, podemos formar a condição do estado estacionário estável como $\Gamma > 0$. Vamos achar as condições do estado estacionário estável. Vamos apresentar as novas variáveis.

$$\frac{v_{ox}}{C} = s; \frac{v_{ox}}{1 - \Theta} - \alpha_1 v_{ox} = u$$

$$\frac{zF}{RT} v_{ox} \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1\phi_1}{K_1\Theta + K_0(1 - \Theta)} = W_1\phi_0 + W_2; \frac{v_d}{F} = X$$

O jacobiano então será apresentado como

$$DetJ = \frac{2D}{\delta^2 G_{max}} \begin{vmatrix} -s - \frac{D}{\delta} & u + W_1\phi_0 + W_2 & 0 \\ s & -u - W_1\phi_0 - W_2 + \alpha_2 XF - \frac{XF}{\Theta} & -X \\ 0 & \alpha_2 XF - \frac{XF}{\Theta} & -X - \frac{\Delta}{\delta} \end{vmatrix} \quad (10)$$

Os cálculos dar-nos-ão a expressão do Jacobiano, apresentada na forma simplificada. Usando a condição $\Gamma > 0$ e resolvendo a inequação relativamente ao ϕ_0 , poderemos obter o valor crítico do salto do potencial e desde então a condição do estado estacionário estável poderá se descrever.

$$\phi_0 < \frac{D(X-1)(u+W_2) - SXF(a_2+1) + XFD(a_2-1)}{W_1(DX - \Delta D)} \quad (11)$$

Os autores disseram que o sistema estava no estado estacionário estável, em que o controle da oxidação foi melhor e a eletrólise conformava à equação

de Tafel após aplicar ao anodo o potencial maior que 1100 mV. Segundo este modelo, a explicação é assim. Quando ao anodo foi aplicado o potencial superior ao valor mencionado o salto do potencial na camada dobrada começou a conformar à condição (11). Quando os potenciais inferiores foram aplicados ao anodo, o estado estacionário não foi estável e o sistema agia como oscilador. O valor crítico do salto do potencial depende mais da concentração dos íons de fluoro (F), difusão dos íons de cobalto (D) e fluoro (Δ) e os efeitos da oxidação anódica à camada dobrada (W_1 e W_2). Também pode-se mostrar que se a interação entre as moléculas do filme (u e α_2) for repelente (eles tiverem valor negativo), o estado estacionário também será estável).

A instabilidade oscilatória. Ocorrem nas condições da bifurcação de Hopf. Para saber as condições certas da ocorrência dela, é preciso de resolver a equação.

$$\frac{\Gamma}{A} - B = 0 \quad (12)$$

Com a condição adicional de $B > 0$. Para que ela se realize, é preciso (mas não é bastante) que a diagonal principal da matriz de Jacobi contenha as parcelas positivas (que descrevem a positiva conexão da volta).

O membro a_{22} contém os elementos positivos $\alpha_1 v_\alpha + \alpha_2 K$ que definem a causa do comportamento oscilatório na interação atrativa entre as partículas do filme. O primeiro elemento positivo define a interação durante a formação do filme e o segundo – durante a dissolução dela. Quanto mais a concentração dos íons de fluoreto (F), tanto o valor do segundo elemento (já que $X > 0$). Isto explica a dependência da frequência, amplitude e período das oscilações observadas da concentração do fluoreto.

A instabilidade monotônica, cuja condição pode ser descrita como $Det J = 0$, para este sistema é também possível. A condição dela é

$$\phi_0 = \frac{D(X-1)(u+W_2) - SXF(a_2+1) + XFD(a_2-1)}{W_1(DX - \Delta D)} \quad (14)$$

Neste caso no sistema existe a multidão dos estados estacionários entre os quais ele só escolhe um. Ele se destrói após mudança das condições do sistema.

CONCLUSÕES (SEÇÃO I)

O sistema da oxidação dos íons de cobalto no eletrolito que contém fluoreto, foi descrito matematicamente. O modelo matemático correspondente foi analisado através da teoria da instabilidade linear e da análise de bifurcações.

O valor crítico do salto do potencial na camada dobrada elétrica, que definia a condição do estado estacionário estável foi encontrado usando o critério de Rauss e Gurwitz. A mudança do comportamento, observada experimentalmente foi explicada pela “entrada” do salto do potencial do anodo para os valores subcríticos. Os parâmetros que definiam a estabilidade do estado estacionário estável para este caso também foram achadas.

A causa do comportamento oscilatório neste sistema foi a interação atrativa entre as moléculas do filme. A influência da concentração dos íons de fluoreto também foi descrita.

A DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS OXI-HIDROXICOMPOSTOS DE COBALTO (III) NAS SOLUÇÕES SEM FLUORETO COM A ELETROPOLIMERIZAÇÃO SIMULTÂNEA DE UM COMPOSTO HETEROCÍCLICO.

Os polímeros condutores são uns dos compostos mais investigados durante as últimas décadas. Seu espectro de uso é muito vasto, começando nos revestimentos protetores de corrosão [5,6] e findando com os biossensores [7]. Também, como já foi dito, se usam os compósitos dos PC com as substâncias diferentes.

A reação da polimerização eletroquímica dos compostos heterocíclicos com anéis isolados [6, 8, 9, 10] e condensados [11] também foi observada a ser oscilatória. Foram observadas as oscilações em corrente [10, 11] no modo potenciostático e em potencial [6, 8, 9] no modo galvanostático.

O objeto desta seção é o sistema da síntese eletroquímica do compósito do polímero condutor baseado em um composto heterocíclico com oxi-hidroxicomposto de cobalto na ausência dos íons de fluoreto.

Nós já fizemos a tentativa de descrever o sistema

da imobilização das substâncias diferentes através da eletropolimerização dos compostos heterocíclicos [12]. No caso descrito em [12] a substância a se imobilizar entrava na matriz polimérica como dopante. Agora a oxidação dos íons de cobalto e a eletropolimerização oxidativa de um monômero heterocíclico, que possui o sistema conjugado, são duas reações paralelas.

Para este caso nós estamos introduzindo 3 variáveis

- c – a concentração do monômero na camada pre-superficial,

- θ – o grau do recobrimento da superfície do catodo pelo monômero

- σ – a concentração dos cátions de cobalto na camada pre-superficial, supondo o suposto acima.

O monômero na camada pre-superficial. O monômero entra na camada pre-superficial difundindo nela e desorvendo da superfície e sai dela adsorvendo. Então, a equação do balanço pode ser descrita como

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(v_{-1} - v_1 + \frac{D}{\delta} (c_b - c) \right) \equiv F_1 \quad (15)$$

Em que v_{-1} e v_1 são velocidades de adsorção e desorção, D é o coeficiente da difusão do monômero, c_b é a concentração do monômero por “dentro” da solução.

O monômero na superfície. O monômero chega pra superfície adsorvendo nela e sai dela desorvendo. Ele também se gasta polimerizando-se. A equação do balanço do monômero na superfície do catodo descrever-se-á assim

$$\frac{d\theta}{dt} = \Gamma_{t,\max} (v_1 - v_{-1} - v_2) \equiv F_2 \quad (16)$$

Sendo $\tilde{A}_{t,\max}$ a concentração maximal superficial do monômero e v_2 a velocidade da polimerização eletroredutiva dele.

Como na seção 1, os cátions de cobalto entram na camada pre-superficial através da difusão e desaparecem oxidando-se eletroquimicamente. A equação de balanço então será descrita como

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta_2}{\delta} (\sigma - \Sigma) - v_3 \right) \equiv F_3 \quad (17)$$

Sendo Σ a concentração dos íons de cobalto no interior da solução, Δ_2 o coeficiente da difusão dos cátions de cobalto, v_3 a reação da oxidação.

$$v_1 = k_1 \exp(a_2 \theta_h) c_h (1 - \theta_h)$$

$$v_2 = k_2 \theta^x \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \exp(-a_2 \theta_h) \theta_h$$

$$v_3 = k_{ox} \sigma (1 - \Theta_h) \exp\left(-\frac{z_2 F}{RT} \phi_0\right)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO (SEÇÃO 2)

Os elementos do jacobiano para o sistema de equações (15-17) para o estado estacionário serão mostrados como

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial v_1}{\partial c} - \frac{D}{\delta} \right) \quad a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\partial v_1}{\partial \theta} + \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} \right)$$

$$a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial \sigma} = 0 \quad a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = \Gamma_{\max}^{-1} \frac{\partial v_1}{\partial c}$$

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \Gamma_{\max}^{-1} \left(\frac{\partial v_1}{\partial \theta} - \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial v_2}{\partial \theta} \right) \quad a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial \sigma} = 0$$

Analogicamente,

$$a_{31} = 0; \quad a_{32} = -\frac{v_{ox}}{1 - \Theta} + \frac{zF}{RT} v_{ox} \frac{\phi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \phi_1}{K_1 \Theta + K_0 (1 - \Theta)}$$

$$a_{33} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta_2}{\delta} - \frac{v_{ox}}{C} \right)$$

Se, como acima, introduzir as variáveis

$$\frac{\partial v_1}{\partial c} = \frac{v_1}{c} = w \quad \frac{\partial v_1}{\partial \theta} = V; \quad \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} = W; \quad \frac{\partial v_2}{\partial \theta} = X; \quad \frac{D}{\delta} = \kappa$$

(18)

Sabendo que a_{33} é sempre negativo, podemos

obter a condição do estado estacionário estável para este caso.

$$X(W + \kappa) > 0 \quad (19)$$

A primeira causa das oscilações neste sistema pode ser a interação atrativa entre as partículas adsorvas. Isso depende das oscilações se as constantes α_1 e α_2 . Neste caso as oscilações serão causadas pelo câmbio cíclico da resistência da superfície do anodo

A segunda causa das oscilações neste sistema são os câmbios da capacidade da camada dupla, causados pela redução catódica dos oxidantes fortes a se formar durante a eletropolimerização. Isso depende o comportamento oscilatório no caso de . Isso vai ocorrer se ϕ_0 for negativo. A instabilidade monotônica (ou, seja a instabilidade da sela e nó) é também possível neste sistema sendo a condição dela

$$X(W + \kappa) = 0 \quad (20)$$

Então, pode-se concluir, que a oxidação dos sais de cobalto não é a causa das oscilações eletroquímicas. Elas sobrevivem por causa do afeto da eletropolimerização.

CONCLUSÕES (SEÇÃO 2)

1. O sistema da oxidação dos sais de cobalto (II) n com a simultânea eletropolimerização de um composto heterocíclico na ausência de ânion fluoreto foi descrita matematicamente. O modelo correspondente foi analisado através da teoria de instabilidade linear e análise de bifurcações.

2. É mostrado que a oxidação do cátion de cobalto não é responsável pelas oscilações ocorrentes neste sistema. O responsável por elas é o fator da eletropolimerização.

REFERÊNCIAS

1. Stadnik O. Diss. Kand. Chim. N. – Kiev. – 2011
2. O. Stadnik et. al. – Int. Electrochem. Soc. Meeting. Abstract # 2240. – 2010
3. M. Ogüz Güler et. al. – 7th Turkish Nanoscience and Nanotechnology Conference. – P. 24. – 2011
4. Roncali J.; Chem. Rev., 92(1992), 711
5. K.R. Lemos Castagno, Tés. D. Sc. UFRS., Porto

Alegre, 2007

6. M.S. Ba-Shmmakh. – Th. Deg. M.Sc. – King Saud Univ. Saudi Arabia. – 2003.
7. V.M. de Andrade, Tés. M. Eng. UFRS., Porto Alegre, 2006 e as referencias por dentro
8. I. Das, et. al // J. Phys. Chem. – 2009. –113. – P. 5296 – 5301
9. I.Das, et. al // Indian Journal of Chemistry.– 2008.- V 47A.- pp.1798-1803
10. K.Aoki et. al // Russian Journal of Electrochemistry. – 2004. – 3. –P. 319 – 324
11. Sazou D.// Synthetic metals. – 2002. – V.130(1). – pp.45-54
12. V.V.Tkach, V.V. Nechyporuk// 4th International Symposium on Flexible Organic Electronics. – Thessaloniki. – 2011. – P. 146