

Электрокатализ на модифицированных полимерами электродах

Б.И.Подловченко, В.Н.Андреев

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0171

Институт электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (095) 952–0846

Рассмотрены способы нанесения на проводящие подложки полимерных пленок и включения в них активных микрочастиц металлов-катализаторов и функциональных редокс-групп. Обсуждены общие принципы электрокаталитического действия таких систем. Проанализированы экспериментальные данные по электрокатализу на электродах, модифицированных полимерными пленками. Особое внимание уделено системам с внедренными в полимерную матрицу частицами металлов платиновой группы. Сопоставлены свойства электродов, модифицированных ионпроводящими и электронпроводящими полимерами. Сформулированы проблемы, которые предстоит решить в дальнейших исследованиях рассмотренных электродных систем.

Библиография — 265 ссылок.

Оглавление

I. Введение	950
II. Модифицирование поверхности электродов полимерами	951
III. Электрохимические реакции на модифицированных полимерами электродах	954
IV. Электроды с полимерным покрытием, включающим частицы металла-катализатора	957
V. Заключение	962

I. Введение

Одна из важных задач электрохимии — создание новых типов электродных материалов. К перспективным направлениям научного поиска в решении этой задачи относятся исследования электродов, поверхность которых сформирована с использованием полимерных пленок.[†] Внимание исследователей к таким электродным материалам обусловлено тем, что их адсорбционные, электрохимические, фотоэлектрохимические, коррозионные и электрокаталитические свойства могут быть изменены путем варьирования состава и структуры поверхности. Для эффективного продвижения в решении указанной выше задачи необходимы сведения о строении и электрохимических свойствах системы подложка–модифицирующий слой и понимание механизмов протекающих в ней процессов.

Полимеры, используемые в электрохимических системах, можно разделить на две группы: ионообменные (без электронной проводимости) и электронпроводящие. Для приме-

нения в катализе (электрокатализе) нанесенных на проводящую подложку полимерных пленок, обладающих лишь ионной проводимостью, как правило, вводят функциональные редокс-группы (отсюда также часто используемый термин — редокс-полимеры). Последние действуют как медиатор, поэтому система подложка–полимер способна ускорять тот или иной электродный процесс.

Для структуры электронпроводящих органических полимеров характерно наличие в цепи сопряженных связей между электроактивными группами, вследствие этого в определенной области потенциалов наблюдается высокая электронная проводимость пленки. Возможности медиаторного катализа электронпроводящими полимерными покрытиями могут быть существенно расширены за счет дополнительного введения в них функциональных групп путем химического связывания или за счет кулоновского взаимодействия сорбированных из раствора полизарядных ионов с зарядами полимерной матрицы.

Большие перспективы открывает применение полимерных пленок в качестве матриц для классических электрокатализаторов — металлов платиновой группы. Создание таких систем существенно расширяет круг электродных процессов, в которых использование полимеров может оказаться весьма эффективным. В частности, это позволит применять системы

Б.И.Подловченко. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией электрохимической энергетики МГУ.

Телефон: (095) 939–4227, e-mail: podlov@elch.chem.msu.ru

В.Н.Андреев. Доктор химических наук, заведующий лабораторией «Межфазные границы и электрокатализ» ИЭЛАН.

Телефон: (095) 955–4697.

Область научных интересов авторов: электрокатализ, структура и свойства заряженных границ раздела фаз, адсорбция, кинетика электродных реакций.

Дата поступления 24 июля 2002 г.

[†] В научной литературе такие электродные системы обычно кратко называют модифицированными полимерами (или полимермодифицированными) электродами, поскольку часто их электрохимическое поведение практически полностью определяется именно полимерным покрытием. Неслучайно в публикациях наряду с термином «электрод, модифицированный полианилином», можно встретить, например, термин «полианилиновый электрод».

М-полимер-подложка (М — металл-катализатор) в процессах электроокисления водорода и простых органических соединений, восстановления кислорода и др., привлекающих наибольшее внимание в связи с проблемой топливного элемента. Именно такого типа электродные реакции, сопровождающиеся прочной адсорбцией (хемосорбцией) исходных и/или промежуточных частиц, в электрохимической литературе часто называют «электрокаталитическими».^{1,2} В то же время многие исследователи термин «электрокатализ»² используют более широко, охватывая ускорение и/или повышение селективности электродной реакции и за счет медиаторного катализа.

В настоящем обзоре проанализированы сложившиеся направления в области использования полимеров для получения высокоактивных электродов. Рассмотрены основные достижения и проблемы в этой области электрохимии. Несмотря на обилие обзорных статей по электрохимии полимеров (см., например,^{3–16}), публикаций с обобщением экспериментальных результатов по электрокатализу на электродах с полимерными покрытиями мало: в одних работах всесторонне рассмотрены вопросы синтеза, структуры, физико-химические и электрокаталитические свойства одного полимера или группы полимеров близкого состава (см., например,^{9, 11, 12}); в других обзорах при глубоком анализе теоретических проблем электрохимии полимеров и принципов их использования в электрокатализе обобщение экспериментального материала фактически сводится к перечислению исследованных электродных систем и электрокаталитических процессов (см., например,^{6, 13, 16}).

Данный обзор также не может претендовать на всесторонний охват всех проблем по выбранной теме и полноту цитирования, иначе список литературы мог включать более тысячи ссылок. Рассмотрены вопросы, касающиеся основных приемов формирования электродов с полимерными покрытиями, принципов их использования в катализе электрохимических процессов, специфики и/или общности поведения систем с ионообменными и электронпроводящими покрытиями, основных достижений и проблем в промотировании ряда важных электродных реакций. Из последних отдано предпочтение процессам, протекающим в водных растворах и представляющим интерес для создания топливных элементов и электросинтеза. В качестве типичных представителей ионообменных полимеров рассмотрены нафийон и поливинилпирридин, а электронпроводящих — полианилин и полипиррол. Особое внимание уделено системам с электрокаталитически активными поверхностями, сформированными путем включения микрочастиц благородных металлов в полимерные матрицы. Предпринята попытка проанализировать причины большого разброса и противоречивости экспериментальных результатов по электрокаталитической активности таких систем.

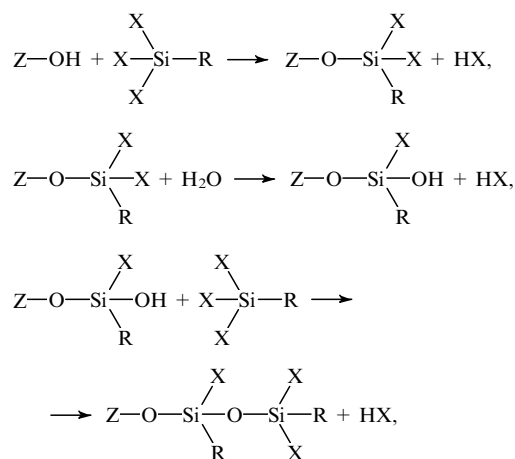
II. Модифицирование поверхности электродов полимерами

Среди разнообразных методов нанесения полимерных покрытий на проводящие подложки нами рассмотрены лишь те, которые наиболее часто применяют при формировании систем подложка-полимерная матрица для фундаментальных исследований. Пленки из ионообменных полимеров, как правило, «привязывают» к подложке химическим путем и за счет адсорбционного взаимодействия.^{17–32} Пленки проводящих полимеров синтезируют на поверхности твердой подложки как химическими, так и электрохимическими методами.^{3, 7, 9, 14, 33} Важным фактором, определяющим прочность удерживания пленки, является растворимость полимера.

1. Способы нанесения модифицирующих полимерных покрытий

а. Метод погружения

Метод погружения основан на выдерживании электрода-подложки в растворе полимера в течение определенного времени, за которое происходят адсорбция молекул и формирование пленки на поверхности.^{17–21} Благодаря хемосорбции и низкой растворимости образующихся покрытий в используемом растворе пленки, полученные данным методом, удерживаются на поверхности электрода. Формирование покрытия может происходить и за счет протекания химических реакций типа реакции поликонденсации. Характерный пример — формирование полимерных слоев на окисленных поверхностях с помощью органосиланов X_3SiR ($X = Cl, OCH_3$ и т.п., R — заместитель, содержащий ту или иную функциональную группу).^{14, 20, 21} Образование молекулярных сеток происходит за счет реакций, последовательность которых можно представить следующей схемой:



где Z — поверхность подложки.

б. «Капельное испарение»

Метод капельного испарения используют для модификации электродов с малыми площадями поверхности. Капельное нанесение нескольких микролитров раствора полимера заданной концентрации с последующим испарением растворителя позволяет получить пленку, хорошо охарактеризованную по количеству полимера и его составу.^{22–25} Структурная однородность пленки в большой мере зависит от процедуры испарения: последнее должно происходить достаточно медленно. Состав исходной пленки (в том числе и функциональные группы) может быть изменен при ее обработке соответствующим реагентом тем же методом «капельного испарения». Так, для повышения устойчивости пленки полиэтиленimina в кислых растворах ее обрабатывают раствором дибромбутана в изопропиловом спирте, что приводит к сшиванию полимера^{26–28} и снижению его растворимости в водных растворах с небольшими значениями pH.

в. Окислительное или восстановительное осаждение

Растворимость некоторых соединений в окисленной и восстановленной формах существенно различна. Это может быть использовано для получения на электродах модифицирующих пленок, в том числе и полимерных.^{29–32} Установлено,^{29, 30} например, что виологены, содержащие в алкиль-

ном заместителе более четырех атомов углерода, а также ряд полимерных виологенов при химическом или электрохимическом восстановлении образуют стабильные пленки катион-радикалов. Тот же принцип был реализован и при осаждении поливинилферроценовых пленок.^{31, 32}

Рассмотренные способы осаждения полимерных покрытий и их вариации используют для нанесения редокс-полимеров, а также в некоторых случаях для модификации электродов электронпроводящими полимерами. Однако для получения электронпроводящих полимерных пленок чаще применяют метод электрохимической полимеризации.

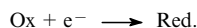
2. Редокс-полимеры как медиаторы процессов окисления – восстановления веществ

Ионпроводящие полимерные пленки с включенными редокс-группами используют в качестве переносчиков заряда от субстрата, находящегося в растворе, на подложку.^{7, 10, 14, 17–20} Если на модифицированных редокс-полимерами электродах окисление или восстановление субстрата происходит намного быстрее, чем электроокисление или электровосстановление субстрата на немодифицированном электроде (подложке), можно говорить о каталитическом действии пленки. Схема, представленная на рис. 1, иллюстрирует процесс переноса заряда при восстановлении частиц А до частиц В ($A + e^- \rightarrow B$) через редокс-центры (Red/Ox) в полимерной пленке.

В общем случае скорость восстановления определяется скоростями следующих процессов: диффузии частиц А из объема раствора к поверхности пленки; реакции



в поверхностном слое пленки; перемещения заряда в пленке; реакции



Специфический и наиболее важный процесс в системах рассмотренного типа — движение заряда в пленке, которое характеризуется формальным коэффициентом диффузии D_t . Несмотря на отсутствие собственной электропроводности полимера, перенос заряда через пленку возможен либо путем физической диффузии Red и/или Ox в пленке, либо путем последовательного обмена электронами соседних редокс-центров (см. рис. 1).^{34–41} Эти процессы сопровождаются движением полимерных цепей, растворителя и противоионов. Часто в качестве редокс-центров используют полизарядные ионы ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-/4-}$, $\text{IrCl}_6^{2-/3-}$ и

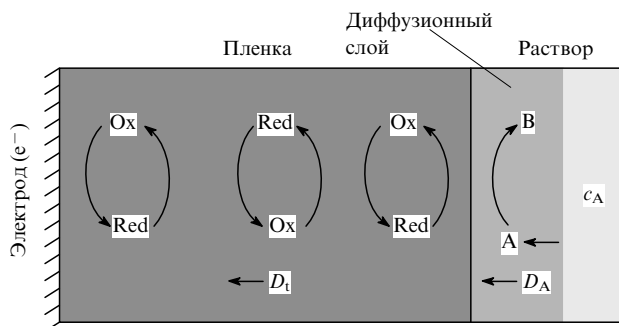


Рис. 1. Схема процесса восстановления вещества на электроде, модифицированном редокс-полимерной пленкой.

D_A — коэффициент диффузии частиц А в растворе; c_A — концентрация вещества А в объеме раствора; D_t — формальный коэффициент диффузии заряда в полимерной пленке.

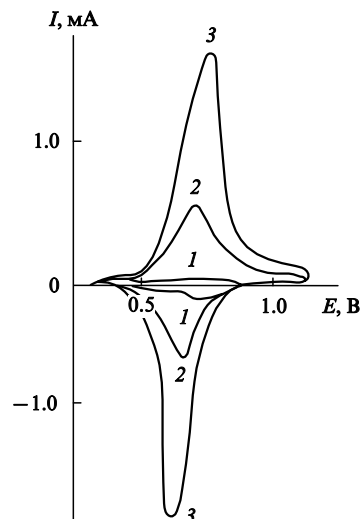
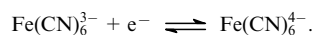


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы платинового электрода, модифицированного пленкой полиэтиленimina.

Измерение в растворах: 1 — 0,5 М H_2SO_4 ; 2, 3 — 0,2 мМ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ + 0,5 М H_2SO_4 через 5 (2) и 60 (3) мин после погружения электрода в раствор. Скорость развертки потенциала $v = 50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

др.), которые за счет кулоновского взаимодействия достаточно прочно удерживаются в ионообменных полимерах.

В качестве примера на рис. 2 приведены вольтамперограммы электрода из гладкой платины и электрода, модифицированного пленкой полиэтиленimina.[‡] Видно, что до введения редокс-групп в ионообменный полимер (кривая 1) система характеризуется очень низкой поляризационной емкостью I/v (меньшей, чем у подложки — гладкой платины). По мере накопления в пленке ионов $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ появляется и возрастает редокс-активность системы, обусловленная реакцией



3. Электрохимическая полимеризация

Синтез полимерных пленок методом электрохимической полимеризации имеет ряд преимуществ перед методом химической полимеризации. Во-первых, пленки формируются непосредственно на поверхности электрода, причем продукт реакции — электроактивная пленка — обладает высокой электропроводностью. Во-вторых, при электросинтезе обеспечиваются хороший выход по току и строгая стехиометрия процесса, поэтому можно получать пленку нужной массы и толщины. В-третьих, свойства полимерной пленки можно контролировать в процессе ее синтеза. В литературе имеется подробное описание возможных электрохимических и химических реакций, протекающих при синтезе полианилина^{3, 4, 42, 43} и полипиррола.^{11, 12, 43–46}

Электрохимические свойства системы подложка – электронпроводящий полимер сильно зависят от условий синтеза полимера. Рассмотрим влияние некоторых из этих условий.^{3–9, 11, 42, 43, 47, 48}

а. Влияние материала подложки

При синтезе электронпроводящих полимеров в качестве подложек используют разнообразные материалы: для поли-

‡ На рис. 2 и далее по статье значения потенциала E , если не оговорено иное, приведены относительно обратимого водородного электрода в том же растворе.

анилина — платину,^{49–53} золото,^{53–55} оксиды металлов,^{49, 55, 56} стеклоглерод,^{51, 52} пирографит,⁵³ нержавеющую сталь,^{49, 57} железо,^{58–61} для полипиррола — благородные металлы,⁶² проводящее стекло,^{43, 62} углеродные материалы,^{11, 63} алюминий, тантал, медь,^{62–66} стали,^{63, 67} полупроводники.⁶⁸ Из этих работ можно заключить, что природа материала подложки практически не влияет на синтез и свойства проводящих полимерных пленок при их толщинах в десятки и более монослоев. Исключение могут составить металлы, имеющие на поверхности оксидные пленки.^{11, 45}

В то же время формирование первых слоев, инициируемое образованием катион-радикалов,^{3, 47} в большой мере определяется природой и структурой подложки. Однако в таких системах электрохимические эффекты, обусловленные, с одной стороны, адсорбционной модификацией поверхности электрода, а с другой — непосредственно полимерной пленкой, практически невозможно разделить.

Процесс формирования пленок «чувствителен» к составу раствора (см. ниже), поэтому для получения воспроизводимых результатов желательно проводить синтез (не очень длительный) в трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами.

6. Влияние режимов поляризации

Пленки проводящих полимеров, используемые в электрокатализе, в основном получают электроокислением мономеров (анодный синтез). Потенциалы такого синтеза всегда превышают потенциалы анодного допирования полимеров. Анодное допирование — это обратимое окисление полимера, приводящее к его переходу из состояния изолятора или полупроводника в проводящее состояние.^{3–11, 13, 47, 69} Для обеспечения электронейтральности окисленного полимера, несущего положительные заряды на определенных участках своих цепей, в полимерную матрицу (Р) входят противоионы — анионы



где n — степень полимеризации. Отношение x/n характеризует степень допирования полимера. При дедопировании (катодном восстановлении) анодно допированного полимера заряды на его цепях исчезают, и анионы уходят в раствор. Процессы допирования – дедопирования сопровождаются редокс-реакциями, определяющие редокс-активность электронпроводящих полимеров. Собственная редокс-активность пленки полианилина (рис. 3) проявляется в области

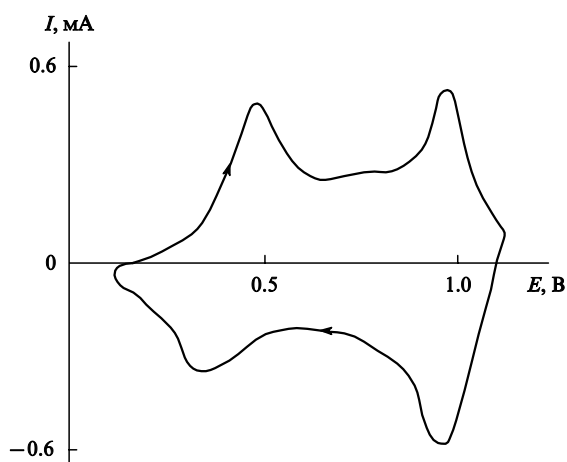


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма стеклоглеродного электрода, модифицированного пленкой полианилина.

двух пар анодно-катодных пиков на циклической вольтамперограмме (при ~ 0.45 и ~ 0.95 В). В интервале потенциалов между этими пиками пленка обладает высокой электронной проводимостью (до 10^5 См \cdot см $^{-1}$).

Пленки могут быть синтезированы в различных режимах: потенциостатическом, гальваностатическом, потенциодинамическом и импульсном. Эти режимы были использованы при синтезе электронпроводящих пленок полианилина^{43, 50, 70–78} и полипиррола.^{11, 70, 79–82} Анализ полученных экспериментальных данных позволил сделать следующие выводы.

Количество молекул анилина, включенных в полимерную пленку, примерно пропорционально количеству электричества, пропущенного через систему при синтезе.

Масса полимерной пленки на электроде, как правило, прямо пропорциональна количеству электричества, расходуемого на ее допирование. Однако наклоны соответствующих линейных зависимостей меняются при изменении режима синтеза.

Результаты измерения таких зависимостей для полианилина показали, что при синтезе в гальваностатическом режиме с уменьшением плотности тока степень допирования пленки снижается. При синтезе в потенциостатическом режиме максимальная степень допирования достигается при потенциале 0.9 В. При синтезе в режиме циклирования потенциала зависимость степени допирования от скорости наложения потенциала также имеет экстремальный характер.⁵⁰

Одно из возможных объяснений характера рассмотренных зависимостей следующее:⁵⁰ при низких плотностях тока рост пленки происходит с участием малого числа зародышей, что может приводить к структуре полимера с пониженной редокс-активностью. Вероятно поэтому наблюдается уменьшение редокс-активности пленки при потенциале синтеза ниже 0.9 В. С увеличением потенциала синтеза выше 0.9 В редокс-активность пленки также уменьшается, видимо, вследствие начала процессов деградации[§] в полимерной пленке.^{51, 83–85} Уменьшение редокс-активности полианилина при высоких скоростях развертки потенциала при прочих равных условиях, очевидно, связано с конечной скоростью рекомбинации катион-радикалов или адсорбции мономера на полимере.⁴⁷ При синтезе в гальваностатическом (плотность тока > 0.1 мА \cdot см $^{-2}$) и в потенциостатическом (при потенциале > 1.0 В) режимах наблюдается заметное осыпание образующейся полимерной пленки.

При использовании разных режимов осаждения максимальной редокс-активности полианилина удалось получить при циклической развертке потенциала.^{50, 51} Пленки, полученные в этом режиме, обладают также лучшей адгезией к электроду. Сказанное касается в основном пленок толщиной ~ 300 – 400 нм.

в. Влияние состава раствора ¶

Физико-химические свойства пленок полипиррола^{43, 46, 80, 81, 86, 87} и полианилина^{88–114} зависят от состава раствора. Проиллюстрируем это на ряде примеров.

Скорость полимеризации анилина изменяется в зависимости от природы кислоты (фонового электролита) в ряду $HCl < HClO_4 < HBF_4 < HF < H_3PO_4 < H_2SO_4$.⁴⁷

§ Необратимые процессы окисления (восстановления) при циклировании потенциала.

¶ Напомним, что в настоящем обзоре рассмотрены системы, в которых в качестве растворителя используется вода. Поэтому под термином состав раствора имеется в виду концентрация мономера, концентрации и составы фонового электролита и различных добавок к нему.

Действие добавок органических веществ, как показано на примере бензола и его производных,^{99–101} определяется характером их взаимодействия с полимером по мере роста пленки: возможностью образования химической связи с элементами полимерной цепи, сополимеризацией. Так, в случае добавки фенола, наблюдается замедление синтеза полианилина, а при определенном соотношении концентраций фенола и анилина в растворе (1 : 2) — полное прекращение синтеза. Наличие фенола в растворе, из которого проводили осаждение, увеличивает на ~15% способность полианилина к допированию и препятствует его деградации. При наличии в растворе фталевой кислоты увеличивается пористость пленки полимера, что сопровождается, с одной стороны, ростом ее допируемости, а с другой, — снижением устойчивости к деградации. Добавки же салициловой кислоты оказывают противоположное действие.

Согласно данным работ^{50, 51} при потенциале полимеризации в двумерном адсорбированном слое не происходит образования полимерных цепей. Для образования полимера необходимо, чтобы в растворе была определенная концентрация мономера, например для полианилина эта концентрация составляет $\geq 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$ (см.^{75, 76}). Вероятно, мономер может адсорбироваться на полимере и в определенных условиях встраиваться в него.

г. Стабильность характеристик пленок

Проблеме стабильности электрохимических параметров модифицированных электродов уделяется большое внимание.^{70, 72, 73, 84, 85, 94, 95, 99–101, 115}

Стабильность циклических вольтамперограмм пленок, синтезированных на подложке методом электрохимической полимеризации, в кислой среде наблюдается лишь в определенной области потенциалов. Расширение области циклирования потенциала в катодную и в анодную области приводит как к уменьшению площади пика допирования полимера на вольтамперограмме, так и к необратимым изменениям некоторых характеристик полимера, например электропроводности. Границы области потенциалов, в которой электрохимические свойства пленки сохраняют стабильность, зависят от многих факторов, например от состава электролита.

Указанные изменения характеристик пленок обусловлены деградацией полимеров. По особенностям изменений, происходящих в полимерной пленке, можно выделить два основных типа деградации.^{96, 97} Для одного из них свойственно снижение удельной допируемости полимера при сохранении массы пленки, для другого — снижение как удельной допируемости, так и полимерной массы. Такие процессы жесткой деградации, ведущие к разрушению пленки, могут наблюдаться и при синтезе полимера. При высоких потенциалах синтеза одновременно с объемным ростом пленки происходит процесс ее осыпания.

Метод радиоактивных индикаторов эффективен при изучении деградации полимеров.^{94, 96, 115} С помощью этого метода удалось экспериментально подтвердить существование указанных выше типов деградации, а также показать, что при разных электрохимических режимах синтеза на платине образуются пленки полианилина с различной устойчивостью к окислительной деградации.

С использованием дифференциального изотопного метода установлено, что в процессе окислительной деградации пленок полианилина толщиной < 500 нм участвует вся масса полимера, находящегося на электроде. При потенциалах 0.7–0.75 В в 0.5 М H₂SO₄ был обнаружен третий тип деградации, названный «мягкой деградацией».⁹⁷ Удалось установить, что в этих условиях при неизменности массы полимера и его способности к допированию (постоянная площадь пиков допирования) некоторые молекулы полимера

теряют химическую связь с подложкой, но сохраняют электрохимическую связь благодаря взаимодействию полимерных цепей.

д. Композитные полимерные пленки

Улучшить неудовлетворительные механические характеристики проводящих пленок полимеров (полианилин, полипиррол) можно путем создания композитных материалов, включающих наряду с электропроводящими полимерами непроводящие или ионпроводящие полимеры. Над созданием таких композитных материалов работают многие исследователи.^{43, 105, 112, 116–129} Их синтезируют в одну или в две стадии. В первом случае электрод погружают в раствор, содержащий одновременно матричный полимер и мономер проводящего полимера, и осуществляют электросинтез в этом растворе. Во втором случае на первой стадии на электроде формируется слой инертного «матричного» полимера, в качестве которого используют непроводящие (ионпроводящие) полимеры с хорошими механическими свойствами, например нафийон. На второй стадии электрод, покрытый слоем матричного полимера, погружают в раствор мономера и проводят электросинтез проводящего полимера. Во время электрополимеризации частицы матричного полимера инкорпорируются в проводящий полимер. Более подробно методические вопросы приготовления композитных материалов описаны в статье⁴³.

Необходимо иметь в виду, что во многих случаях при образовании композита происходит не просто «суммирование» свойств составных частей композита, но и появление у него новых качеств. Иллюстрацией сказанному могут служить результаты, полученные с помощью радиоизотопных и электрохимических методов при изучении процессов формирования композитных пленок полианилин–нафийон на платине и стеклоуглероде.^{128, 129} В частности, было показано, что на электродах, покрытых пленкой нафийона, анилин сначала накапливается в пористом матричном полимере и лишь затем превращается в полианилин (темплатный синтез^{130, 131}). Деградация такой композитной пленки происходит медленнее, поэтому с электрода удаляется существенно меньше фрагментов полианилина. Это может быть обусловлено сложной и разветвленной структурой полианилина, сформированного в пористой матрице нафийона.

III. Электрохимические реакции на модифицированных полимерами электродах

1. Пленки из непроводящих полимеров

Ионообменные полимерные пленки с включенными в них редокс-системами перспективны в электрохимии органических соединений. Их применение позволяет часто не только снизить перенапряжение электролиза, но и повысить селективность основной электродной реакции.^{132, 133}

Например, известно, что диоксид марганца селективно окисляет аллиловый спирт до соответствующего альдегида, не затрагивая олефиновую связь. Согласно данным работы¹³⁴, включение пары Mn²⁺/MnO₂ в нафийоновую пленку позволяет эффективно провести электролиз циннамилового спирта до получения β-фенилакролеина. При этом выход альдегида при замене электродной системы Pt–нафийон на систему Mn, Pt–нафийон возрастает с ~70 до ~82%.

На рис. 4 представлены вольтамперограммы стеклоуглеродного электрода в водном растворе цистеина в отсутствие и в присутствии на поверхности пленки нафийон–Os(bipy)₃^{2+/3+} (bipy — бипиридил). Видно, что во втором

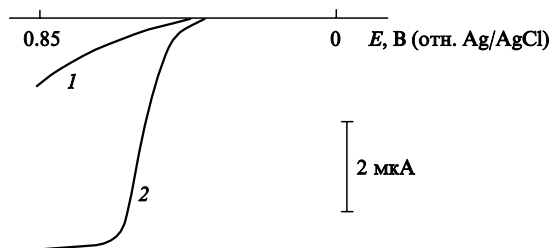


Рис. 4. Вольтамперограммы окисления цистеина на вращающемся дисковом электроде из стеклогуглерода в отсутствие (1) и в присутствии (2) на поверхности нафиевой пленки с редокс-системой $\text{Os}(\text{bipy})^{2+/3+}$ (см. ¹³⁵). $v = 1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, концентрация цистеина $1.28 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, pH 4.

случае диффузионные токи электроокисления цистеина достигают предельных значений.¹³⁵

Диметилферроцен, иммобилизованный вместе с глюкозооксидазой (ГОД) в ионообменной пленке на графитовой подложке, использован авторами статьи¹³⁶ как переносчик заряда от восстановленной формы ГОД (получается за счет окисления глюкозы) к проводящей подложке. В данной системе также были достигнуты предельные диффузионные токи окисления глюкозы, что позволило создать на ее основе амперометрический датчик на глюкозу.

В качестве примера медиаторного катализа реакций неорганических веществ можно привести описанное в работах^{137, 138} окисление катионов Fe^{2+} до Fe^{3+} на сшитой поли-4-винилпиридиновой (ПВП) и ПВП-поли- α -лизиновой пленках, содержащих пару $\text{IrCl}_6^{3-}/\text{IrCl}_6^{2-}$. В этих же работах теоретически рассмотрена возможность оценки вклада массопереноса, кинетики взаимодействия частиц и движения зарядов в пленках в общий механизм электродного процесса с участием медиатора.

2. Электронпроводящие полимерные покрытия

К настоящему времени изучено довольно много электрохимических реакций, протекающих на электродах с электронпроводящими полимерными пленками. При этом разногласия относительно отсутствия или наличия каталитического (электрокаталитического) эффекта для одного и того же процесса встречаются значительно чаще, чем в случае с ионообменными полимерами. Очевидно, это в большой мере обусловлено разными условиями получения пленок и составами использованных растворов фона, а эти факторы, как было показано выше (см. раздел П.3), сильно влияют на физико-химические и электрохимические свойства электронпроводящих покрытий. Неоднозначная трактовка результатов происходит из-за отсутствия в настоящее время теории электрокаталитического действия таких покрытий, в достаточной степени охватывающей все многообразие протекающих процессов.^{6, 10}

Типичная электрокаталитическая реакция, изученная на модифицированных проводящими полимерами электродах, — электровосстановление кислорода. При исследовании этого процесса на золотом электроде, покрытом пленкой полипиррола, установлено промотирующее действие полимера.^{139, 140} С помощью метода дискового электрода с кольцом показано, что данный эффект обусловлен увеличением селективности электровосстановления кислорода до воды.

Авторы работ^{139, 140} пришли к выводу, что полимерная пленка полипиррола проницаема для кислорода и реакция происходит в основном на границе раздела металл/полимер.

В работе¹⁴¹ в аналогичной системе не замечено промотирующего эффекта полипиррола, допированного перхлорат-анионом.

Промотирующее действие пленок полианилина на электровосстановление кислорода на стеклогуглероде в разбавленных кислых растворах наблюдали авторы статей^{142, 143}. Отмечено, что в ходе этого процесса электрохимические характеристики полианилина стабильны длительное время, т.е. полимер не деградирует.

При изучении восстановления кислорода на полимерных пленках полианилина и нафиеона показано¹²⁴ промотирующее действие полимеров на электрохимическую реакцию.

В работах^{144–152} рассмотрены процессы превращения органических веществ на электродах, модифицированных полимерными пленками. Наиболее подробно электроокисление муравьиной кислоты на платиновом и золотом электродах, модифицированных полианилином, описано в публикациях^{144–147, 152}. Установлено¹⁴⁶ промотирующее действие на этот процесс полианилиновой пленки на платиновом электроде в области потенциалов катоднее 0.5 В. По мнению авторов полимер препятствует накоплению на электроде продуктов прочной адсорбции муравьиной кислоты и вследствие этого число активных мест, на которых идет реакция окисления, увеличивается.

При комплексном использовании радиоизотопных и электрохимических методов также было показано^{144, 145} промотирующее действие пленок полианилина на стационарное окисление муравьиной кислоты на платине и золоте. Экспериментально установлено, что количество продуктов прочной адсорбции муравьиной кислоты на электроде, покрытом пленкой полианилина, гораздо меньше, чем количество таких продуктов на немодифицированном электроде (рис. 5). Этот результат качественно согласуется с выводами работы¹⁴⁶. Однако было найдено,^{144, 145} что с увеличением толщины пленки полимера в 8 раз количество продуктов прочной адсорбции, накапливающихся на электроде, не меняется, что противоречит выводам работы¹⁴⁶. Но по вопросу о том, где протекает окисление, мнения авторов рассматриваемых исследований^{144–146} совпало: реакция протекает на участках платины, не занятых полимерной пленкой. В работах^{144, 145} это подтверждено экспериментально: показано, что если на платиновом электроде, покрытом пленкой полианилина, участки платины, не занятые полимером,

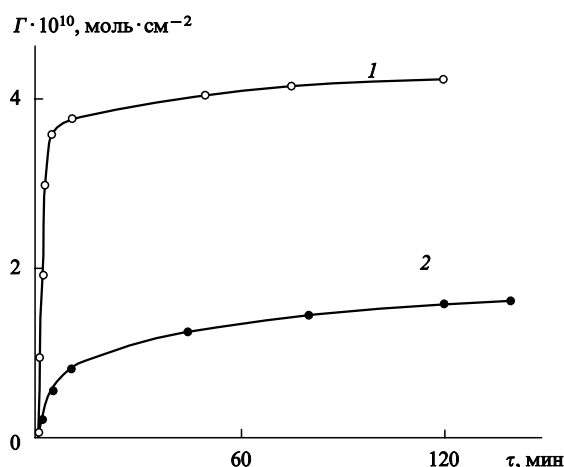


Рис. 5. Кинетика адсорбции HCOOH при потенциале 0.2 В из раствора состава $10^{-2} \text{ М HCOOH} + 0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ на платиновом электроде (1) и платиновом электроде, модифицированном пленкой полианилина (2). Измерения выполнены методом радиоактивных индикаторов.¹⁴⁴

заполнить продуктами адсорбции СО, то на таком электроде окисление НСООН практически не происходит.

Промотирующее действие полимера объяснено^{144, 145} тем, что он катализирует окисление слабосвязанного продукта адсорбции муравьиной кислоты подобно тому, как отмечено в более ранних работах (см., например,¹⁵³) при окислении органических веществ на платине, модифицированной адатомами таллия.

При электроокислении метанола на платине, модифицированной полианилином, также наблюдается значительное уменьшение количества продуктов прочной адсорбции метанола на электроде, однако в этом случае полимер ингибирует электроокисление.¹⁵⁴ Таким образом, как и следовало ожидать, характер воздействия (промотирование, ингибирование) полимера на процесс зависит от природы окисляющегося органического вещества.

В работе¹⁴⁹ обнаружено, что пленки полианилина катализируют электроокисление гидрохинона в широкой области потенциалов. Позднее этот эффект был подтвержден в других исследованиях.^{155–162} На рис. 6 представлены поляризационные кривые электроокисления гидрохинона и восстановления бензохинона на золотом электроде без покрытия и на золотом электроде, покрытом полианилиновой пленкой. Видно, что потенциал полуволны окисления гидрохинона смещается в катодную, а восстановления бензохинона — в анодную область. Авторами статьи¹⁶¹ установлено, что на свежеприготовленных пленках полианилина (платиновая подложка) для гидрохинона ток обмена увеличивается на два порядка. Большинство исследователей связывает каталитический эффект с адсорбционным взаимодействием бензохинона и гидрохинона с полианилиновой пленкой.^{159–161} Убедительные доводы в пользу специфической адсорбции гидрохинона на изумрудинной форме полианилина (основанные на экспериментальных данных) приведены в работе¹⁶². В этом случае можно говорить о «классическом» электрокатализе непосредственно проводящим полимером. Влияние морфологии пленок полианилина на скорость электроокисления гидрохинона, по мнению авторов статьи¹⁶², связано с изменением площади поверхности пленки, на которой происходят адсорбция и окисление субстрата. Подобно полианилину в реакции бензохинон – гидрохинон ведут себя и

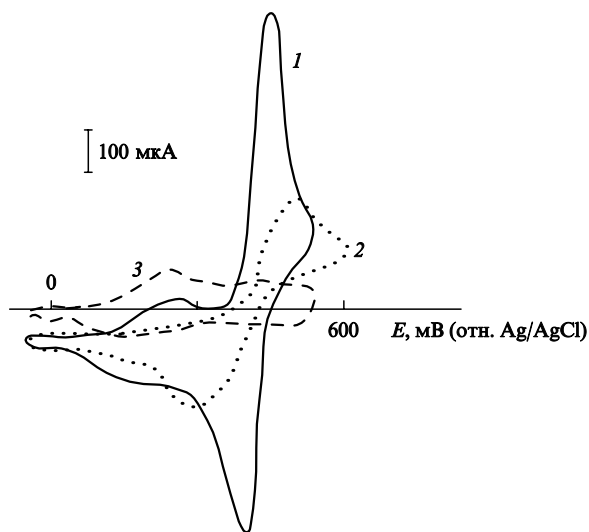


Рис. 6. Циклические вольтамперограммы Au (2) и системы Au – полианилин (1, 3) в 0.5 М Н₂SO₄ (3) и в растворе *n*-бензохинона (10⁻² моль · л⁻¹) в 0.5 М Н₂SO₄ (1, 2).¹⁵⁹ Скорость развертки потенциала — 50 мВ · с⁻¹.

алкилпроизводные полианилина.^{163–166} Различие в кинетике реакции гидрохинон – бензохинон на пленках полианилина и поли-*o*-фенилендиамина объяснено¹⁵⁹ разным распределением равновесных потенциалов на границе раздела полимер/раствор.

Рассмотренные выше процессы протекают при потенциалах, при которых пленка является электронпроводящей. В ранних работах (см., например,¹⁶⁷) предполагалось, что при потенциалах «непроводимости» пленки электродные реакции должны практически полностью ингибироваться. Однако данное предположение оказалось неверным. Так, реакции окисления водорода и восстановления кислорода (хотя и с меньшими скоростями) протекали и в области потенциалов «непроводимости» пленки.¹⁶⁸ Отмечено сильное влияние на эти процессы природы подложки. На непроводящей пленке полианилина наблюдалось восстановление кислорода¹⁶⁹ и нафтахиносультоната.¹⁶³ Объяснить протекание этих процессов можно, если предположить, что скоростьюопределяющие стадии локализованы на границах металл/раствор (вследствие пористой структуры пленки) и/или металл/полимер (при медиаторном механизме),¹⁶⁸ а также что происходит инжекция окислителем положительных зарядов в полимерную матрицу.^{6, 163} Кроме того, необходимо учитывать, что часто используют достаточно тонкие пленки (≤ 500 нм), в которых даже при очень низкой проводимости падение потенциала невелико,¹⁷⁰ и что процесс релаксации из проводящего состояния в непроводящее является довольно медленным.¹⁷¹

Как видно из изложенного выше, к настоящему времени не сложилось единого мнения о причинах проявления каталитических эффектов в системах, содержащих электронпроводящие пленки.^{6, 172} Одни авторы отдают предпочтение медиаторному механизму, другие (без убедительной аргументации) предполагают, что изменение потенциала в таких системах связано со скачком потенциала только на границе полимер/электролит. Анализ термодинамических равновесий в системе металл – полимер – электролит на границах разных фаз показал,¹⁷² что в общем случае необходимо учитывать скачки потенциала на всех границах. Для более точного определения роли полимера необходима дополнительная информация, в частности, о конкретном месте протекания реакции и ее скоростьюопределяющей стадии. Получить такую информацию для электродов с полимерными покрытиями крайне сложно.

Значительный прогресс достигнут в направлении модификации электронпроводящих полимеров различными редокс-группами и каталитическими центрами, такими как порфирины, фталоцианины, комплексы переходных металлов, биомолекулы и др.^{6, 169, 173–182} В большинстве подобных систем реализуется механизм медиаторного катализа. Так, было установлено,¹⁵² что электровосстановление кислорода на стеклогуглероде может быть ускорено при нанесении на него пленки полианилина с включением в нее анионов гетерополиоксилот (SiW₁₂O₄₀)⁴⁻ и (PW₁₂O₄₀)³⁻. Возможность использования для такого процесса пленок политиофена и полипиррола, модифицированных анионами гетерополиоксилот, рассматривалась в работах^{183–187}. Согласно результатам исследования¹⁶⁹, на композитной пленке полианилин + тетра-2,3-пиридинпорфирин кобальта (ТППК) потенциал восстановления кислорода смещается в сторону более положительных значений по сравнению с потенциалом его восстановления на электросорбированном ТППК. Интересно, что при переходе полианилина в восстановленное состояние наблюдался даже рост токов.

В работах^{186, 187} показано, что после модификации поверхности стеклогуглеродного электрода покрытием состава [Os(bipy)(PVP)Cl]Cl (PVP — поливинилпиридин) можно выйти на предельные диффузионные токи электровосстанов-

ления нитрита. Это делает данную систему перспективной для создания датчика на нитрит-анион.

IV. Электроды с полимерным покрытием, включающим частицы металла-катализатора

Из сказанного выше следует, что модифицирующие полимерные пленки в электрокатализе играют роль переносчиков заряда и их каталитическая активность проявляется в процессах, не сопровождающихся деструкцией молекул субстрата. Лучшими электрокатализаторами (катализаторами) процессов, протекающих с разрывом межатомных связей (например, окисление водорода, органических соединений и т.п.), являются металлы платиновой группы. Получить высокодисперсные осадки данных металлов можно, включив их в полимерные матрицы.

Особенность получаемых таким образом систем заключается в том, что полимерная матрица определяет условия развития металлической фазы. Свойства самой матрицы (пленки) можно варьировать, выбирая тот или иной полимер и меняя условия формирования пленки на поверхности.

Большой интерес проявляется к процессам получения осадков металлов платиновой группы в ионообменных полимерных матрицах,^{188–201} поскольку последние устойчивы в различных средах и их можно использовать в качестве твердого полимерного электролита в электрохимических реакторах. Во многих работах для получения осадков платиновых металлов предложено использовать электронпроводящие полимеры,^{54, 154, 202–222} условия образования и поведение частиц металла в которых могут существенно отличаться от таковых в ионообменных пленках. При этом может быть создана трехмерная структура, представляющая собой проводящую матрицу с достаточно равномерным распределением микрочастиц катализатора. Пористая структура такой матрицы обеспечит доступ реагентов к металлу-катализатору и выход в раствор продуктов реакции.

Важный в практическом отношении эффект увеличения электрокатализической активности в расчете на видимую поверхность электрода или единицу массы благородного металла в таких системах может быть достигнут в основном за счет увеличения площади поверхности осадка. Однако наибольший научный интерес представляет увеличение активности в расчете на единицу поверхности металла-катализатора. Изменение последней по сравнению с активностью компактного металла может быть связано со структурными особенностями микроосадков (в частности, с размерным эффектом¹), взаимодействием частиц металла и полимерной матрицы, а также с изменением активностей реагентов в поровом пространстве матрицы.

В теоретических работах большое внимание уделяют электронному строению микроосадков. Из-за высоких значений работы выхода электрона из металлов платиновой группы²²³ по сравнению со значениями этого параметра для других материалов следует ожидать частичного переноса электронов из матрицы в микроосадок и, как следствие, — возрастания в нем средней электронной плотности. Однако такой эффект может быть ощутим лишь в случаях, когда размеры частиц микроосадка сравнимы с толщиной двойного электрического слоя. По оценкам авторов работ^{224, 225} энергия Ферми в малых (размером $d \leq 3$ нм) частицах даже в отсутствие взаимодействия с матрицей должна заметно отличаться от энергии Ферми в компактном металле.

1. Диспергирование частиц металлов платиновой группы в полимерных матрицах

Разработаны различные химические методы включения металлических частиц в полимерные матрицы.^{194, 226–231}

Например, в исследованиях^{226, 227} осадки Pt, Pt + Ru, Pt + Sn были получены восстановлением растворов соответствующих солей реагентом, диффундирующим с другой стороны мембраны. Часто мембраны импрегнируют раствором соли металла платиновой группы с последующим погружением в восстанавливающий раствор.^{228, 229}

Однако наиболее удобны (особенно в случае пленок) методы включения металлических частиц в полимерные матрицы, в которых используют электроосаждение металла.^{188–193, 195–222} Варьируя потенциал, ток или время осаждения, можно контролировать скорость накопления и количество осажденного металла. Такие методы можно разделить на две группы — с двух- и одноступенчатым осаждением. В первом случае сначала формируют (химическим или электрохимическим методом) пленку, в которую (часто и на которую) электроосаждают металл. Во втором случае пленку формируют электрохимическим методом из раствора, в котором одновременно находятся мономер, способный к электрополимеризации, и соль металла-катализатора. Меняя условия электроосаждения (раствор фона, концентрации компонентов, режимы изменения тока или потенциала и др.), можно получать пленки с различной морфологией, с разными содержанием и распределением по толщине частиц металла.

Двухступенчатое осаждение используют как для ионообменных, так и для электронпроводящих пленок. В пленках, не обладающих собственной электронной проводимостью (например, из нафiona и поливинилпиридина), формирование частиц металла начинается от подложки, и дальнейший их рост происходит по порам «от частицы к частице» с сохранением контакта между частицами (рис. 7). Со временем процесс электроосаждения выходит на поверхность пленки (эта стадия на рисунке не отражена), причем из-за различия скоростей образования и роста частиц в разных порках это может произойти существенно раньше, чем запол-

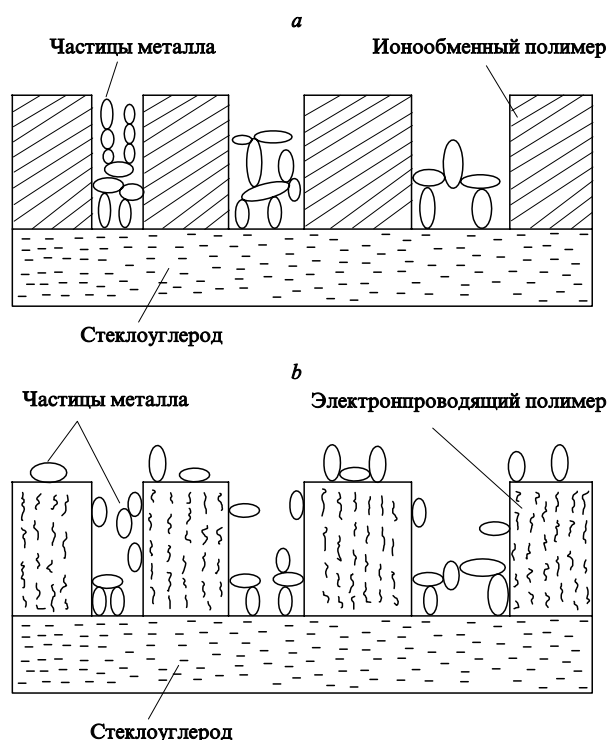


Рис. 7. Схема процесса накопления частиц металла в полимерной пленке, сформированной на стеклоглассеродной подложке в случае ионообменного (а) и электронпроводящего (б) полимеров.

няется все поровое пространство. В дальнейшем происходит электроосаждение слоев металла на пленку, и на данный процесс пленка влияет лишь косвенно. Очевидно, что о специфике поведения металлических частиц, включенных в полимерную матрицу, следует судить на основе анализа поведения систем, в которых осадок металла, по крайней мере в большей своей части, «не вышел» за пределы пленки. Согласно литературным данным, как и можно было ожидать, характер роста осадка и размеры образующихся металлических частиц сильно зависят от режимов поляризации подложки.

При формировании осадков металлов в электронпроводящих полимерах возможно электроосаждение металла-катализатора непосредственно на полимер. Правда, было предположено,²²⁰ что в случае осаждения металла при потенциалах, при которых электронпроводящий полимер дедопируется и, как считается,^{9,13} становится «непроводящим», механизм формирования осадка металла в пленке сохраняется практически таким же, как и в случае ионообменных полимеров (см. рис. 7,а). Однако установлено,^{211,222} что осаждение металла непосредственно на полимер происходит и при потенциалах «непроводимости» полимера. В работе²²² с использованием атомно-силового микроскопа обнаружены частицы палладия на поверхности достаточно толстой пленки полианилина при потенциале осаждения палладия 0.14 В (область «непроводимости» полианилина), когда объем осажденного металла был более чем на порядок меньше объема порового пространства (последнее оценили по данным²³²). Появление металлических частиц объяснено тем, что та «остаточная» проводимость, которая сохраняется после дедопирования полианилина,²³³ все же обеспечивает сравнительно небольшие падения напряжения в тонкой (~500 нм) пленке. Результаты послойного исследования полианилиновой пленки[†] с частицами палладия методом Оже-спектроскопии²¹¹ показали преобладающее осаждение палладия в наружных слоях пленки. Модель осаждения частиц металла в электронпроводящую пленку представлена на рис. 7,б. В данном случае контакт между металлическими частицами не обязателен; наибольшее проявление каталитической активности возможно в области потенциалов высокой проводимости полимера (особенно в случае толстых пленок).

Одноступенчатый метод получения композитных пленок М-электронпроводящий полимер используют реже. Циклирование потенциала в интервале от достаточно высоких положительных значений, при которых происходит преимущественно полимеризация мономера, до потенциалов, близких к обратимому водородному, при которых в основном осаждается металл, позволяет обеспечить в целом равномерное распределение частиц металла-катализатора в пленке.^{211,222} Кроме того, исключено образование в существенных количествах осадка металла на пленке. Однако периодическое сообщение электроду достаточно высоких положительных потенциалов при одноступенчатом формировании композитной пленки приводит к заметной деградации полимера уже в процессе создания электрокаталитической системы,²²⁰ причем деградация полимера усиливается в присутствии частиц металла платиновой группы.²²²

С использованием полимерных матриц (особенно из ионообменных полимеров) можно получать ультрадисперсные осадки металлов платиновой группы (с диаметром кристаллитов 3–5 нм) с большими удельными поверхностями. Наиболее дисперсные осадки, как правило, образуются при малых отношениях массы металла к массе полимера, т.е. когда доля осадка, не вышедшего за пределы

Таблица 1. Значения максимальных удельных истинных поверхностей ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) осадков, полученных в системах металл-полимер-стеклоуглерод (S_1), и электролитических осадков металлов на платине (S_2).^{196–199,220}

Металл	Полимер	S_1	S_2
Pt	Поливинилпиридин	100	18–25
	Нафийон	80	
Pd	Поливинилпиридин	100	10–15
	Нафийон	90	
Rh	Поливинилпиридин	60	30–40

полимерной матрицы, значительна.^{195,200} При больших количествах осажденного металла и/или малых толщинах пленок удельные поверхности существенно уменьшаются и, как и следовало ожидать, часто приближаются к удельным поверхностям индивидуальных осадков металлов.^{200,201,203,219,233–235}

Авторы статьи¹⁵⁴ методом циклирования потенциала электрода осаждали платину в предварительно сформированную полианилиновую пленку из водного раствора H_2PtCl_6 . Сделан вывод, что форма, в которой накапливается платина в пленке, сильно зависит от нижнего значения интервала потенциалов циклирования: в области 0.1–0.7 В она накапливается преимущественно в виде двух- и четырехзарядных ионов, а в интервале 0–0.7 В — в основном в виде частиц металлической платины.

Сопоставление данных, представленных в табл. 1, позволяет оценить возможности увеличения площади поверхности катализатора за счет использования полимерных матриц. В таблице приведены максимальные значения удельных поверхностей нескольких металлов платиновой группы при их электроосаждении в нафийон и поливинилпиридин (данные работ^{196–199,220} усреднены) и аналогичные величины для электролитических осадков этих металлов на платину. Наиболее сильно эффект выражен в случае палладия. Важно, что полимерная матрица способствует и стабилизации частиц. Это позволило, например, наблюдать для частиц палладия размером < 7 нм (матрица — поливинилпиридин) размерный эффект — резкое уменьшение количества растворенного водорода.¹⁹⁸

Столь большого развития поверхности металла-катализатора в пленках электронпроводящих полимеров достичь не удалось.^{219,220,222} Это косвенно подтверждает возможность роста осадка металла на поверхности пленки даже при малых отношениях массы металла к массе полимера.

Однако для микроосадков палладия в полианилине все же были получены значения удельной поверхности 35–45 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.^{220,222}).

2. Определение истинной поверхности частиц металла-катализатора в полимерной матрице

Серьезной проблемой для корректного сопоставления удельной электрокаталитической активности частиц металлов-катализаторов, включенных в полимерную матрицу, является определение их истинной поверхности. К сожалению, во многих работах по исследованию электрокаталитической активности систем металл-катализатор-полимерная матрица этой проблеме не уделяли должного внимания и не разделяли вклады в изменение электрокаталитической активности, обусловленные развитием поверхности и изменением собственной удельной активности внедренных частиц.^{54,154,212–218}

Определение удельных поверхностей осадков металлов в полимерных пленках S ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) представляет и независимый интерес для оценки степени диспергирования металла-ката-

[†] Пленку получали методом двухступенчатого осаждения, причем палладий также осаждали при потенциалах «непроводимости» полианилина.

лизатора. Использование определенной модели позволяет из значений S приблизительно рассчитать средний размер металлических частиц. Применение таких современных физических методов, как сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия дают возможность не только более точно оценить средние размеры частиц, но и установить их распределение по размеру.²³⁶ Однако применение этих методов для характеристики частиц, находящихся внутри полимерной матрицы, связано с большими экспериментальными трудностями.

Общепринятый для металлов платиновой группы способ оценки истинной поверхности — по адсорбции водорода^{237, 238} — для рассматриваемых систем нередко дает недостаточно корректные результаты, а часто его вообще нельзя применять. Так, «водородные участки» металлических частиц в полимерных матрицах могут быть искажены в силу малого размера частиц, их адсорбционного взаимодействия с полимерной матрицей, а также из-за изменения псевдоемкости подложки.^{197, 239, 240} В системах с такими электронпроводящими полимерными матрицами, как полианилин и полипиррол, дополнительное осложнение вносит сильное пересечение областей потенциалов процессов адсорбции–десорбции водорода и собственной редокс-активности полимера.^{154, 219, 220} Метод определения поверхности по адсорбции водорода в случае частиц палладия принципиально неприменим из-за значительного превышения адсорбции водорода в α -фазе Pd(H) по сравнению с адсорбцией водорода.^{241, 242} Многих из отмеченных осложнений удастся избежать при оценке истинной поверхности по адсорбции атомов меди при потенциалах недонапряжения.^{196, 220, 241–243} В системе Pt–поливинилпиридин (подложка — стеклоглерод) различия в удельных поверхностях платины, определенных по водороду и адатомам меди, начинали превышать 10% лишь при $S > 80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Эффективным оказалось применение адатомов меди для определения истинной поверхности частиц палладия, осажденных в пленки поливинилпиридина и нафiona.^{198, 199} В настоящее время для частиц палладия, находящихся в полимерных матрицах, это наиболее корректный электрохимический метод определения истинной поверхности. Используемый для палладиевых электродов расчет истинной поверхности по адсорбции кислорода^{241, 243} оказывается неприемлемым, поскольку поляризация до высоких анодных потенциалов часто приводит к необратимым изменениям в системах М–полимер–подложка.^{83, 85, 98, 115, 196}

По данным работы²¹⁹ из-за близости зарядов, затрачиваемых на снятие адсорбированных атомов водорода с внедренных частиц платины и на окисление пленки полианилина, уже при отношении массы платины к массе полимера ~ 70 оценки истинной поверхности по адсорбции водорода в параллельных опытах различались в два раза. Согласно результатам исследования²²⁰ хорошо воспроизводимые значения истинных поверхностей при их оценке по адатомам меди получаются для частиц и платины и палладия, внедренных в полианилин, при отношении массы металла к массе полимера ~ 0.2 .

Создание монослойных покрытий адатомами (Cu, Ag и др.) с последующим удалением адсорбирующихся ионов из объема раствора позволяет определять поверхность металла-катализатора по подавлению адсорбции водорода.²²⁰

Для определения поверхности платиновых частиц в матрице полианилина в работе¹⁷⁷ предложено использовать адсорбцию СО. Однако в зависимости от того, в какой форме предполагается адсорбция СО (в мостиковой или линейной), оценки истинной поверхности различаются в два раза. Кроме того, монооксид углерода может сорбироваться самой полианилиновой пленкой.²²¹

Возможности использования физических методов для определения размеров частиц, внедренных в полимерные матрицы, резко возрастают, если удастся отделить пленку от подложки. Так, авторами работы²⁴⁴ композитные пленки полипиррола с частицами палладия были осаждены на пластинки из оксида In–Ti, затем отделены от них и проанализированы методом трансмиссионной электронной микроскопии. Средний размер частиц палладия был найден равным $\sim 5 \text{ нм}$.

3. Электродные процессы на полимерных пленках с включенными в них частицами металла-катализатора

Результаты исследования электродных процессов на полимерных пленках с включенными в них частицами металла-катализатора противоречивы и неравнозначны по качеству и научной значимости.^{245–265} Речь нередко идет даже не о количественном, а о качественном несовпадении экспериментально наблюдаемых эффектов. Это обусловлено рядом причин, основные из которых следующие:

- 1) различие используемых методик получения систем металл-катализатор–полимерная матрица;
- 2) большой разброс значений отношения массы металла к массе полимера; этим могут быть обусловлены существенные различия поведения электродов с одинаковыми по природе металлом-катализатором и полимером (см. раздел IV.1);
- 3) разные условия снятия поляризационных кривых;[‡]
- 4) неопределенность критерия стационарности;
- 5) низкая воспроизводимость результатов измерения «от образца к образцу» скоростей электрохимических реакций (типа электроокисления органических веществ) даже на индивидуальных электродах из металлов платиновой группы;[§]
- 6) в большинстве работ вызывающие удельные токи приведены в расчете на видимую поверхность электрода, что сильно снижает научную значимость результатов (см. раздел IV.2).

Отмеченные трудности обусловлены сложностью как самих электродных систем, так и протекающих на них электрокаталитических процессов, а также разнообразными причинами, которые могут вызывать промотирование или ингибирование электродных реакций. Поэтому попытки объяснить результаты, полученные с рассматриваемыми модифицированными электродами, пока носят феноменологический характер. В связи со сказанным, при выборе материала для обсуждения преимущественное внимание мы уделили результатам работ, в которых измерения выполнены в стационарных условиях на электродах с небольшим отношением массы металла-катализатора к массе полимера и приведена оценка площади поверхности металлической фазы. Разнообразие экспериментальных результатов по электрокатализу частицами металлов платиновой группы, осажденными в/на полимерные покрытия, хорошо иллюстрируют литературные данные по электроокислению метанола, муравьиной кислоты и электровосстановлению кислорода в кислых растворах (табл. 2).

[‡] К сожалению, авторы подавляющего большинства работ использовали потенциодинамический метод записи довольно быстрых поляризационных кривых. При этом, как правило, измеряются нестационарные токи, трактовка которых, в силу неопределенности степени заполнения поверхности исходными частицами, продуктами их превращения, ионами раствора фона и т.д., особенно затруднена. § Естественно, что при переходе к более сложным системам М–полимерная матрица воспроизводимость результатов ухудшается. Поэтому к сравнительным оценкам активности, сделанным на основе наблюдения изменения токов в два–три раза, следует относиться с осторожностью.

Таблица 2. Данные по электроокислению метанола, муравьиной кислоты и восстановлению кислорода в системах М – полимер – подложка.

Система М – полимер – подложка ^a	Толщина пленки, мкм	Содержание М, мкг · см ⁻²	Реагент	Поляризационные кривые	Каталитический эффект ^b	Ссылки
Pt – полианилин – стеклоуглерод	3–4	2–51	CH ₃ OH	Нестационарные	+ (геометрическая)	202
Pt – полипиррол – платина	—	—	O ₂	Стационарные	+ (геометрическая)	129
Pt – полипиррол – стеклоуглерод	—	—	O ₂	Нестационарные		129
Pt – полипиррол – золото	—	—	O ₂	»	+ (геометрическая)	129
Pt – нафийон/полианилин – стеклоуглерод ^c	1.4–9.3	11–31	O ₂	Стационарные, нестационарные	— (геометрическая)	126
Pt – полианилин – платина	—	—	HCOOH	То же	+	213
Pt – нафийон – стеклоуглерод	0.5	4–55	CH ₃ OH	»	+ (геометрическая)	265
Pt – полианилин – стеклоуглерод	—	25–750	CH ₃ OH	Стационарные	+ (истинная)	219
(Pt + Pb) – полианилин – стеклоуглерод	—	—	CH ₃ OH	»	+ (истинная)	219
Pt – полианилин – платина	—	—	HCOOH	Нестационарные	+ (геометрическая)	252
Pt – полипиррол – платина	≤ 7	—	HCOOH	»	+ (геометрическая)	252
Pt – полипиррол – стеклоуглерод	—	45–131	CH ₃ OH	Нестационарные, стационарные	+ (геометрическая)	255
Pt – полипиррол – золото	—	57	CH ₃ OH	То же	+ (геометрическая)	264
Pt – нафийон – стеклоуглерод	5	2–1000	CH ₃ OH	Стационарные, нестационарные	+ (истинная)	201
Pt – полианилин – стеклоуглерод	0.3	—	CH ₃ OH	То же	+ (геометрическая)	154
	0.3	—	HCOOH		+ (геометрическая)	
Pt – полианилин – золото	—	—	CH ₃ OH	»	+ (геометрическая)	54
Pt – полипиррол – SnO ₂ /стеклоуглерод ^c	0.08–0.16	13.1	O ₂	»	+ (геометрическая)	263
Pt – нафийон – стеклоуглерод	1.0	4–21	CH ₃ OH	Стационарные	— (истинная)	200
	1.0	4–21	HCOOH	»	+ (истинная)	200
Pt – поливинилпиридин – стеклоуглерод	1.0	5–20	CH ₃ OH	»	— (истинная)	200
			HCOOH		+ (истинная)	
Pt – полипиррол – стеклоуглерод ^d	0.5–10	200–1000	CH ₃ OH	Нестационарные	+ (геометрическая)	246
Pt – поливинилпиридин – стеклоуглерод	1.0	5–120	CH ₃ OH	Стационарные	— (истинная)	196
	1.0	5–120	HCOOH	»	+ (истинная)	196
Pd – нафийон – стеклоуглерод	4–6	1.6–6.5	HCOOH	»	+ (истинная)	199
Pt – полианилин – стеклоуглерод ^e	0.25–0.3	62–76	CH ₃ OH	»	+ (истинная)	222
	0.25–0.3	62–76	CO		+ (истинная)	
	0.25–0.3	62–76	HCOOH		+ (истинная)	
Pd – полианилин – стеклоуглерод ^e	0.25–0.3	5–30	HCOOH	»	+ (истинная)	222
Pd – полианилин – стеклоуглерод	0.25–1.5	8–30	HCOOH	»	+ (истинная)	170
Pt – полипиррол – (Pt,Ni)	1.0	100	CH ₃ OH	Нестационарные	+ (геометрическая)	247

^a Способ включения металла в полимер — электроосаждение, если не указано иное. ^b Знаками «плюс» или «минус» обозначено соответственно наличие или отсутствие (по оценке авторов цитируемой статьи) каталитического эффекта; указано на какую поверхность (истинную или геометрическую) рассчитывали токи. ^c Использовано также химическое осаждение. ^d Использованы три методики. ^e Одноступенчатый метод.

В большинстве работ, в которых отмечено промотирование электроокисления метанола, приведены нестационарные токи, рассчитанные на единицу площади видимой поверхности (за исключением работ ^{196, 200, 201, 213, 219, 222, 247}), т.е. рассмотрен «брутто-эффект». (Нередко скорость окисления увеличивалась всего в два–три раза, см., например, ^{219, 247}.)

При изучении влияния матриц из нафийона и поливинилпиридина на поведение частиц платины при очень малых количествах осажденного металла (не более 21 мкг · см⁻²) установлено, ^{196, 200} что удельные скорости электроокисления CH₃OH (в стационарных условиях) уменьшаются по сравне-

нию со скоростью окисления на платинированной платине (Pt/Pt). Аналогичное влияние матрицы нафийона при массе платины < 60 мкг · см⁻² отмечено в работе ²⁰¹. В системе Pt – поливинилпиридин – стеклоуглерод с ростом дисперсности металлической фазы скорость процесса электроокисления CH₃OH уменьшалась. ^{196, 200}

В то же время на осадках платины, включенной в нафийоновую пленку, при массе платины > 60 мкг · см⁻² отмечены ²⁰⁰ более высокие удельные стационарные токи электроокисления CH₃OH по сравнению с токами на Pt/Pt. Повышение объяснено изменением энергии связи продуктов

адсорбции CH_3OH с поверхностью из-за изменения структуры осадка. Поскольку малые осадки значительно более дисперсны, чем большие, можно говорить о качественном совпадении приведенных в работах^{196, 200, 201} оценок влияния дисперсности платины на скорость электроокисления метанола.

Для электроокисления муравьиной кислоты на частицах платины, внедренных в поливинилпиридин и нафийон, найдено увеличение удельных скоростей с ростом дисперсности металлической фазы.^{196, 200} При этом активность высокодисперсных осадков платины ($\geq 30 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) была выше, чем у электролитического осадка платины на платину. В еще большей мере аналогичный эффект проявился в системе Pd–нафийон–стеклоуглерод (рис. 8).¹⁹⁹

Рассмотренные данные показывают, что характер изменения активности частиц металла после включения их в полимерную матрицу в большой мере зависит от природы субстрата. Так, влияние дисперсности на электроокисление метанола и муравьиной кислоты оказалось противоположным. Аналогичный эффект был отмечен и в ряде других каталитических систем — не только с Pt, но и с Rh, Pd и Ir (см. ссылки в работе²⁴⁰). Это можно объяснить тем, что частицы, участвующие в скоростьопределяющей стадии электроокисления метанола, занимают большее число поверхностных мест, чем требуется для адсорбции НСООН или НСОО .²⁴⁰

Удельные стационарные токи электроокисления метанола на частицах платины, включенных в/на полианилиновую пленку в целом оказались выше, чем токи окисления на частицах Pt/Pt.^{219, 222} Правда, существенный каталитический эффект авторы работы²¹⁹ наблюдали лишь при массе платины $> 60 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$. Поскольку при этом использовали очень тонкие пленки (35–50 нм), можно предположить, что такой эффект был обусловлен особенностями структуры осадков платины, сформированных на поверхности полианилиновой пленки (см. раздел IV.1).

Большая электрокаталитическая активность частиц платины в полианилиновой матрице по сравнению с частицами Pt/Pt установлена²²² и в реакциях электроокисления муравьиной кислоты и монооксида углерода. Для СО эффект объяснен увеличением его концентрации в полимерной пленке. Сорбция СО пленкой подтверждена специальным исследованием.²²¹ Для платины, диспергированной в полианилине, природа промотирования электроокисления муравьиной кислоты, видимо, та же, что и для описанного выше (см. раздел III.2) увеличения скорости ее электроокси-

сления на платиновых электродах после нанесения на них полианилиновых пленок.

Наибольший рост удельных скоростей электроокисления муравьиной кислоты отмечен в случае внедрения в полианилин частиц палладия (см. рис. 8), причем увеличение стационарных токов более чем на порядок наблюдали при использовании как одно-,²²² так и двухступенчатого¹⁷⁰ методов получения систем Pd–полианилин–стеклоуглерод. Примечательно, что наклон поляризационных кривых остается практически неизменным, несмотря на то, что процесс идет в области потенциалов «непроводимости» полианилина. Это свидетельствует, во-первых, о неизменности механизма электроокисления НСООН на палладии²⁴⁸ и, во-вторых, о том, что омические падения потенциала в достаточно тонких пленках электронпроводящих полимеров в области потенциалов их «непроводимости» в определенных условиях могут не оказывать заметного влияния на скорость электродной реакции (см. также раздел III.2).

Согласно литературным данным, на электродах, модифицированных композитным покрытием Pt–полианилин, при невысоких анодных потенциалах могут быть также окислены изопропанол,²⁴⁹ этиленгликоль,^{178, 250} D-глюкоза²⁵¹ (последняя может быть окислена и в случае покрытия Pt–полипиррол²¹⁸). Однако авторы упомянутых работ использовали потенциодинамический метод снятия вольтамперограмм и истинную поверхность металлической фазы не определяли. Поэтому если в них и отмечен «электрокаталитический эффект», более вероятно, что его нужно рассматривать как следствие развития поверхности металла-катализатора. Для этанола отмечено небольшое увеличение удельных стационарных токов электроокисления на частицах платины, включенных в полианилиновую матрицу методом химического осаждения.²²⁹

Авторы большинства работ промотирующее действие полимерных матриц на электроокисление простых органических соединений при невысоких потенциалах (до начала адсорбции кислорода) связывают либо с торможением процесса появления на поверхности металла-катализатора прочно хемосорбированных частиц, являющихся «ядом» по отношению к токоопределяющей реакции, и/или с увеличением количества слабосвязанных частиц.²⁴⁵ «Параллельный механизм» электроокисления органических соединений, впервые предложенный в работах^{253, 254} для реакции электроокисления метанола, стал достаточно общепризнанным.

Поскольку размер частицы металла-катализатора в полимерных матрицах, как правило, превышает 5 нм, вряд ли можно говорить о «чистом» размерном эффекте. Наиболее вероятно, что каталитическое действие связано с изменением структуры и/или состава поверхности. Причем изменение последнего может быть обусловлено не только адсорбцией полимерных молекул и их фрагментов, но и примесными частицами, которые могут включаться из раствора в металлическую фазу при ее формировании.^{197, 222} От состава поверхности существенно зависит образование адсорбированных ОН-групп, играющих важную роль в реакциях электроокисления органических соединений.²⁴⁵

При трактовке результатов редко учитывается тот факт, что активности молекул воды и субстрата в порах систем М–полимер–подложка могут отличаться от таковых в объеме раствора.^{194, 222} А различие этих характеристик вполне вероятно, поскольку согласно экспериментальным данным, например для нафийона¹⁹⁴ и полианилина,²³² в полимерах имеются и каналы со средним размером $\sim 1 \text{ нм}$, т.е. приближающиеся по размерам к толщине двойного электрического слоя. Очевидно, что влияние тройной границы раздела металл/полимер/раствор на кинетику электрокаталитических процессов также следует учитывать.

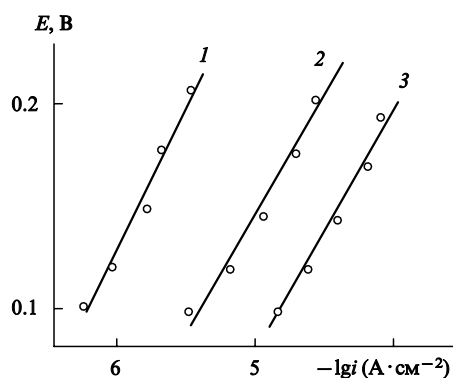


Рис. 8. Стационарные поляризационные кривые электроокисления муравьиной кислоты в системах Pd/Pt (1), Pd–нафийон–стеклоуглерод (2) и Pd–полианилин–стеклоуглерод (3) в растворе $0.5 \text{ M HCOOH} + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.^{199, 222}

Принципиально иная трактовка промотирования реакции электроокисления муравьиной кислоты в системе Pt–полианилин–стеклоуглерод дана в работе¹⁵⁴ для случая, когда включение платины в пленку осуществлялось циклированием потенциала электрода в интервале 0.1–0.7 В. Считается,¹⁵⁴ что в этих условиях платина накапливается преимущественно в виде комплексных ионов (Pt^{2+} и Pt^{4+}), которые и катализируют процесс. Эффект носит нестационарный характер и со временем довольно быстро уменьшается, так как комплексные ионы удаляются из пленки за счет их обмена с ионами раствора. Электроокисление метанола на таких платиновых комплексах не происходит, что еще раз свидетельствует о существенных различиях механизмов электроокисления муравьиной кислоты и метанола.

Электрокаталитическая активность систем М–полимерная матрица в реакциях электроокисления органических соединений может быть повышена (подобно тому, как имеет место в случае индивидуального металла-катализатора^{240, 245}) с помощью нанесения адатомов постороннего металла (см., например,^{251, 256, 257}).

Высокие токи выделения водорода на композитных электродах Pt–полимер (поливинилпиридин, нафийон, полианилин)–стеклоуглерод и Rh–поливинилпиридин–стеклоуглерод могут быть получены при весьма малых содержаниях металла-катализатора (~ 20 мкг·см⁻²).^{200, 222, 234} При небольших перенапряжениях параметры поляризационных кривых при расчете токов на 1 см² геометрической поверхности оказались близки к таковым для компактных металлических электродов, на которых выделение водорода лимитируется диффузией.^{258, 259}

Результаты работ^{200, 222} хорошо коррелируют с данными исследований^{189, 202}, в которых были получены практически такие же, как и на гладкой платине «токи обмена водородной реакции» для систем Pt–полианилин и Pt–нафийон. Однако более вероятно, что авторы работ^{189, 202} также измеряли диффузионные, а не кинетические токи.

Установлено,^{200, 222, 234} что с ростом перенапряжения токи выделения водорода на электродах Pt–полимер–стеклоуглерод становятся меньше, чем на гладкой платине. Это объяснено более ранним переходом в область смешанной кинетики. Потенциалы начала перехода в область смешанной кинетики зависят от природы полимера; в ряду рассматриваемых полимеров они меняются следующим образом: полианилин > поливинилпиридин > нафийон. Это как раз свидетельствует в пользу падения истинных токов обмена по водороду в композитных электродах из-за адсорбционного взаимодействия частиц металла-катализатора и полимера и/или продуктов его деструкции.^{200, 222} Особенно интересными оказались результаты для системы Pt–нафийон–стеклоуглерод: диффузионные токи в расчете на 1 см² геометрической поверхности превышали удельные токи на гладкой платине.²⁰⁰ Авторы объяснили это более эффективным перемешиванием приэлектродного слоя пузырьками водорода на гидрофобизированной поверхности.

В ряде работ^{126, 260–263} отмечена принципиальная возможность электровосстановления кислорода на частицах платины, включенных в полианилин или полипиррол, однако достаточно корректного сопоставления с активностью платины для этой реакции не проводили. Авторы работы¹²⁶ наблюдали меньшую активность платины, осажденной на смешанную пленку полианилин–нафийон, по сравнению с активностью компактной платины; это объяснили особенностями формирования осадка металла-катализатора на такой пленке. Другие исследователи считают, что скорость электровосстановления кислорода в большой мере определяется его диффузией в полимерной матрице. Довольно быстрая деградация электронпроводящих полимеров в присутствии кислорода и катализ этого процесса включенными части-

цами металлов платиновой группы^{96, 97, 115, 200, 222} в целом отрицательно сказываются на устойчивости свойств электрокаталитических систем с участием таких полимеров при их использовании в кислородном электроде.

V. Заключение

Приведенный выше материал свидетельствует о том, что в настоящее время исследовательские работы, проводящиеся с электродами, модифицированными полимерами, посвящены главным образом изучению взаимосвязей свойств материала подложки, полимерных покрытий и включенных в них частиц металла-катализатора и/или определенных функциональных групп. Отсутствие у полимерных материалов способности к деструктивной хемосорбции молекул субстрата дает основание предположить, что для ряда электродных реакций (в частности, протекающих в топливных элементах) более перспективными являются системы, в которых в полимерной матрице присутствуют и микрочастицы каталитически активного металла.

В связи с тем, что полимерная матрица и микрочастицы значительно влияют на свойства друг друга, особенно важны теоретические разработки, описывающие зависимость поведения частиц малого размера от свойств фаз, контактирующих с ними. С такими исследованиями непосредственно связано развитие представлений о строении различных границ раздела в исследуемых системах, в том числе и границ раздела трех фаз: подложка/полимер/раствор и полимер/металл-катализатор/раствор. Важным представляется также учет взаимодействия растворителя с полимером и возможности изменения активности молекул растворителя и субстрата в полимерной матрице.

Приведенные в данном обзоре примеры электродных систем, в которых используются полимеры, составляют небольшую часть описанных в литературе. Однако в настоящее время для развития теоретических представлений первостепенное значение, возможно, имеет не дальнейшее увеличение числа исследуемых объектов (это скорее связано с потребностями практики), а более всестороннее и глубокое экспериментальное изучение тех систем, в которых наиболее четко проявляются эффекты промотирования электродных реакций. Для этого требуется не только привлечение комплекса современных методов исследования (физических, физико-химических, аналитических и т.д.), но и совершенствование постановки эксперимента (см. раздел IV.3.)

В обзоре лишь кратко упомянуты некоторые примеры практического применения электродов с полимерными покрытиями. Большой же интерес к новому типу электродных систем связан прежде всего с многообразием направлений их практического использования: совершенствование действующих и создание новых электролизеров и электрохимических генераторов, получение эффективных антикоррозионных покрытий, разработка биосенсоров, расширение возможностей электроанализа, создание электрохромных устройств, применение в микро- и наноэлектронике и др.

Литература

1. *Проблемы электрокатализа*. (Под ред. В.С.Багоцкого). Наука, Москва, 1980
2. В кн. *Химическая энциклопедия*. Т.5. Науч. изд-во «Большая Российская энциклопедия», Москва, 1999. С. 846
3. In *Handbook of Conducting Polymers*. Vol. 1/2. (Eds T.A.Skotheim, N.C.Dekker). 1986. P. 1417
4. M.E.G.Lyons. *Electroactive Polymer. Electrochemistry*. Part 2. Plenum Press, New York, 1996
5. *NATO Advanced Research Workshop on Electrochemistry of Electroactive Polymer Films*. Poland, 2000

6. G.Inzelt, M.Pineri, J.W.Schultze, M.A.Vorotyntsev. *Electrochim. Acta*, **45**, 2403 (2000)
7. *Intrinsically Conducting Polymers: an Emerging Technology.* (Ed. M.Aldissi). Kluwer Academic, Dordrecht, 1993
8. A.Malinauskas. *Synth. Met.*, **107**, 75 (1999)
9. *Электрохимия полимеров.* (Под ред. М.Р.Тарасевича, Е.М.Хрущевой). Наука, Москва, 1990
10. M.E.G.Lyons. *Adv. Chem. Phys.*, **44**, 297 (1996)
11. Т.В.Верницкая, О.Н.Ефимов. *Успехи химии*, **66**, 489 (1999)
12. А.А.Яковлева. *Электрохимия*, **36**, 1441 (2000)
13. K.Doblhofer, K.Rajeshwar. In *Handbook of Conducting Polymers.* (Eds T.A.Skotheim, R.L.Elsenbanmer, J.R.Reynolds). Marcel Dekker, New York, 1998. P. 531
14. R.W.Murray. In *Molecular Design of Electrodes Surfaces.* (Ed. R.W.Murray). Wiley, New York, 1992. P. 1–48
15. G.P.Evans. In *Advanced in Electrochemical Science and Engeneering. Vol. 1.* (Eds H.Gerischer, C.W.Tobias). VCH, Weinheim, 1990. P. 1
16. C.P.Andrieux, J.M.Saveant. In *Molecular Design of Electrode Surfaces.* (Ed. R.W.Murray). Wiley, New York, 1992. P. 207–270
17. L.L.Miller, M.R.Van de Mark. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 322 (1978)
18. G.H.Friche. *Anal. Chem.*, **52**, 529R (1980)
19. B.Kerry, L.L.Miller, M.R.Van de Mark. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 338 (1980)
20. M.S.Wrighton, M.C.Pacazzotto, A.B.Bocarsby, J.M.Bolts, A.B.Fischer, L.Nadjo. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7264 (1978)
21. R.D.Rocklin, R.W.Murray. *J. Phys. Chem.*, **85**, 2104 (1981)
22. N.Oyama, K.Shideraka, F.C.Anson. *Inorg. Chem.*, **20**, 518 (1981)
23. P.Danm, R.W.Murray. *J. Phys. Chem.*, **85**, 387 (1981)
24. J.Facci, R.W.Murray. *J. Electroanal. Chem.*, **124**, 339 (1981)
25. J.Schucider, R.W.Murray. *Anal. Chem.*, **54**, 1508 (1982)
26. B.L.Rivas, H.A.Maturana, I.M.Perich, V.Angne. *Polym. Bull.*, **14**, 239 (1985)
27. B.L.Rivas, H.A.Maturana, V.Angne, R.E.Catalan, I.M.Perich. *Eur. Polym. J.*, **24**, 967 (1988)
28. М.Кхалдун, Ю.М.Максимов, Б.И.Подловченко. *Электрохимия*, **8**, 473 (1992)
29. H.T.Van Dam, J.J.Ponjce. *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1555 (1974)
30. M.Yamana, T.Kawata. *J. Chem. Soc. Ind.*, 941 (1977)
31. A.Marz, A.J.Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3222 (1978)
32. P.J.Peerce, A.J.Bard. *J. Electroanal. Chem.*, **112**, 97 (1980)
33. Е.П.Ковальчук, Е.И.Аксиментьева, А.П.Томилов. *Электросинтез полимеров на поверхности металлов.* Химия, Москва, 1991
34. R.W.Murray. *Acc. Chem. Res.*, **13**, 135 (1980)
35. W.J.Albery, A.R.Hillman. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **78**, 377 (1982)
36. R.H.Schmehl, R.W.Murray. *J. Electroanal. Chem.*, **152**, 97 (1983)
37. R.W.Murray. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **14**, 145 (1984)
38. C.P.Andrieux, J.M.Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **134**, 163 (1982)
39. C.P.Andrieux, J.M.Dumas-Bouchiat, J.M.Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **131**, 1 (1982)
40. C.P.Andrieux, J.M.Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **142**, 1 (1982)
41. C.P.Andrieux, P.Napiot, J.M.Saveant. *J. Electroanal. Chem.*, **172**, 49 (1984)
42. F.M.Genies, M.Lapkowski, C.Tsintavis. *New J. Chem.*, **12**, 181 (1988)
43. A.F.Diaz, J.C.Lacroix. *New J. Chem.*, **12**, 171 (1988)
44. E.M.Genies, G.Bidan, A.F.Diaz. *J. Electroanal. Chem.*, **149**, 101 (1983)
45. В.В.Красько, А.А.Яковлева, Н.В.Козлова. *Электрохимия*, **25**, 1056 (1989)
46. I.Rodriguez, M.L.Marcos, J.Gonzalez-Velasco. *Electrochim. Acta*, **32**, 1181 (1987)
47. М.А.Воротынцев, М.Д.Леви. *Электрохимия. (Итоги науки и техники).* ВИНТИ, Москва, **34**, 154 (1991)
48. E.Barendrecht. *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 175 (1990)
49. S.R.Dhawan, D.S.Trivedi. *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 563 (1992)
50. М.А.Спицын, А.В.Шлепаков, В.Н.Андреев. *Электрохимия*, **27**, 576 (1991)
51. В.Н.Андреев. *Электрохимия*, **35**, 823 (1999)
52. Ю.М.Максимов, М.Кхалдун, Б.И.Подловченко. *Электрохимия*, **26**, 331 (1990)
53. T.Boschi, G.Montesperelli, P.Nunziante, G.Pistoia. *Solid State Ion.*, **31**, 281 (1989)
54. P.O.Esteban, J.M.Leger, C.Lamy, E.Genis. *J. Appl. Electrochem.*, **19**, 462 (1989)
55. P.Herrasti, P.Ocon. *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 640 (1990)
56. S.-M.Lin, T.-C.Wen. *Electrochim. Acta*, **39**, 393 (1994)
57. S.Sarkar, I.H.Basumallick. *Trans. SAEST*, **23**, 351 (1988)
58. M.C.Bernard, A.Hugot-Le Goff, S.Joiet, N.N.Dinh, N.N.Toan. *J. Electroanal. Soc.*, **146**, 995 (1999)
59. D.Sazou, C.Georgolios. *J. Electroanal. Chem.*, **429**, 81 (1997)
60. J.L.Camalet, J.G.Lacroix, S.Aeiyach, P.Lacaze. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **95**, 1494 (1998)
61. H.Fernandez, A.H.Arevalo, L.Sereno. *Bol. Soc. Chil. Quim.*, **43**, 107 (1998)
62. Т.В.Верницкая, О.Н.Ефимов, А.Б.Гаврилов. *Электрохимия*, **29**, 1074 (1993)
63. B.R.Scharifker, E.Garcia-Pastoriza, W.Marino. *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 85 (1991)
64. M.Yamaura, K.Sato, T.Hagiwara. *Synth. Met.*, **41**, 439 (1991)
65. B.Grunden, J.O.Iroh. *Polymer*, **36**, 559 (1995)
66. P.Hulser, F.Beck. *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 596 (1990)
67. P.Hulser, F.Beck. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2067 (1990)
68. R.John, G.G.Wallacel. *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 157 (1990)
69. М.Р.Тарасевич. *Электрохимия углеродных материалов.* Наука, Москва, 1984
70. G.Inzelt. *Electrochim. Acta*, **34**, 83 (1989)
71. C.M.Carlin, L.J.Kepley, A.J.Bard. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 353 (1985)
72. S.H.Glarum, J.H.Marshall. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 142 (1987)
73. T.Kobayashi, H.Yoneyama, H.Tamura. *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419 (1984)
74. M.Satoh, K.Kaneto, K.Yoshino. *Synth. Met.*, **14**, 289 (1986)
75. G.Inzelt, G.Horanyi, J.Q.Chambers, E.W.Day. *J. Electroanal. Chem.*, **218**, 297 (1987)
76. G.Inzelt, G.Horanyi, J.Q.Chambers. *Electrochim. Acta*, **32**, 757 (1987)
77. G.Inzelt, G.Horanyi. *Electrochim. Acta*, **35**, 27 (1990)
78. G.Horanyi, E.M.Rizmayr. *Electrochim. Acta*, **35**, 111 (1990)
79. В.В.Абальева, О.Н.Ефимов. *Электрохимия*, **34**, 1358 (1998)
80. J.M.Ko, H.M.Rhee, S.M.Park, C.Y.Kim. *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 905 (1990)
81. E.L.Kupila, J.Kankare. *Synth. Met.*, **55**, 1402 (1993)
82. B.S.Kim, S.H.Hoier, W.H.Kim, S.-M.Park. *Synth. Met.*, **69**, 455 (1995)
83. T.Kobayashi, H.Yoneyama, H.Tamura. *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 293 (1984)
84. D.E.Stilwell, S.M.Park. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2254 (1988)
85. D.S.Stilwell, S.M.Park. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 688 (1989)
86. J.C.LaCroix, A.F.Diaz. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **8**, 17 (1987)
87. F.Beck, M.Oberst. *Synth. Met.*, **28**, 43 (1989)
88. J.Desilvesto, W.Scheifele. *J. Mater. Chem.*, **3**, 263 (1993)
89. C.Q.Cui, L.H.Ong, T.C.Tan, J.Lee. *Electrochim. Acta*, **38**, 1395 (1993)
90. C.Q.Cui, L.H.Ong, T.C.Tan, J.Lee. *Synth. Met.*, **58**, 147 (1993)
91. J.Michaelson, J.McEvoy, N.Kuramoto. *React. Polym.*, **17**, 197 (1992)
92. Z.Li, W.B.Zhang, S.J.Doug. *J. Electroanal. Chem.*, **317**, 109 (1991)
93. М.А.Спицын, В.Н.Андреев. *Электрохимия*, **25**, 1171 (1989)
94. V.E.Kazarinov, V.N.Andreev, M.A.Spitsyn, A.V.Shlepakov. *Electrochim. Acta*, **35**, 899 (1990)
95. А.В.Шлепаков, Д.Хорани, Д.Инзельт, В.Н.Андреев. *Электрохимия*, **25**, 1280 (1989)
96. В.Н.Андреев, А.П.Майоров. *Электрохимия*, **29**, 282 (1993)
97. М.А.Спицын, В.Н.Андреев, В.Е.Казаринов. *Электрохимия*, **31**, 1182 (1995)
98. V.E.Kazarinov, V.N.Andreev, M.A.Spitsyn. *Electrochim. Acta*, **41**, 1757 (1996)
99. В.Н.Андреев. *Электрохимия*, **34**, 1361 (1998)

100. В.Н.Андреев. *Электрохимия*, **35**, 830 (1999)
101. В.Н.Андреев. *Электрохимия*, **36**, 379 (2000)
102. G.Zotti, S.Cattarin, N.Comisso. *J. Electroanal. Chem.*, **235**, 259 (1987)
103. G.Zotti, S.Cattarin, N.Comisso. *J. Electroanal. Chem.*, **239**, 387 (1988)
104. F.T.A.Vork, B.C.A.Schuermans, E.Barendrecht. *Electrochim. Acta*, **35**, 567 (1990)
105. A.F.Diaz, J.-C.LaCroix. *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **8**, 17 (1987)
106. P.-C.Wang, Z.Huang, A.G.MacDiarmid. *Synth. Met.*, **101**, 852 (1999)
107. A.G.MacDiarmid, A.J.Epstein. *Synth. Met.*, **69**, 85 (1995)
108. L.H.Mattoso, R.M.Fabia, L.O.S.Bulhoes, A.G.MacDiarmid. *Polymers*, **35**, 5104 (1994)
109. S.L.Mu, C.X.Chen, J.M.Wang. *Synth. Met.*, **88**, 249 (1997)
110. Y.Maeda, A.Katsuta. *J. Electroanal. Chem.*, **325**, 365 (1992)
111. K.Hyodo, M.Omac, Y.Kagami. *Electrochim. Acta*, **36**, 87 (1991)
112. T.Hirai, S.Kuwabata, H.Yoneyama. *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1132 (1988)
113. G.Bidan, B.Ehui. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1568 (1989)
114. D.Orata, D.A.Buttry. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3574 (1987)
115. G.Horanyi, G.Inzelt. *J. Electroanal. Chem.*, **264**, 259 (1989)
116. А.А.Пуд, Г.С.Шаповал, П.Г.Виноградный. *Электрохимия*, **36**, 503 (2000)
117. T.T.Wang, S.Tasaka, R.S.Hutton, P.V.Lu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1343 (1985)
118. F.-R.F.Fan, A.J.Bard. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 301 (1986)
119. R.M.Penner, C.R.Martin. *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 514 (1985)
120. R.M.Penner, C.R.Martin. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 310 (1986)
121. T.P.Henning, H.S.White, A.J.Bard. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3937 (1981)
122. N.Bates, M.Cross, R.Lines, D.Walton. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 871 (1985)
123. D.Orata, D.A.Buttry. *J. Electroanal. Chem.*, **257**, 71 (1988)
124. M.Fabrizio, G.Mengoli, M.M.Mussiani, F.Paulucci. *J. Electroanal. Chem.*, **330**, 23 (1990)
125. S.Ye, N.T.Do, L.H.Dao, A.K.Vijhb. *Synth. Met.*, **88**, 65 (1997)
126. E.K.W.Lai, P.D.Beattie, F.P.Orfino, E.Simon, S.Holdcroft. *Electrochim. Acta*, **44**, 2559 (1999)
127. J.Roncali, F.Garnier. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 784 (1986)
128. В.Н.Андреев. *Электрохимия*, **37**, 710 (2001)
129. В.Н.Андреев. *Электрохимия*, **37**, 717 (2001)
130. C.R.Martin. In *Handbook of Conducting Polymers*. (Eds T.A.Skotheim, K.L.Elserbanmer, J.R.Reynolds). Marcel Dekker, New York, 1998. P. 409
131. А.Д.Помогайло, А.С.Розенберг, И.Е.Уфлянд. *Наночастицы металлов в полимерах*. Химия, Москва, 2000
132. Z.Ogumi, H.Yamashita, K.Nishio, Z.I.Takehara, S.Yoshizama. *Electrochim. Acta*, **28**, 1687 (1983)
133. Z.Ogumi, S.Ohashi, Z.Takehara. *Electrochim. Acta*, **30**, 121 (1985)
134. Z.Ogumi, T.Mizoc, Ch.Lhen, Z.Takehara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3365 (1990)
135. X.Chen, B.Xia, P.He. *J. Electroanal. Chem.*, **281**, 185 (1990)
136. A.E.G.Gass, G.Davis, G.D.Francis, H.A.O.Hill, W.J.Aston, I.J.Higgins, E.V.Plotkin, L.D.L.Scott, A.P.F.Turner. *Anal. Chem.*, **56**, 667 (1984)
137. B.Lindholm, M.Sharp. *J. Electroanal. Chem.*, **198**, 37 (1986)
138. F.C.Anson, J.M.Saveant, R.Shigehara. *J. Electroanal. Chem.*, **145**, 423 (1983)
139. R.C.M.Jakobs, L.J.J.Janssen, E.Barendrecht. *Electrochim. Acta*, **30**, 1085 (1985)
140. R.C.M.Jakobs, L.J.J.Janssen, E.Barendrecht. *Electrochim. Acta*, **30**, 1433 (1985)
141. K.Okabayashi, O.Ikeda, H.Tamura. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 684 (1983)
142. G.Mengoli, M.M.Musiani, G.Zotti, S.Valcher. *J. Electroanal. Chem.*, **202**, 217 (1986)
143. L.Doubova, G.Mengoli, M.M.Musiani, S.Valcher. *Electrochim. Acta*, **34**, 337 (1989)
144. М.А.Спицын, В.Н.Андреев, А.П.Майоров, В.Е.Казаринов. *Электрохимия*, **26**, 803 (1990)
145. V.E.Kazarinov, V.N.Andreev, M.A.Spitsyn, A.P.Mayorov. *Electrochim. Acta*, **35**, 1459 (1990)
146. M.Gholamin, J.Sunduran, A.Q.Contractor. *Langmuir*, **3**, 741 (1987)
147. T.N.S.Kumar, A.Q.Contractor. *Bull. Electrochem.*, **6**, 333 (1990)
148. M.Watanabe, T.Takahashi, H.Kita. *J. Electroanal. Chem.*, **284**, 511 (1990)
149. J.Joseph, D.C.Trivedi. *Bull. Electrochem.*, **4**, 469 (1988)
150. J.Gong, L.M.Su, R.-S.Wang, L.-Y.Qu. *Synth. Met.*, **101**, 750 (1999)
151. M.J.Lobo, A.J.Miranda, J.M.Lopez-Fonseca, P.Tunon. *Anal. Chim. Acta*, **325**, 33 (1996)
152. G.Bidan, E.M.Genies, M.Lapkowski. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 533 (1988)
153. В.Е.Казаринов, Р.Р.Адджич, В.Н.Андреев, А.Н.Жучков. *Электрохимия*, **23**, 1337 (1987)
154. В.Н.Андреев, М.А.Спицын, В.Е.Казаринов. *Электрохимия*, **32**, 1417 (1996)
155. J.Yano, K.Ogura, A.Kitani, S.Sasaki. *Synth. Met.*, **52**, 21 (1992)
156. J.Yano, K.Ogura, A.Kitani, S.Sasaki. *Can. J. Chem.*, **70**, 1009 (1992)
157. J.C.Cooper, E.A.H.Hall. *Electroanalysis*, **5**, 385 (1993)
158. N.Pekmez, A.Yildiz. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **102**, 843 (1998)
159. М.Д.Леви, Е.Ю.Писаревская. *Электрохимия*, **30**, 54 (1994)
160. E.S.Matveeva, I.Hernandez-Fuentes, V.Parkhutik, R.Diaz-Calleja. *Synth. Met.*, **83**, 181 (1996)
161. E.Büttner, R.Holze. *J. Electroanal. Chem.*, **508**, 150 (2001)
162. Lj.Duiè, S.Grigiè. *Electrochim. Acta*, **46**, 279 (2001)
163. A.Malinauskas, R.Holze. *J. Electroanal. Chem.*, **461**, 184 (1999)
164. J.Yano, M.Kokura, K.Ogura. *J. Appl. Electrochem.*, **24**, 1164 (1994)
165. A.Malinauskas, R.Holze. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **100**, 1740 (1996)
166. W.Wang, T.Yamaguchi, K.Takahashi, T.Komura. *Denki Kagaku*, **66**, 1032 (1998)
167. R.J.Waltman, J.Bargon, A.F.Diaz. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1459 (1983)
168. D.Stockert, M.H.Lohrengel, J.W.Schultze. *Synth. Met.*, **55/57**, 1323 (1993)
169. К.А.Радюшкина, М.Р.Тарасевич, М.В.Радица. *Электрохимия*, **33**, 5 (1997)
170. Ю.М.Максимов, Е.А.Колядко, А.В.Шишлова, Б.И.Подловченко. *Электрохимия*, **37**, 907 (2001)
171. S.Pruneanu, E.Csahok, V.Kertesz, G.Inzelt. *Electrochim. Acta*, **43**, 2305 (1998)
172. В.Е.Казаринов, Е.Ю.Писаревская, Е.В.Овсянникова, М.Д.Леви, Н.М.Алпатова. *Электрохимия*, **31**, 954 (1995)
173. C.Bonazzola, E.J.Calvo. *J. Electroanal. Chem.*, **449**, 111 (1998)
174. G.Tourillon. In *Handbook of Conducting Polymers. Vol. 1*. (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P. 293
175. C.T.Hable, M.S.Wrighton. *Langmuir*, **7**, 1305 (1991)
176. C.C.Chen, C.S.C.Bose, K.Rajeshwar. *J. Electroanal. Chem.*, **350**, 161 (1993)
177. M.J.Croissant, T.Napporn, J.-M.Leger, C.Lamy. *Electrochim. Acta*, **43**, 2447 (1998)
178. F.Ficicioglu, F.Kadirgan. *J. Electroanal. Chem.*, **451**, 95 (1998)
179. B.Ballarin, S.Masiero, R.Seiber, D.Tonelli. *J. Electroanal. Chem.*, **449**, 173 (1998)
180. J.I.Reddinger, J.R.Reynolds. *Macromolecules*, **30**, 673 (1997)
181. B.R.Sanders, K.S.Murray, R.J.Fleming, R.Cervini, N.S.Allen. In *Handbook of Organic Conducting Molecules and Polymers. Vol. 3*. (Ed. H.S.Nalva). Wiley, New York, 1997. P. 633
182. W.Gopel, K.-D.Schierbaum, H.S.Nalva. In *Handbook of Organic Conducting Molecules and Polymers. Vol. 4*. Wiley, New York, 1997. P. 621
183. G.Bidan, E.M.Genies, M.Lapkowski. *Synth. Met.*, **31**, 327 (1989)
184. M.Lapkowski, G.Bidan, M.Fournier. *Synth. Met.*, **41–43**, 407 (1991)
185. Н.М.Алпатова, В.Е.Казаринов, М.Д.Леви, Е.В.Овсянникова. *Электрохимия*, **30**, 859 (1994)
186. A.P.Doherty, J.G.Vos. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 2903 (1992)

187. A.P.Doherty, R.J.Forster, M.R.Smyth, J.G.Vos. *Anal. Chim. Acta*, **255**, 45 (1991)
188. K.Itaya, Y.Matushima, S.Uchida. *Chem. Lett.*, 571 (1986)
189. K.Itaya, H.Takahashi, S.Uchida. *J. Electroanal. Chem.*, **208**, 373 (1986)
190. B.T.Tay, K.P.Ang, H.Gunasingham. *Analyst*, **113**, 617 (1988)
191. K.Kost, D.Bartak, B.Kazee, T.Kuwana. *Anal. Chem.*, **62**, 151 (1990)
192. J.Wang, T.Golden, Y.Lin, L.Anguis. *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 151 (1992)
193. S.Dong, Q.Qui. *J. Electroanal. Chem.*, **314**, 223 (1991)
194. A.Aramata, T.Kodera, M.Masuda. *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 577 (1988)
195. J.-H.Ye, P.S.Fedkiw. *Electrochim. Acta*, **41**, 221 (1996)
196. Ю.М.Максимов, О.В.Афанасьева, Б.И.Подловченко. *Электрохимия*, **31**, 149 (1995)
197. Б.И.Подловченко, Ю.М.Максимов, Т.Л.Азарченко, А.М.Гаськов. *Электрохимия*, **30**, 794 (1994)
198. А.В.Смолин, Ю.М.Максимов, Б.И.Подловченко. *Электрохимия*, **31**, 571 (1995)
199. Б.И.Подловченко, А.В.Смолин, Ю.М.Максимов. *Электрохимия*, **31**, 1174 (1995)
200. Yu.M.Maksimov, B.I.Podlovchenko, T.L.Azarchenko. *Electrochim. Acta*, **43**, 1053 (1998)
201. A.A.Mikhaylova, O.A.Khazova, V.S.Bagotzky. *J. Electroanal. Chem.*, **480**, 225 (2000)
202. K.Kost, D.Bartak, B.Kazee, T.Kuwana. *Anal. Chem.*, **60**, 2379 (1988)
203. G.Tourillon, F.Garnier. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5281 (1984)
204. A.Yassar, J.Roncali, F.Garnier. *J. Electroanal. Chem.*, **255**, 53 (1988)
205. J.Langmaier, J.Janata. *Anal. Chem.*, **64**, 523 (1992)
206. A.Leone, W.Marino, B.R.Scharifker. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 438 (1992)
207. J.Li, D.Petelenz, J.Yanata. *Electroanalysis*, **5**, 791 (1993)
208. N.Georgolios, P.Karabinas. *J. Electroanal. Chem.*, **280**, 403 (1990)
209. D.J.Strike, N.F.De Rooij, M.Koudelka-Hep, M.Ulmann. *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 922 (1992)
210. G.Mele, J.-M.Leger, C.Lamy, R.Durand. *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 197 (1993)
211. H.-S.Li, M.Josowicz, D.R.Baer, M.H.Engelhard, J.Janata. *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 798 (1995)
212. H.Laborde, J.M.Leger, C.Lamy. *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 524 (1990)
213. M.Gholamian, A.Q.Contractor. *J. Electroanal. Chem.*, **289**, 69 (1990)
214. S.Swathirajan, Y.M.Michail. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2105 (1992)
215. W.T.Napporn, H.Laborde, J.-M.Leger, C.Lamy. *J. Electroanal. Chem.*, **404**, 153 (1996)
216. W.T.Napporn, J.-M.Leger, C.Lamy. *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 141 (1996)
217. F.Ficicioglu, F.Kadirgan. *J. Electroanal. Chem.*, **430**, 179 (1997)
218. I.Becerik, F.Kadirgan. *J. Electroanal. Chem.*, **436**, 189 (1997)
219. A.A.Mikhailova, E.B.Molodkina, O.A.Khazova, V.S.Bagotzky. *J. Electroanal. Chem.*, **509**, 1 (2001)
220. Ю.М.Максимов, Б.И.Подловченко, Т.Д.Гладышева, Е.А.Колядко. *Электрохимия*, **35**, 1388 (1999)
221. Ю.М.Максимов, Т.Д.Гладышева, Б.И.Подловченко. *Электрохимия*, **37**, 653 (2001)
222. Б.И.Подловченко, Ю.М.Максимов, Т.Д.Гладышева, Е.А.Колядко. *Электрохимия*, **36**, 825 (2000)
223. В.С.Фоменко. В кн. *Эмиссионные свойства материалов. Справочник*. Наукова думка, Киев, 1981. С. 339
224. Л.К.Григорьева, Э.Л.Нагаев, С.П.Чижик. *Докл. АН СССР*, **294**, 1398 (1987)
225. Л.К.Григорьева, Н.С.Лидоренко, Э.Л.Нагаев, С.П.Чижик. *Поверхность*, (8), 131 (1987)
226. A.Aramata, R.Ohnishi. *J. Electroanal. Chem.*, **162**, 153 (1984)
227. A.Aramata, M.Masuda. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1949 (1991)
228. R.Liu, W.H.Her, P.S.Fedkiw. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 15 (1992)
229. F.Delime, J.-M.Leger, C.Lamy. *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 27 (1998)
230. H.Takenaka, E.Torikai, Y.Kawami, N.Wakabayashi. *Int. J. Hydrog. Energy*, **7**, 397 (1982)
231. P.S.Fedkiw, W.H.Her. *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 89 (1989)
232. Ю.М.Вольфович, Т.К.Золотова, С.Л.Бобе, А.В.Шлепаков. *Электрохимия*, **29**, 630 (1993)
233. E.Csahok, E.Vieil, G.Inzelt. *J. Electroanal. Chem.*, **482**, 168 (2000)
234. Ю.М.Максимов, Б.И.Подловченко. *Электрохимия*, **33**, 823 (1997)
235. A.Kowal, K.Doblhofer, S.Krause, G.Weinberg. *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 1246 (1987)
236. С.Ю.Васильев, С.Н.Пронькин, Г.А.Цирлина, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **37**, 523 (2001)
237. A.N.Frumkin. *Adv. Electrochem. Electrochem. Engin.*, **3**, 287 (1963)
238. С.Трасатти, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **29**, 557 (1993)
239. K.F.Blurton, P.Greenburg, H.G.Oswin, D.R.Rutt. *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 559 (1972)
240. Б.И.Подловченко, А.Г.Пшеничников, А.М.Скундин. *Электрохимия*, **29**, 366 (1993)
241. Ю.М.Максимов, А.С.Лапа, Б.И.Подловченко. *Электрохимия*, **25**, 712 (1989)
242. B.I.Podlovchenko, E.A.Kolyadko, Sh.Lu. *J. Electroanal. Chem.*, **399**, 21 (1995)
243. M.W.Breiter. *J. Electroanal. Chem.*, **81**, 275 (1977)
244. N.Cioffi, L.Trosi, L.Sabbatini, P.G.Zamboni, T.Bleve-Zacheo. *J. Electroanal. Chem.*, **488**, 42 (2000)
245. *Электродные процессы в растворах органических соединений*. (Под ред. Б.Б.Дамаскина). Изд-во МГУ, Москва, 1985
246. K.Bouzek, K.-M.Maugold, K.Fütner. *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 501 (2001)
247. I.Becerik, S.Süzer, F.Kadirgan. *J. Electroanal. Chem.*, **502**, 118 (2001)
248. А.В.Смолин, Б.И.Подловченко, Ю.М.Максимов. *Электрохимия*, **33**, 477 (1997)
249. M.Barth, M.Lapkowski, W.Turek, J.Muszynski, S.Lefrant. *Synth. Met.*, **84**, 111 (1997)
250. A.Kelaidopoulou, E.Abelidou, A.Papoutsis, E.K.Polychroniadis, G.Kokkinidis. *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 1101 (1998)
251. A.Kelaidopoulou, A.Papoutsis, G.Kokkinidis, W.T.Napporn, J.-M.Leger, C.Lamy. *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 101 (1999)
252. M.A.Delvalle, F.R.Diaz, M.E.Bodini, T.Pizarro, R.Cordova, H.Gomez, R.Schrebler. *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 943 (1998)
253. Б.И.Подловченко, А.Н.Фрумкин, В.Ф.Стенин. *Электрохимия*, **4**, 339 (1968)
254. M.W.Breiter. *Electrochemical Processes in Fuel Cells*. Springer-Verlag, Berlin, 1969
255. H.Yang, T.H.Lu, K.H.Xue, S.G.Sun, G.Q.Lu, S.P.Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2302 (1997)
256. F.Delime, J.-M.Leger, C.Lamy. *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 1249 (1999)
257. Z.Ogumi, M.Inaba, S.Ohashi, M.Uchida, Z.Takehara. *Electrochim. Acta*, **33**, 365 (1988)
258. H.J.Heidrich, L.Muller, B.I.Podlovchenko. *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 686 (1990)
259. Б.И.Подловченко, Ю.М.Максимов, Г.-Й.Гейдрих, Т.Л.Азарченко, Л.Мюллер. *Электрохимия*, **27**, 864 (1991)
260. E.K.W.Lai, P.D.Beattie, S.Holdcroft. *Synth. Met.*, **84**, 87 (1997)
261. C.S.C.Bose, K.Rajeshwar. *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 236 (1992)
262. C.C.Chen, C.S.C.Bose, K.Rajeshwar. *J. Electroanal. Chem.*, **350**, 161 (1993)
263. S.Holdcroft, B.L.Funt. *J. Electroanal. Chem.*, **240**, 89 (1988)
264. M.Hepel. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 124 (1998)
265. K.Shimazu, R.Inada, H.Kita. *J. Electroanal. Chem.*, **284**, 523 (1990)

ELECTROCATALYSIS ON POLYMER-MODIFIED ELECTRODES

B.I.Podlovchenko, V.N.Andreev

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax + 7(095)939-0171

A.N.Frumkin Institute of Electrochemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax + 7(095)952-0846

Methods for depositing polymer films onto conducting supports and inclusion of active metal catalyst microparticles and functional redox groups into them are considered. The general principles of electrocatalytic action of these systems are discussed. Experimental data on the electrocatalysis on polymer film-modified electrodes are analysed. Particular attention is devoted to systems with platinum group metal particles inserted in the polymer matrix. The properties of electrodes modified by ion-conductive and electron-conductive polymers are compared. Some problems to be solved in the future investigations of electrode systems considered are formulated.

Bibliography — 265 references.

Received 24th July 2002