

Процессы переноса заряда в пленках проводящих полимеров

В.В.Малев, В.В.Кондратьев

Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, факс (812)428–6939

Рассмотрены существующие модельные представления о процессах переноса заряда в пленках электроактивных полимеров, приведены примеры использования соответствующих подходов к трактовке данных электрохимических измерений. Основное внимание уделено интерпретации результатов по импедансу модифицированных электродов, на основе которой сделаны заключения о наиболее актуальных задачах исследования и описания обсуждаемых процессов.

Библиография — 122 ссылки.

Оглавление

I. Введение	166
II. Метод эквивалентных схем	168
III. Модель однородной пленки	170
IV. Экспериментальные результаты по импедансу модифицированных электродов	174
V. Заключение	180

I. Введение

Изучение закономерностей электродных процессов в пленках электроактивных полимеров в последние десятилетия получило широкое развитие и образовало самостоятельное направление — электрохимию модифицированных электродов. Эти исследования стали особенно интенсивными после открытия в конце 1970-х гг. так называемых «синтетических металлов» — проводящих полимеров с сопряженными связями.¹ Устойчивый интерес к таким полимерам обусловлен перспективами их практического использования в качестве материалов для создания источников тока, различных электрохромных и оптоэлектронных устройств и т.п.^{2–10} Вплоть до настоящего времени исследования в этой области преимущественно были связаны с поиском новых систем, которые обеспечили бы получение пленок со свойствами, адекватными запросам практики. Гораздо меньше работ посвящено изучению закономерностей транспорта в таких системах. Недостаточная изученность кинетики и механизмов переноса заряда в пленках электроактивных полимеров связана с ограниченностью имеющихся сведений о структурных особенностях этих объектов. Не всегда также ясна стехиометрия и продукты электродных реакций. Часто отсутствует информация о том, какая доля потенциально активных фрагментов пленки участвует в электродном процессе, а также о степени

неоднородности свойств пленки по ее толщине. Не претендуя на полное освещение всех аспектов исследований в этой области, мы считаем целесообразным в данном обзоре уделить основное внимание теоретическим подходам к описанию переноса заряда в различных полимерах и обобщению количественных данных по кинетике этих процессов.

Полимер-модифицированным (далее просто «модифицированным») электродом принято называть контактирующую с раствором электролита проводящую подложку с нанесенной на нее пленкой электроактивного полимера органической или неорганической природы. Обычно различают два основных класса таких пленок: электропроводящие (или просто проводящие) полимеры и редокс-полимеры.^{8–10} Первые представляют собой органические полимеры с сопряженной системой π -связей и проводимостью, обеспечиваемой делокализованными электронами или «дырками», которые возникают при окислении (допировании) полимера. К классу типичных проводящих органических полимеров с сопряженными связями относятся, например, полимеры на основе анилина и его производных, полимеры на основе простых и замещенных пятичленных гетероциклов (политиофены, полипирролы) и др. Особенностью этого класса органических полимеров является их способность к обратимым окислительно-восстановительным переходам, в которых принимают участие так называемые допирующие частицы (анионы, ионы водорода). При этом указанные переходы индуцируют резкие изменения проводимости полимера от хорошо проводящей квазиметаллической формы до полупроводниковой формы.

Редокс-полимерами называют полимерные структуры, содержащие неподвижные редокс-активные центры, перенос электронов между которыми определяет их относительно низкую электронную проводимость. Электроактивные центры могут входить в состав полимерной цепи или быть связаны с функциональными группами полимера. К классу типичных редокс-полимеров относятся полиядерные комплексы на основе гексацианоферратов металлов, полиоксо-

В.В.Малев. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой электрохимии Химического факультета СПбГУ.
Телефон: (812)428–6900, e-mail: malev@ech.chem.spb.ru

В.В.Кондратьев. Кандидат химических наук, доцент той же кафедры.
Телефон: (812)428–6900, e-mail: vkondrat@rbcmail.ru

Область научных интересов авторов: электрохимия химически модифицированных электродов, электроактивные полимеры, электрохимия биологических мембран.

Дата поступления 12 апреля 2005 г.

вольфраматы и полиоксомолибдаты, а также ионообменные полимеры с включенными в их состав (электростатически связанными) редокс-активными катионами или анионами.

В большинстве случаев синтез пленок электроактивных полимеров на поверхности электропроводящей подложки проводится путем электрохимической полимеризации мономерных органических соединений или комплексов металлов.

Электрохимически активными центрами в редокс-полимерах являются ионы металлов, которые могут менять степень окисления и таким образом принимать участие в электрообменных процессах. Проводимость редокс-полимера определяется произведением концентрации доноров и акцепторов электронов и достигает максимального значения при формальном потенциале редокс-системы.

Электрохимически активным фрагментом в проводящих полимерах является двойная связь, отщепление электрона от которой (окисление) приводит к формированию на начальной стадии катион-радикала. Экспериментальные исследования пленок проводящих полимеров методом спектроскопии ЭПР подтверждают существование в пленке неспаренных электронов.^{2,3}

Образующийся катион-радикал частично делокализован на участке цепи полимера в пределах нескольких (обычно 4–6) мономерных единиц. Это вызывает структурную деформацию полимера и поляризацию окружающей среды (последнее и оправдывает название «полярон» для фрагмента цепи с катион-радикалом). Поляризация среды и взаимодействие с противоионами приводит к стабилизации катион-радикала. Если следующий электрон удаляется с того же фрагмента полимера, то образуется двухзарядный катион или биполярон. Поляронная теория проводимости в настоящее время признана основной моделью, объясняющей электронную проводимость полимеров с сопряженными связями. Согласно этой теории, электронная проводимость обеспечивается движением поляронов и биполяронов по цепи полимера под действием электрического поля путем реорганизации двойных и одиночных связей, а также перескоками электронов между цепями.

Несмотря на определенные различия между этими классами полимеров, общим для них является смешанный электронно-ионный механизм проводимости. Действительно, вводимый в пленку заряд того или другого знака должен компенсироваться входом или выходом абсорбированных в ней ионов электролита, чтобы обеспечить электронейтральность пленки в целом. Поэтому теоретическое описание переноса заряда в обоих случаях имеет много общего; по сути дела, используется одна и та же модель прыжкового механизма обмена зарядом между соседними редокс-центрами (либо делокализованными дырками и электронами в случае проводящих полимеров), сопровождаемого переносом противоионов.^{4–10} Обращаясь к представлениям, лежащим в основе интерпретации данных по электрохимическим свойствам пленок электроактивных полимеров, следует сразу указать на наличие двух подходов к построению теоретических моделей таких объектов. В рамках первого, наиболее развитого подхода пленка предполагается однородной по своим свойствам.^{5,11–19} Анализ ответа металлического электрода (проводящей подложки), покрытого такой пленкой и контактирующего с раствором электролита, проводится с разделением суммарного процесса на отдельные составляющие его стадии: перенос заряда в примыкающем электролите, внедрение заряда в пленку и перенос его внутри последней. Во втором подходе, интенсивно развивающемся в последние годы, учитывается неоднородность структуры пленки, в частности ее микрокристаллитное строение, т.е. наличие в ней неких пор, заполненных электролитом.^{20–28} Очевидно, что вход (выход) ионов электролита в такую неоднородную пленку возможен не только с ее внешней

границы с раствором, но и с ее внутренних границ, соответствующих поверхностям раздела пора – полимер.

Из сказанного выше ясно, что при изучении модифицированных электродов следует применять разнообразные методы исследования. Очевидная связь электрохимических свойств таких электродов со структурой и морфологическими особенностями модифицирующих пленок приводит к необходимости использования различных структурно-физических методов. В то же время желательно использование химических подходов к направленным изменениям структуры и свойств пленок. Часто электродный процесс сопровождается изменением спектральных характеристик подобных объектов, что определяет применение спектроскопических методов исследования (см., например, обзоры^{29,30}). Важную роль играет также метод кварцевого микробаланса,^{31–36} использование которого во многих случаях позволяет надежно определить природу противоионов, внедряющихся в полимерную пленку, а также наличие или отсутствие изменений ее вязкоэластических свойств в ходе электродного процесса. В качестве электрохимических методов исследования модифицированных электродов наиболее часто используются циклическая вольтамперометрия (ЦВА) и фарадеевский импеданс (ФИ), несколько реже — хроноамперометрия (ХА). Многостадийность электродного процесса в таких системах, наличие в них по меньшей мере двух границ раздела (пленка – раствор и пленка – металлический электрод или другая проводящая подложка, например полупроводник, графит, стеклоуглерод) осложняют трактовку получаемых при этом экспериментальных данных.

Применение указанных методов изучения как самих объектов, так и протекающих в них процессов, а также трудности интерпретации результатов измерений требуют разработки соответствующих теоретических представлений. Широкий спектр задач и привлекаемых методов делают практически невыполнимым адекватное освещение всех аспектов исследований в области модифицированных электродов в рамках небольшой по своему объему обзорной статьи. Поэтому в данной работе мы ограничимся обзором сложившихся моделей описания транспорта заряда в обсуждаемых системах и иллюстрацией их применения для изучения электродных процессов в конкретных системах, т.е. в основном электрохимическими аспектами этого направления исследований.

Спектроскопия электрохимического импеданса — наиболее эффективный метод изучения процессов переноса заряда, однако его применение часто связано с рядом трудностей.³⁷ Последние, как правило, обусловлены необходимостью учета большого числа факторов, определяющих перенос заряда в реальных системах, т.е. многопараметричностью проводимого анализа. Краткий обзор ранних работ (до 1989 г.) по исследованию импеданса пленок редокс-полимеров и проводящих полимеров сделан Мусиани.³⁸

Возможность использования различных моделей изучаемых объектов, различных допустимых для них схем транспорта обуславливает некоторую неопределенность в трактовке получаемых результатов. Поэтому часто такая трактовка фактически осуществляется выбором в качестве аналога изучаемой системы той или другой эквивалентной электрической схемы либо введением в предложенные ранее схемы ряда дополнительных элементов, отражающих обнаруженные особенности спектров импеданса. Популярность подобного способа интерпретации данных высока, что позволяет говорить о наличии соответствующего подхода — использования аналоговых электрических схем. Из-за определенной безмодельности его можно применять при анализе электрических ответов модифицированных электродов как в случае однородных, так и неоднородных пленок, в частности пористых пленок полимеров.

II. Метод эквивалентных схем

Как уже упоминалось выше, проводимость пленок электроактивных полимеров имеет смешанный электронно-ионный характер, т.е. перенос электрона в пленке сопровождается переносом противоположно заряженных ионов. Для визуализации подобного процесса Олбери с соавт.^{20–23} предложил эквивалентную схему (рис. 1), которая состоит из линий передачи, соответствующих проводимости системы по каждому сорту частиц и соединенных между собой конденсаторами. Последние элементы отражают возможность протекания в пленке окислительно-восстановительного процесса при впрыскивании в нее заряда того или иного знака и компенсации этого заряда за счет входа (выхода) соответствующих ионов. Первоначально подобная эквивалентная схема была предложена для описания пористых электродов. Олбери и соавт. выделяют в пленке две фазы: полимер и поры. Импеданс, обусловленный пленкой, представляется с помощью конечной линии передачи, которая имеет два сопротивления R_1 и R_2 и одну емкость (см. рис. 1,а); причем R_1 — это сопротивление, которое отвечает движению электронов в полимере, а R_2 — сопротивление переноса ионов в порах. Результаты подобного представления показывают, что если $R_1 \ll R_2$, т.е. электронная проводимость много больше ионной проводимости, то заряд «стекает» по более проводящему полимеру к поверхности электролита. Реакция обмена начинается у границы с раствором и распространяется внутрь через пленку (пористое покрытие) к электроду.

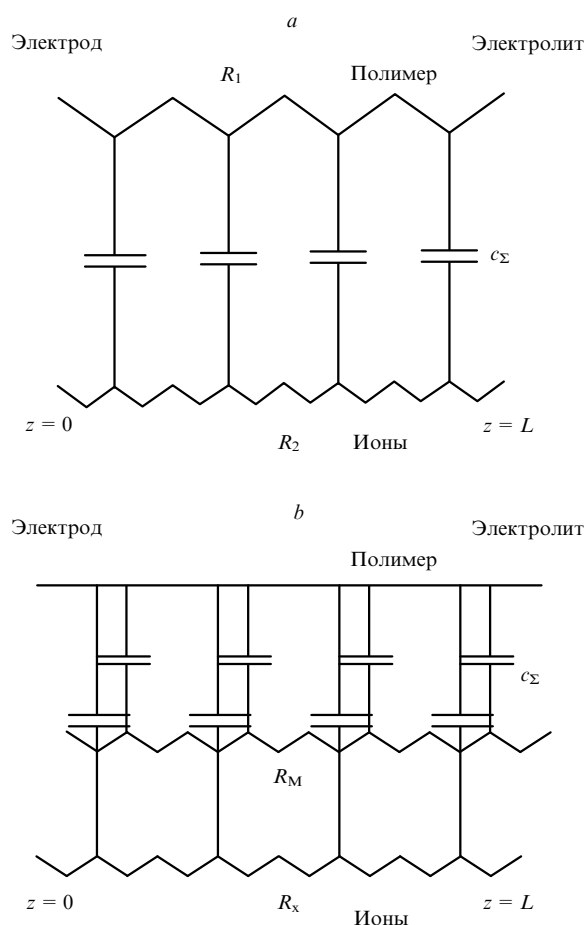


Рис. 1. Линии передачи: а — для двух частиц (электрон и ион); б — для трех частиц (электрон, катион M^+ и анион X^-).²²

В противоположном случае, если $R_1 \gg R_2$, т.е. ионная проводимость много больше электронной, заряд стекает вдоль более проводящих пор, и окисление начинается от поверхности электрод–полимер, распространяясь постепенно внутрь полимерного покрытия. Теория Олбери позволяет определить соотношение объемов пор и полимерной фазы, значение коэффициента диффузии и толщину покрытия. С качественной точки зрения модель бесконечных или (в упрощенной форме) конечных линий передачи удовлетворяет случаю пленок проводящих полимеров независимо от того, являются ли они пористыми структурами или нет. Однако это соответствие свидетельствует лишь об адекватности представления пленок подобной эквивалентной электрической схемой. Физическое содержание модели еще не установлено полностью, в частности в тех случаях, когда элементы схемы оказываются частотно-зависимыми (см. ниже). Часто ради простоты представления линии передачи в эквивалентных схемах, изображенных на рис 1,а, заменяют одним элементом, называемым импедансом Варбурга (Z_W) или диффузионным импедансом (Z_d).

Кроме переноса заряда, происходящего в объеме пленки и отражаемого указанными линиями передачи, на спектр ФИ модифицированных электродов оказывают влияние процессы инжекции заряда, протекающие на границах раздела проводящая подложка – пленка и пленка – раствор. Это влияние обычно учитывают введением в соответствующую эквивалентную схему так называемой RC-цепочки, т.е. элемента, образованного параллельно соединенными резистором R_{ct} и конденсатором C_{dl} . При этом резистор отвечает за затрудненную инжекцию носителей заряда через ту или иную границу раздела, а конденсатор отражает необходимость заряжения двойных электрических слоев для протекания такой инжекции. В эквивалентные схемы часто включают также резистор R_s , отвечающий за сопротивление участка раствора омывающего электролита от пленки до кончика электролитического ключа. Поэтому простейшая эквивалентная схема однородной электроактивной пленки, учитывающая влияние одной из границ раздела и переноса заряда в объеме пленки, выглядит так, как показано на рис. 2,а.

На рис. 2,а приведен также идеальный спектр такой схемы в комплексных координатах ($-Z_{Im}-Z_{Re}$), обычно называемых координатами Найквиста. Если существует большое различие времен релаксации различных стадий переноса заряда, то полная диаграмма импеданса выявляет различные частотные области, соответствующие каждому из включенных электродных процессов. В пределе высоких частот следует ожидать сопротивление раствора электролита, равное R_s . В области несколько меньших частот импеданс обусловлен процессом на поверхности электрод–пленка и(или) на поверхности пленка – электролит, так что в спектре наблюдается полуокружность (иногда две), временная константа τ (время релаксации или «характерное время») которой определяется произведением сопротивления переносу заряда и емкости двойного слоя

$$\tau = R_{ct}C_{dl}.$$

Эти два параметра могут быть получены из диаметра D и частоты ω_{max} максимума полуокружности (см. рис. 2,а):³⁷

$$D = R_{ct};$$

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega_{max} R_{ct}}.$$

В области более низких частот основной вклад в частотную характеристику импеданса дает диффузия. При этом можно выделить две области: линейную область с фазовым

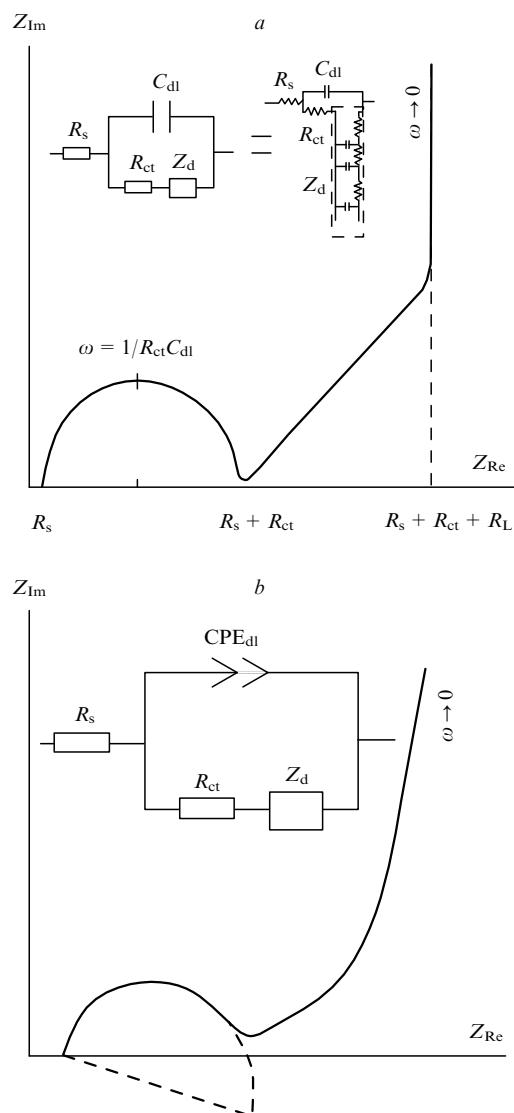


Рис. 2. Простейшие эквивалентные схемы для интерпретации импеданса модифицированных электродов: обычная схема Рэндлса (а) и модифицированная схема (b), отвечающие лимитирующему влиянию инъекции заряда в пленку, и соответствующие им спектры импеданса в комплексных координатах (отрицательная мнимая часть импеданса — iZ_{Im} против действительной Z_{Re}).

углом $\pi/4$, отвечающую полубесконечной диффузии и интерпретируемую как импеданс Варбурга Z_d , и вторую линейную область при еще меньших частотах с фазовым углом $\pi/2$. Считая, что диффузия ионов в растворе протекает гораздо быстрее, чем в пленке (т.е. в твердом веществе), разумно предположить, что массоперенос определяется диффузией носителей тока в пленке. Область очень низких частот с фазовым углом $\pi/2$ можно считать чисто емкостным откликом системы. В этом интервале с уменьшением частоты процесс диффузии постепенно ограничивается накоплением заряда в пленке, что приводит к ограничивающей емкости C_{lf} . Ее величина может быть рассчитана по соотношению³⁷

$$C_{\text{lf}} = \frac{L^2}{3D_{\text{eff}}R_L},$$

где L — толщина пленки, D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии в пленке, R_L — ограничивающее сопротивление, отсекаемое на действительной оси импеданса.

Следует отметить, что спектры импеданса, получаемые на практике, часто не отвечают указанной простейшей модели;^{39–43} на них иногда наблюдается наклоненная полуокружность, центр которой лежит ниже действительной оси (см. рис. 2, b). Кроме того, даже в области очень низких частот не наблюдается чисто емкостного поведения, предполагаемого рассмотренной моделью. Во многих используемых на практике моделях такое отклонение от идеального поведения учитывают заменой емкости на так называемый элемент постоянной фазы (CPE),³⁷ импеданс которого определяется выражением

$$Z(\omega) = \frac{1}{T(i\omega)^\varphi},$$

где T — постоянная с размерностью $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{с}^\varphi$, а показатель степени φ ($|\varphi| \leq 1$) определяет фазовый сдвиг, равный $(\pi/2)\varphi$. Чем меньше φ (для $0 < \varphi < 1$), тем сильнее смещена полуокружность. В случае $\varphi = 1$ CPE отвечает конденсатору с емкостью T . При $\varphi = -1$ CPE соответствует индуктивности, при $\varphi = 0$ — сопротивлению, а при $\varphi = 1/2$ — импедансу Варбурга Z_W (см. далее).

Введение CPE при описании экспериментальных данных представляет собой чисто формальную процедуру, так как физический смысл этого элемента за исключением указанных частных случаев пока не выяснен; его введение служит скорее для упрощения расчетов, чем для понимания действительной природы протекающих в пленке процессов. Тем не менее использование CPE в эквивалентных схемах стало традиционным для многих авторов,^{41–43} в частности, при описании феномена частотно-зависимой емкости пленок полимеров. Причины подобной зависимости (дисперсии емкости с частотой) неоднократно обсуждались в литературе на основании представлений о структурно-химической неоднородности пленок, выраженной шероховатости границ раздела и возможных эффектов связывания — наличия ловушек для подвижных носителей заряда, которыми могут служить те или иные фрагменты пленки. При описании частотно-зависимой емкости $C(\omega)$ в этих случаях, как правило, используют полуэмпирическое соотношение вида

$$C(\omega) = \frac{C_0}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}. \quad (1)$$

Здесь C_0 — некая постоянная емкость; τ — характерное время процесса, ответственного за наблюдаемую частотную дисперсию емкости; α — эмпирически устанавливаемый показатель степени. Следует отметить, что в качестве обоснования применения выражения (1) обычно ссылаются на теорию де Леви для пористых электродов.⁴⁴ В этой теории и ее дальнейших разработках для емкости $C(\omega)$ действительно справедливо соотношение типа (1). В качестве экспериментальных критериев, оправдывающих использование пористой модели пленок, следует указать на специфическое для таких систем влияние толщины пленки и концентрации омывающего электролита. Как показано в большом числе работ, при изменении толщины пленки, как правило, изменяется и ее морфология. Степень пористости пленки обычно возрастает с ростом ее толщины, что отражается в величинах определяемых параметров. Доля ионного переноса также меняется, а именно возрастает при переходе к большей степени пористости пленки. Поэтому в таких пленках можно ожидать увеличения эффективного коэффициента диффузии носителей тока с увеличением концентрации омывающего электролита. Практическое применение модели линий передач

удобно тем, что она позволяет выделить на спектре импеданса характерные участки (высокочастотные полуокружности, участки диффузионного (варбургского) импеданса и низкочастотной емкости), отвечающие за различные этапы переноса заряда в пленках, и, таким образом, сделать качественные заключения о механизме этого процесса. В то же время для количественной интерпретации экспериментальных данных возможности описанной выше модели недостаточны, поскольку такая задача требует привлечения соответствующих теоретических результатов.

Прежде чем переходить к краткому обсуждению таких результатов в случае однородной пленки модифицирующего полимера, следует указать на обстоятельство, не оговаривавшееся в ходе предыдущего изложения. Это выбор способа соединения различных элементов эквивалентной схемы друг с другом. В самом деле, в соответствии с моделью Олбери, существует по меньшей мере две линии передачи, отвечающие переносу в пленке электронов и противоионов. Очевидно, что в случае границы раздела подложка–пленка RC -элемент, соответствующий инжекции электронов в пленку (или обратно), должен соединяться с линией передачи электронов. Что же касается линии передачи противоионов, то она на этой границе должна соединяться с подложкой через некий конденсатор, поскольку зарядение границы раздела в большей или меньшей степени будет определяться входом или выходом этих ионов в прилегающий к подложке двойной электрический слой (см. ⁴⁵ и рис. 3). Аналогичное соединение должно соответствовать границе раздела пленка–раствор (или полимер–пора в случае пористой структуры пленки) с той разницей, что его RC -элемент соединен с линией противоионов и помещен перед резистором R_s . В отсутствие переноса электронов на этой границе раздела линия передачи электронов должна завершаться неким конденсатором (см. рис. 3) либо вторым RC -элементом при наличии акцепторов электронов в растворе.

Таким образом, проведенная детализация эквивалентной схемы модифицированного электрода приводит к заключению о необходимости введения как минимум трех параметров (двух емкостей и сопротивления) для каждой границы раздела, чтобы адекватным образом описать ее зарядение. В действительности же оказывается, что к указанным трем параметрам следует добавить четвертый, как это было показано Воротынцевым с соавт. в работах ^{16, 17} и дополнительно пояснено ниже. Поэтому применение соответствующих теоретических результатов к обработке экспериментальных данных в общем случае может стать проблематичным. Даже если удастся установить тот или иной набор таких параметров, результаты обработки данных опыта будут оставаться сомнительными. Причина таких сомнений — отсутствие

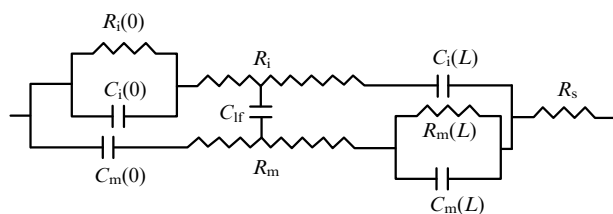


Рис. 3. Эквивалентная схема, представляющая электрическую модель полимерной пленки с двумя носителями заряда.

R_k — сопротивление объема пленки по k -му носителю тока, $R_k(z)$ и $C_k(z)$ — сопротивление и емкость границ пленки с координатой z ($z = 0$ для границы металл–пленка и $z = L$ для границы пленка–раствор); $k = i$ для электронов и $k = m$ для противоионов; C_{if} — низкочастотная емкость пленки; R_s — сопротивление омывающего электролита.

вплоть до настоящего времени корректной теории, позволяющей трактовать наблюдаемые на опыте изменения с потенциалом и другими варьируемыми экспериментальными переменными даже таких относительно простых параметров, как сопротивление переносу заряда R_{ct} и емкость границ раздела C_{dl} . Чтобы не быть голословными, укажем, что обнаруживаемые на опыте значения C_{dl} (обычно несколько $\text{мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, см. далее) никак не комментируются; в лучшем случае отмечается малость этих значений по сравнению с емкостями двойного слоя в растворах электролитов. Несколько иначе обстоит дело с трактовкой получаемых значений сопротивления R_{ct} . При их интерпретации часто используется уравнение Батлера–Фольмера, чтобы записать выражения для скоростей инжекции носителей тока в пленку.¹² Между тем это уравнение не учитывает влияние двойного электрического слоя на скорость гетерогенных процессов переноса заряда (так называемую поправку Фрумкина). Поэтому применение уравнения Батлера–Фольмера к проводящим полимерам по меньшей мере дискуссионно. В работах Воротынцева^{16, 17} и Ланга, Инзельта⁴⁶ используются выражения токов инжекции, линеаризованные по малым отклонениям концентраций и скачков потенциала. Подобное представление этих токов абсолютно корректно в условиях применения малоамплитудных методов (в частности, ФИ), однако не позволяет обсуждать форму зависимости R_{ct} от потенциала электрода при наличии такого рода данных. Кажется очевидным, что только согласие изменений измеряемых параметров спектров импеданса как функции потенциала электрода с некими теоретическими представлениями может подтвердить правильность трактовки данных. Наличие такого согласия тем более необходимо, когда задача обработки данных по импедансу оказывается многопараметричной, как это часто бывает в случае модифицированных электродов (см. далее).

Из сказанного следует, что одной из задач изучения переноса заряда в обсуждаемых системах является разработка теоретических представлений, в рамках которых можно было бы минимизировать число феноменологических параметров описания.

III. Модель однородной пленки

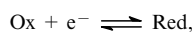
Корректная постановка задачи об импедансе модифицированного электрода и ее решение для однородных пленок проводящих полимеров были осуществлены Воротынцевым в работе¹⁶ и позднее обобщены¹⁷ на случай присутствия в омывающем электролите окислительно-восстановительной пары, обеспечивающей возможность стока электронов с поверхности пленки. Важность этих результатов не ограничивается случаем однородных проводящих пленок, разделяющих подложку и раствор (в работах^{16, 17} еще и две металлические подложки либо два раствора). По нашему мнению, в той или другой форме они должны быть приняты во внимание при использовании пористых моделей таких пленок. Однако общий характер анализа в этих работах до сих пор препятствует использованию полученных в них результатов. В связи с этим нам кажется целесообразным в данном обзоре отметить ряд важных моментов анализа в работе¹⁶, ограничившись случаем модифицированного электрода. В отличие от безмодельного подхода авторов указанной работы, здесь будет использоваться модельный, чтобы указать на возможность получения аналитических выражений для ряда параметров, фигурирующих в статьях^{16, 17}.

В случае гомогенной электроактивной пленки, содержащей только два сорта носителей тока, плотности потоков электронов j_{im} и противоионов j_m определяются уравнениями:¹¹

$$j_{\text{im}} = -D_{\text{im}} \left\{ \frac{\partial C_{\text{R}}}{\partial z} - C_{\text{R}}(1 - \theta_{\text{R}}) \left[\frac{\partial \Phi}{\partial z} - \alpha_0 \frac{\partial \theta_{\text{R}}}{\partial z} \right] \right\},$$

$$j_{\text{m}} = -D_{\text{m}} \left\{ \frac{\partial C_{\text{m}}}{\partial z} + z_{\text{m}} C_{\text{m}} \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right\}, \quad (2)$$

где D_{im} и D_{m} — коэффициенты диффузии электронов и противоионов соответственно; C_{R} — концентрация восстановленных фрагментов (мест); z — расстояние от границы раздела подложка — пленка; $\theta_{\text{R}} = C_{\text{R}}/C$ — степень заполнения восстановленной формой фрагментов пленки, участвующих в переносе электронов по реакции



$C = C_{\text{R}} + C_{\text{Ox}} \neq f(z)$ — суммарная концентрация таких фрагментов; C_{Ox} — концентрация окисленных фрагментов (мест); α_0 — безразмерная (в единицах RT) аттракционная постоянная, определяющаяся энергиями взаимодействия фрагментов пленки с их ближайшим окружением; C_{m} и $z_{\text{m}} = \pm 1$ — концентрация противоионов в пленке и зарядность этих подвижных носителей заряда; $\Phi(z) = F\varphi(z)/RT$ — безразмерный электрический потенциал (относительно толщи примыкающего электролита), а $\varphi(z)$ — его размерное значение (см. также статью¹⁹ и ссылки в ней). Условия сохранения носителей тока в пленке (электронов, локализованных на восстановленных фрагментах, и противоионов) даются уравнениями

$$\frac{\partial C_{\text{R}}}{\partial t} + \frac{\partial j_{\text{im}}}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial C_{\text{m}}}{\partial t} + \frac{\partial j_{\text{m}}}{\partial z} = 0, \quad (3)$$

которые соответствуют отсутствию химических реакций (например, связывания противоионов фрагментами пленки) в объеме рассматриваемой пленки. Результирующая плотность тока $I(z, t)$, обусловленная потоками электронов j_{im} и противоионов j_{m} , равна, очевидно,

$$I(z, t) = F(z_{\text{m}} j_{\text{m}} - j_{\text{im}}). \quad (4)$$

Уравнения (2)–(4) дополняются уравнением Пуассона

$$\frac{\partial^2 \Phi(z)}{\partial z^2} = -\frac{4\pi F^2}{\varepsilon_{\text{f}} RT} \{ z_{\text{m}} C_{\text{m}}(z) + (z_0 - 1) C_{\text{R}}(z) + z_0 C_{\text{Ox}}(z) \}, \quad (5)$$

где z_0 — заряд окисленной формы, ε_{f} — диэлектрическая проницаемость пленки. Аналогичное уравнение Пуассона

$$\frac{\partial^2 \Phi(z)}{\partial z^2} = -\frac{4\pi F^2 C_{\text{s}}}{\varepsilon_{\text{s}} RT} \{ \exp[-\Phi(z)] - \exp[\Phi(z)] \} \quad (6)$$

должно записываться и для омывающего электролита, т.е. для расстояний $z > L$, где L — толщина пленки, C_{s} — объемная концентрация раствора симметричного (1–1-зарядного) электролита, ε_{s} — его диэлектрическая проницаемость. При написании уравнения (6) также предполагается, что протекающий в ходе измерений ток не вызывает градиентов концентраций в объеме электролита.

Габриэли с соавт.,¹² Деслу с соавт.,⁴⁷ а затем Матиас и Хаас¹¹ решали уравнения (2)–(5), пренебрегая по сути дела наличием двойных электрических слоев на границах раздела пленки. Ланг и Инзельт⁴⁶ нашли приближенное решение задачи, учитывая отклонения от электронейтральности. В отличие от этих работ процедура вывода выражений для импеданса, использовавшаяся в работах^{16, 17}, представляется абсолютно корректной. В частности, предполагалось, что в

пределах диффузных частей двойных электрических слоев пленки сохраняется равновесный характер распределений потенциала и концентраций носителей тока даже в условиях относительно высоких частот изменения налагаемого на электрод потенциала. Действительно, релаксация таких распределений должна протекать практически мгновенно, поскольку параметр Фурье, $(1/\kappa_{\text{f}})^2/D_{\text{eff}}$, этих слоев чрезвычайно мал ($1/\kappa_{\text{f}}$ — толщина диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) пленки на левой или правой ее границе, D_{eff} — эффективный коэффициент диффузии носителей заряда в пленке). Поэтому изменения концентраций и потенциала в них должны протекать в квазистационарных условиях. Для таких условий, как было впервые показано Графовым и Черненко,^{48, 49} распределения потенциала и концентраций в пределах диффузных слоев должны действительно иметь равновесный характер. Это обстоятельство позволило авторам работ^{16, 17} применить термодинамическую теорию границ раздела фаз (в частности, адсорбционное уравнение Гиббса) для описания заряжения ДЭС пленок электроактивных полимеров. Ряд важных деталей такого анализа подробнее рассмотрен ниже. Вместе с тем будет показана принципиальная возможность уменьшения числа параметров описания, проведенного в указанных работах.

Начать удобно с определений скоростей инжекции носителей тока в пленку. Введем ряд упрощающих допущений, а именно предположим, что лимитирующей стадией инжекции противоионов в пленку является их частичная десольватация, протекающая на физической границе раздела пленка — раствор. Данное предположение позволяет записать для скорости инжекции этих ионов $J_{\text{m}}(L, t)$ уравнение

$$J_{\text{m}}(L, t) = z_{\text{m}} F \{ \sigma_{\text{m}} C_{\text{m}}(L, t) - \rho_{\text{m}} C_{\text{m}}^{\text{s}}(L, t) \}, \quad (7)$$

где $C_{\text{m}}(L, t)$ — концентрация противоионов на поверхности пленки со стороны примыкающего раствора, $C_{\text{m}}^{\text{s}}(L, t)$ — концентрация тех же ионов на поверхности со стороны пленки, σ_{m} и ρ_{m} — константы скорости инжекции. Поскольку эта стадия полагается лимитирующей при входе (выходе) ионов в пленку, то концентрации $C_{\text{m}}(L, t)$ и $C_{\text{m}}^{\text{s}}(L, t)$ должны быть связаны равновесными соотношениями с концентрацией C_0 инжектируемых ионов в конце диффузного слоя раствора и аналогичной концентрацией $C_{\text{m}}(L, t)$ в конце диффузного слоя пленки на той же ее стороне соответственно. Учитывая эти связи, можно переписать уравнение (7) в виде

$$J_{\text{m}}(L, t) = z_{\text{m}} F \left\{ \sigma_{\text{m}} C_0 \exp \left[\frac{-z_{\text{m}} F (\varphi_{\text{f}}(L, t) - \varphi_{\text{s}}(t))}{RT} \right] - \right.$$

$$\left. - \rho_{\text{m}} C_{\text{m}}(L, t) \exp \left[\frac{z_{\text{m}} F (\varphi(L, t) - \varphi_{\text{s}}(L, t))}{RT} \right] \right\}, \quad (8)$$

где потенциалы $\varphi_{\text{s}}(L, t)$ и $\varphi_{\text{s}}(t)$ соответствуют физической границе пленки со стороны примыкающего раствора и концу диффузного слоя того же раствора соответственно. Потенциал $\varphi_{\text{f}}(L, t)$ эквивалентен потенциалу ψ_0 теории двойного слоя и соответствует максимальному приближению противоионов со стороны пленки к ее границе с раствором. Так, разность $[\varphi_{\text{s}}(L, t) - \varphi_{\text{f}}(L, t)]$ отражает присутствие плотного слоя Гельмгольца на рассматриваемой границе раздела (рис. 4). Однако шероховатость поверхности пленки, существующая в реальных объектах, означает отсутствие единой плоскости Гельмгольца — максимального приближения ионов к поверхности раздела. Это позволяет усреднить локализацию таких максимально приближенных ионов вдоль воображаемой поверхности раздела, полагая, что потенциалы $\varphi_{\text{s}}(L, t)$ и $\varphi_{\text{f}}(L, t)$ совпадают друг с другом. Иными словами, для этой границы раздела кажется целесо-

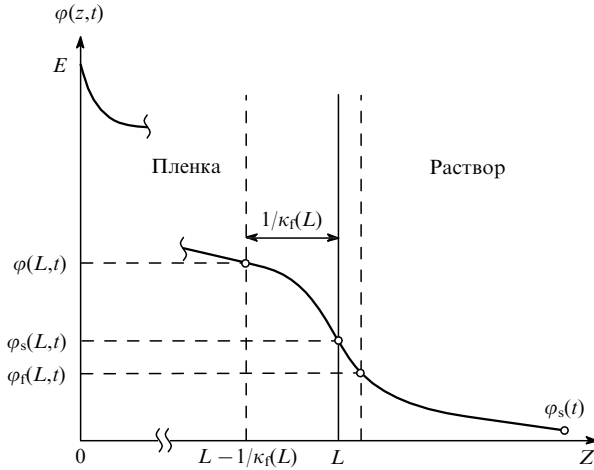


Рис. 4. Схематическое изображение распределения потенциала $\varphi(z,t)$ вблизи границы раздела пленка – раствор. $1/\kappa_f(L)$ — толщина диффузного слоя пленки, примыкающего к раствору; прочие обозначения см. в тексте.

образным использовать модель Гуи (без плотного слоя). Это приводит к следующему упрощению уравнения (8):

$$J_m(L,t) = z_m F \exp \left[\frac{-z_m F(\varphi_s(L,t) - \varphi_s(t))}{RT} \right] \left\{ \sigma_m C_0 - \rho_m C_m(L,t) \exp \left[\frac{z_m F(\varphi(L,t) - \varphi_s(t))}{RT} \right] \right\}. \quad (9)$$

Аналогичным образом может быть получено уравнение для скорости инжекции электронов. Так, полагая, что перенос электрона в первый слой полимерной решетки, примыкающий к подложке, является лимитирующей стадией, для скорости инжекции можно записать уравнение

$$J_{im}(0,t) = -F \{ \sigma_e [1 - \theta_R^f(0,t)] - \rho_e \theta_R^f(0,t) \}, \quad (10)$$

где $\theta_R^f(0,t)$ — степень заполнения первого слоя решетки восстановленными фрагментами. Здесь предполагается возможность переноса электрона в слое только от фрагментов в окисленной форме на фрагменты в восстановленной форме. Это обстоятельство учитывается в уравнении (10) с помощью факторов $[1 - \theta_R^f(0,t)]$ и $\theta_R^f(0,t)$ соответственно. Как и для границы раздела пленка – раствор, для обсуждаемой границы электрические потенциалы подложки $E(t)$ и первого слоя пленки $\varphi_s(0,t)$ можно было бы считать равными, т.е. использовать модель Гуи ($\varphi_s(0,t) = E(t)$) и для этой границы раздела. Однако эквипотенциальность поверхности подложки, возникающая из-за высокой проводимости последней, говорит о том, что для этой границы раздела целесообразнее использовать модель Штерна ($\varphi_s(0,t) \neq E(t)$). Принимая это во внимание и учитывая равновесную форму связи θ_R^f со степенью заполнения $\theta_R(0,t)$ на границе примыкающего к подложке диффузного слоя с электронейтральной частью пленки (при $z \approx 1/\kappa_f(0)$), получаем

$$\frac{\theta_R^f(0,t)}{1 - \theta_R^f(0,t)} \approx \exp \left\{ \frac{F[\varphi_s(0,t) - \varphi(0,t)]}{RT} + \alpha_0 [\theta_R(0,t) - \theta_R^f(0,t)] \right\} \frac{\theta_R(0,t)}{1 - \theta_R(0,t)}. \quad (11)$$

Следует отметить, что соотношение (11), в частности, следует из первого уравнения системы (2) при $j_{im} = 0$. Под-

становка степени заполнения $\theta_R^f(0,t)$ из соотношения (11) в уравнение (10) дает

$$J_{im}(0,t) = -F \exp \left\{ \frac{\alpha F[\varphi_s(0,t) - E(t)]}{RT} - \alpha \alpha_0 \theta_R^f(0,t) \right\} \cdot \left\{ \sigma_e^0 - \rho_e^0 \exp \left[\frac{F\{E(0,t) - \varphi(0,t)\}}{RT} + \alpha_0 \theta_R(0,t) \right] \frac{\theta_R(0,t)}{1 - \theta_R(0,t)} \right\} \cdot \left\{ 1 + k_e \exp \left[\frac{F\{\varphi_s(0,t) - \varphi(0,t)\}}{RT} + \alpha_0 \{\theta_R(0,t) - \theta_R^f(0,t)\} \right] \frac{\theta_R(0,t)}{1 - \theta_R(0,t)} \right\}^{-1}. \quad (12)$$

Здесь $\varphi(0,t)$ (как и выше) — потенциал в конце диффузного слоя, примыкающего к подложке; α — коэффициент переноса стадии инжекции электронов в пленку; константы σ_e^0 и ρ_e^0 являются предэкспонентами констант скоростей σ_e и ρ_e соответственно и определяются соотношениями

$$\sigma_e^0 = \sigma_e \exp \left\{ \frac{-\alpha F[\varphi_s(0,t) - E(t)]}{RT} + \alpha \alpha_0 \theta_R^f(0,t) \right\},$$

$$\rho_e^0 = \rho_e \exp \left\{ \frac{\beta F[\varphi_s(0,t) - E(t)]}{RT} - \beta \alpha_0 \theta_R^f(0,t) \right\},$$

сумма коэффициентов переноса $\alpha + \beta = 1$.

В условиях применения малоамплитудных методов уравнения (9) и (12) могут быть линеаризованы по малым отклонениям концентраций $z_m \delta C_m = \delta C_R$ и потенциала, что дает следующие выражения потоков $J_m(L,t)$ и $J_{im}(0,t)$:

$$J_m(L,t) = -\frac{I_m^0}{C_m^0} \delta C_m(L,t) - z_m F I_m^0 \frac{\delta[\varphi(L,t) - \varphi_s(t)]}{RT}, \quad (13)$$

$$J_{im}(0,t) = \frac{A_0 z_m I_{im}^0}{C_R^0 (1 - \theta_R^0)} \delta C_m(0,t) + F I_{im}^0 \frac{\delta[E(0,t) - \varphi(0,t)]}{RT},$$

где $A_0 = 1 + \alpha_0 \theta_R^0 (1 - \theta_R^0)$, $\theta_R^0 = C_R^0 / C$ — равновесная степень заполнения, символ δ перед соответствующей переменной указывает на ее отклонение от равновесного значения. Плотности токов обмена I_m^0 и I_{im}^0 в уравнении (13) определяются соотношениями

$$I_m^0 = z_m F \sigma_m C_0 \exp \left\{ \frac{-z_m F[\varphi_s(L) - \varphi_s]}{RT} \right\} = z_m F \rho_m C_m^0 \exp \left\{ \frac{z_m F[\varphi(L) - \varphi_s(L)]}{RT} \right\}, \quad (14)$$

$$I_{im}^0 = -F \sigma_e^0 \exp \left[\frac{\alpha F\{\varphi_s(0) - E\}}{RT} - \alpha \alpha_0 \theta_R^0 \right] \cdot \left\{ 1 + \exp \left[\frac{F\{\varphi_s(0) - \varphi(0)\}}{RT} + \alpha_0 (\theta_R^0 - \theta_R^f) \right] \frac{\theta_R^0}{1 - \theta_R^0} \right\}^{-1} =$$

$$= -F \rho_e^0 \exp \left[\frac{F\{\alpha \varphi_s(0) + \beta E - \varphi(0)\}}{RT} + \alpha_0 \theta_R^0 - \alpha \alpha_0 \theta_R^f \right] \cdot \frac{\theta_R^0}{1 - \theta_R^0} \left\{ 1 + \exp \left[\frac{F\{\varphi_s(0) - \varphi(0)\}}{RT} + \alpha_0 (\theta_R^0 - \theta_R^f) \right] \frac{\theta_R^0}{1 - \theta_R^0} \right\}^{-1}, \quad (15)$$

где верхний индекс 0 соответствует равновесным значениям переменных, на что указывает также отсутствие символа δ ; кроме того, для равновесного состояния системы, предполагаемого при написании соотношений (14) и (15), $\varphi(0) = \varphi(L)$ и $\varphi_s = 0$.

Хотя полученные соотношения по своему содержанию являются феноменологическими (в том смысле, что они содержат константы скорости σ_e^0 и ρ_e^0 , определяемые только на основании измерений), вытекающие из уравнений (14) и (15) зависимости токов обмена от потенциала электрода E и концентрации C_0 могут быть проверены экспериментально. Сравнение такого рода теоретических зависимостей с результатами экспериментов может дать ответ на вопрос, насколько правильно модельные представления, применявшиеся при обработке соответствующих данных. Для иллюстрации полезно проанализировать простейшую ситуацию: незначительность эффектов короткодействия ($\alpha \approx 0$) и применимость модели Гуи к границе раздела подложка – пленка. В этом случае $\varphi_s(0) = E$, и из двух альтернативных определений тока обмена инжекции электронов (15) следует выражение

$$\frac{\theta_R^0}{1 - \theta_R^0} = \frac{\sigma_e^0}{\rho_e^0} \exp \left\{ \frac{F[\varphi(0) - E]}{RT} \right\}, \quad (16)$$

где $\sigma_e^0/\rho_e^0 = k_e$ имеет, очевидно, смысл коэффициента распределения электронов между рассматриваемой пленкой и подложкой. Уравнение (16), как это и должно быть, следует из первого уравнения системы (2) при j_{im} и α_0 , равных нулю. Подстановка соотношения (16) в уравнение (15) приводит к заключению о независимости тока обмена I_{im}^0 от потенциала электрода в обсуждаемой модели границы раздела пленка – подложка:

$$I_{im}^0 = -F\sigma_e^0 \text{ при } \varphi_s(0) = E \text{ и } \alpha_0 \approx 0.$$

Можно убедиться также в том, что ток обмена I_{im}^0 окажется функцией потенциала E в случае справедливости той же границы раздела модели Штерна. Вид такой зависимости будет обсуждаться в отдельном сообщении. По-видимому, не требует особых пояснений и то обстоятельство, что в рамках принятого модельного подхода возможен вывод соотношений для остальных параметров импеданса модифицированного электрода, а именно: для емкости границ раздела пленки, чисел переноса в диффузных слоях и факторов асимметрии. Мы ограничимся лишь указанием на такую возможность.

При описании импеданса систем, рассматривавшихся в работах ^{16,17}, важное значение имел выбор в качестве удобных для анализа переменных величин зарядов

$$\delta q_s(k) = Fz_s \int_{1/k_f(k)} \delta c_s dz$$

в диффузных слоях пленки ($1/k_f(k)$ — толщина диффузного слоя на k -ой границе раздела ($k = 0, L$), $s = m, R$ — индекс рассматриваемых носителей заряда). Локальное изменение концентрации носителей тока s -го сорта $\delta c_s(z)$, обусловленное наложением на систему переменного напряжения δE , соответствовало проведенному в работах ^{16,17} разбиению полной концентрации этого сорта частиц C_s на две составляющие: $C_s = \delta n_s + \delta c_s$. Первая из этих составляющих отвечает концентрации, удовлетворяющей локальной электронейтральности: $z_m \delta n_m(z) = \delta n_R(z)$, а вторая — отклонению концентрации данных частиц от «электронейтральной» δn_s . Очевидно, вторая составляющая отлична от нуля только в пределах областей объемного заряда — диффузных слоев пленки вблизи ее границ раздела с подложкой и раствором электролита. Как показано в работах ^{16,17}, если величины зарядов $\delta q_s(k)$ в диффузных слоях известны как функции

приращений концентрации $\delta n_R(k, t) = z_m \delta n_m(k, t)$ и скачка потенциала в k -ом диффузном слое $\delta \Delta \varphi(k)$, то решение уравнений (2)–(6) может быть проведено корректно. Это позволяет в конечном счете найти выражение для импеданса рассматриваемой системы. Не обсуждая здесь деталей такого решения, укажем, что задача определения $\delta q_s(k)$ была решена в этих работах благодаря применению к границам раздела пленки уравнения Гиббса

$$d\sigma(k) = q(k)d\delta \Delta \varphi(k) + \sum_{s=R}^{s=m} \Gamma_s(k)d\mu_s(k),$$

суммирование в котором проводилось по двум компонентам (электронам, локализованным на восстановленных фрагментах пленки, и противоионам) без учета возможного вклада внедряющихся в пленку молекул растворителя. Так как приращения химических потенциалов $d\mu_s(k)$ взаимосвязаны в силу условия электронейтральности

$$\delta n_R(k) = z_m \delta n_m(k),$$

то натяжение $\sigma(k)$ (k -ой границы) оказывается функцией только двух переменных ($\delta \Delta \varphi(k)$ и $\delta n_R(k)$). Это позволило авторам работ ^{16,17} использовать условие независимости величины производной $\partial^2 \sigma(k)/\partial(\delta \Delta \varphi(k))\partial(\delta n_R(k))$ от порядка дифференцирования по переменным $\delta \Delta \varphi(k)$ и $\delta n_R(k)$ и получить связи зарядов $\delta q_s(k)$ с приращением суммарного заряда $\delta q(k) = \delta q_m(k) + \delta q_R(k)$ и $\delta n_R(k)$ в виде следующих соотношений:

$$\delta q_m(k) = \eta_m(k)\delta q(k) - C_f^{(k)} \left[\frac{d\mu_m(k)}{z_m F} - \frac{(-1)^{z_m} d\mu_R(k)}{F} \right],$$

$$\delta q_R(k) = \eta_R(k)\delta q(k) - C_f^{(k)} \left[\frac{d\mu_m(k)}{z_m F} - \frac{(-1)^{z_m} d\mu_R(k)}{F} \right].$$

Определение таких связей требует введения чисел переноса в диффузных слоях ($\eta_m(k)$, $\eta_R(k)$) по соответствующим носителям тока и фактора асимметрии $C_f^{(k)}$, различных в общем случае для разных границ раздела пленки. Введение чисел $\eta_m(k)$, $\eta_R(k)$ обусловлено необходимостью учета вклада емкостей $C_i(k)$, $C_m(k)$ (см. схему на рис. 3) в результирующую емкость k -ой границы раздела $C(k)$, в то время как фактор $C_f^{(k)}$ отражает влияние концентраций обоих носителей тока (при $z = 1/\kappa_f(0)$, $L - 1/\kappa_f(L)$) на зарядение этой границы раздела. Поскольку числа переноса в диффузных слоях по электронам и противоионам в сумме дают единицу ^{16,17} ($\eta_R(k) + \eta_m(k) = 1$), результирующее число феноменологических параметров описания каждой границы раздела действительно оказывается равным четырем (с учетом емкости границы раздела и тока обмена той или другой стадии инжекции). Это означает, что итоговое выражение для импеданса модифицированного электрода

$$Z(\omega) = R_f + R_s + Z(0, \omega) + Z(L, \omega) + \\ + Z_f(t_m, D_{eff}, A_0, \eta_m(k), C_f^{(k)}, C(k), I_{im}^0, I_m^0, \omega), \quad (17)$$

помимо параметров транспорта в объеме пленки — t_m , D_{eff} , A_0 (где t_m — число переноса противоионов в объемной части пленки) — должно содержать в общем случае еще 8 параметров, характеризующих зарядение и инжекцию на ее границах раздела.

Следует указать на важную особенность импеданса $Z(\omega)$. В общем случае он не является аддитивной суммой сопротивления раствора R_s , мгновенного сопротивления объема пленки $R_f = RTL/\alpha F^2 D_{eff}$, импеданса обеих границ раздела:

$$Z(0, \omega) = \left[\frac{F I_{im}^0}{RT} + i\omega C(0) \right]^{-1}$$

и

$$Z(L, \omega) = \left[\frac{F|z_m I_m^0|}{RT} + i\omega C(L) \right]^{-1},$$

а также диффузионного импеданса объема пленки. Составляющая импеданса Z_f выражения (17) содержит перекрестные эффекты, отражающие как прямое влияние возникающих в объеме градиентов концентрации носителей тока на заряджение диффузных слоев, так и обратное влияние их заряджения на транспорт в объеме пленки. Обязательность наличия таких эффектов очевидна уже на основании соотношений (13), согласно которым скорость инжекции в пленку носителей заряда определяется не только скачком потенциала на k -ой границе раздела, но также и сдвигами концентраций $\delta C_m(k, t) = \delta n_m(k, t)$ на краях электронейтрального объема пленки, примаикающих к диффузным слоям. Только для частот, соответствующих малости реактивных составляющих импеданса границ раздела по сравнению с их активными составляющими

$$\frac{F|I_m^0|}{RT} \gg \omega C(0) \text{ и } \frac{F|z_m I_m^0|}{RT} \gg \omega C(L),$$

выражение (17) переходит в соотношения

$$Z(\omega) = R_f + R_s + \frac{RT}{F|I_{im}^0|} + \frac{RT}{F|z_m I_m^0|} + \frac{(t_{im}^2 + t_m^2)RT}{F^2 A (i\omega D_{eff})^{1/2}} \left\{ \frac{A_0}{C_R^0 (1 - \theta_R^0)} + \frac{1}{z_m^2 C_m} \right\}, \quad (18)$$

$$Z(\omega) = R_f + R_s + \frac{RT}{F|I_{im}^0|} + \frac{RT}{F|z_m I_m^0|} + (1 - 3t_m t_{im}) \left\{ \frac{A_0}{C_R^0 (1 - \theta_R^0)} + \frac{1}{z_m^2 C_m} \right\} \frac{LRT}{F^2 A (3D_{eff})}, \quad (19)$$

для предельных случаев высокой ($\omega L^2/D_{eff} \gg 1$) и низкой ($\omega L^2/D_{eff} \ll 1$) частот соответственно. Вытекающие из уравнений (18), (19) выражения для составляющих импеданса Варбурга

$$\text{Re}Z_w(\omega) - \text{Re}Z_w(\infty) = -\text{Im}Z_w(\omega) = \frac{RT(t_{im}^2 + t_m^2)}{C_{eff} F^2 (2\omega D_{eff})^{1/2}}$$

при $\omega L^2/D_{eff} \gg 1$, где

$$\text{Re}Z_w(\infty) = R_f + R_s + \frac{RT}{F|I_{im}^0|} + \frac{RT}{F|z_m I_m^0|};$$

$$C_{eff} = \left[\frac{A_0}{C_R^0 (1 - \theta_R^0)} + \frac{1}{C_m^0} \right]^{-1},$$

а также мнимой части импеданса в пределе низких частот

$$-\text{Im}Z_w(\omega) = \frac{1}{\omega F^2 C_{eff} L} \text{ при } \omega L^2/D_{eff} \ll 1$$

наиболее часто используются при обработке данных по импедансу модифицированных электродов. Составляющие импеданса границ раздела ($RT/F|I_{im}^0|$ и $RT/F|z_m I_m^0|$) соотношений (18), (19) в модели Габриэли,¹² по сути дела, формально заменяются импедансом

$$Z(0, \omega) = \left\{ \frac{F|I_{im}^0|}{RT} + i\omega C(0) \right\}^{-1}$$

и

$$Z(L, \omega) = \left\{ \frac{F|I_{im}^0|}{RT} + i\omega C(L) \right\}^{-1}$$

соответственно. Из проведенного выше обсуждения работ^{16, 17} ясно, что такой переход, как и представление импеданса в формах (18), (19), может оказаться не вполне корректным. Необходимо еще раз отметить, что в рамках описанной модели все восемь указанных выше параметров (кроме констант скоростей инжекции σ_c^0 и ρ_c^0), характеризующих заряджение границ раздела пленки, могут быть выражены через объемные свойства пленки, потенциал электрода и концентрацию электролита. Такая возможность в случае скоростей инжекции была продемонстрирована выше. Что же касается расчета прочих параметров, то приведенная в работе¹⁶ их связь с потенциалом электрода и концентрацией электролита является примером реализации указанной возможности для системы, образованной двумя металлическими электродами и разделяющим их раствором бинарного электролита. Обобщению таких результатов на случай модифицированного электрода будет посвящено отдельное сообщение. Здесь отметим только, что выполнение такого анализа (или аналогичного ему при введении иных модельных представлений) будет означать, что необходимо учитывать только параметры объемного транспорта заряда в пленках полимеров.

IV. Экспериментальные результаты по импедансу модифицированных электродов

К числу наиболее изученных экспериментально и вместе с тем наиболее простых систем можно отнести пленки неорганических редокс-полимеров, в частности пленки на основе гексацианоферратов различных металлов. Эти пленки принадлежат к классу неорганических соединений цеолитной природы с жесткой кристаллической решеткой, в структуру которой могут обратимо внедряться катионы щелочных металлов. Поскольку структура кристаллической решетки таких пленок хорошо изучена и надежно установлена стехиометрия соответствующих соединений, они могут рассматриваться как удобные объекты для экспериментальной проверки существующих представлений о переносе заряда в пленках электроактивных полимеров.

Метод ФИ был применен^{50–54} для исследования кинетики электродных процессов в пленках берлинской лазури (БЛ). В случае пленок БЛ, осажденных на платиновую подложку, высокочастотная полуокружность в спектрах ФИ отсутствовала, а их доминирующий участок соответствовал диффузионному импедансу Варбурга.^{53, 54} Анализ полученных спектров, проведенный на основе модели однородной пленки, показал,⁵³ что такая модель хорошо описывает диффузионно-контролируемый транспорт заряда в пленке. Так, было установлено,^{53, 54} что уменьшение толщины пленки приводит к сокращению протяженности варбурговской зависимости $Z_d(\omega^{-1/2})$, но, как это и должно быть в соответствии с теоретическими предсказаниями (см. уравнение (18)), существенного изменения угла наклона зависимости при этом не происходит. Коэффициенты диффузии D_{eff} , рассчитанные для первого окислительно-восстановительного процесса — перезарядки внешнесферных ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, оказались зависящими от природы катиона омывающего электролита и убывали в ряду $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Cs}^+$. Было также обнаружено, что зависимости коэффициента диффузии от начального потенциала пленки БЛ для обоих окислительно-восстановительных процессов имеют максимумы вблизи формальных потенциалов. Это наблюдение согласуется с полученными ранее данными.⁵¹

На спектрах импеданса пленок БЛ, синтезированных на проводящей подложке из оксидов $\text{SnO}_2 + \text{In}_2\text{O}_3$, в области

наиболее высоких частот для растворов 1 М KCl наблюдались полуокружности, характерные для замедленного переноса заряда на границе раздела.^{50–52} В области более низких частот последовательно наблюдались области импеданса Варбурга и плохо выраженный начальный участок емкостного поведения пленки. Величина сопротивления R_{ct} для «толстых» пленок БЛ (более 1 мкм) при формальном потенциале первого окислительно-восстановительного процесса достигала значений 3.3 Ом и приписывалась сопротивлению границы электрод–пленка. Этот вывод согласуется с данными работ^{53,54}, из которых следует, что при замене подложки на платину полуокружность на спектре исчезает. Из анализа импедансного отклика в среднем диапазоне частот рассчитаны коэффициенты диффузии носителей заряда в пленке.⁴² При этом предполагалось, что в пленке БЛ реализуются два слоя, отличающиеся по транспортным характеристикам: внутренний, более плотный слой и внешний, более пористый. По мнению авторов работ^{51,52}, найденные для этих слоев величины коэффициентов диффузии отвечают медленному движению противоионов и составляют $4.6 \cdot 10^{-10}$ и $1.1 \cdot 10^{-10}$ см²·с⁻¹.

На спектрах ФИ пленок гексацианоферрата кобальта (ГЦФК) на платиновом электроде в области высоких частот наблюдаются участок варбурговской зависимости и емкостное поведение пленки в области низких частот.^{55,56} Отклонения от основного линейного участка варбурговской зависимости при наиболее высоких частотах были объяснены⁵⁶ двуслойным характером системы, образованной относительно тонким слоем с плотной структурой и более толстым слоем с пористой структурой.

Значения коэффициентов диффузии D_{eff} , полученные из наклонов указанных линейных участков, составляют соответственно для плотного и пористого слоев: $2.4 \cdot 10^{-12}$ и $1.1 \cdot 10^{-11}$ см²·с⁻¹ при $E = 0.4$ В, $8.4 \cdot 10^{-11}$ и $3.7 \cdot 10^{-10}$ см²·с⁻¹ при $E = 0.8$ В. Более высокие значения коэффициентов диффузии при 0.8 В могут быть следствием различной природы окислительно-восстановительных процессов, протекающих при 0.8 и 0.4 В. Найденные величины коэффициентов диффузии для пленок ГЦФК удовлетворительно согласуются с опубликованными данными для пленок БЛ.

Влияние материала подложки на высокочастотную полуокружность в спектрах ФИ было установлено также при исследовании пленок гексацианоферрата индия (ГЦФИ) в растворах нитрата калия.^{57–59} Замена платиновой подложки на стеклогуглерод (как и увеличение степени шероховатости поверхности платины) приводила к существенному возрастанию сопротивления переносу заряда R_{ct} (до 7 раз), однако емкость границы раздела C_{dl} уменьшалась примерно во столько же раз, так что произведение $R_{ct}C_{dl}$ оставалось практически постоянным. При этом изменения шероховатости подложки не отражались на значении измеряемого эффективного коэффициента диффузии D_{eff} , что говорит о независимости структуры объемной части пленки от материала подложки. Эти факты позволили сделать вывод о лимитировании процесса переносом заряда через границу раздела пленок ГЦФИ с электродом-подложкой.^{58,59}

Иная интерпретация наблюдаемых спектров импеданса дана в работе⁵¹ при исследовании процессов переноса заряда на композитных электродах (геометрическая площадь 0.2 см²), состоящих из смеси порошка гексацианоферрата меди (ГЦФМ) и импрегнированного графита, методами ЦВА и ФИ. На спектрах ФИ таких электродов наблюдалась искаженная полуокружность, которую авторы разделили на две составляющие. Первая из них, имеющая больший вклад в высокочастотной области спектра, отнесена к процессу переноса электронов в толще пленки. Из ее параметров был оценен коэффициент диффузии электронов $D_e = 0.1$ см²·с⁻¹.

Высокое значение D_e , по мнению авторов работы⁶⁰, указывает на полупроводниковый механизм проводимости с участием валентной зоны проводимости вместо обычно принимаемого прыжкового механизма переноса. Вторая полуокружность приписана медленной инжекции противоионов (ионов K⁺) в кристаллиты ГЦФМ. Однако далее авторами работы⁶⁰ делается вывод о прыжковом механизме переноса заряда в кристаллитах ГЦФМ, и из наблюдаемого варбурговского участка импеданса рассчитана величина $D_{eff} = 1.5 \cdot 10^{-9}$ см²·с⁻¹. Большое различие указанных величин D_e и D_{eff} указывает на медленный процесс диффузии противоионов в кристаллитах ГЦФМ.

Сопротивления переносу заряда R_{ct} , определенные из высокочастотной полуокружности спектра импеданса для пленок поли[NiMe₂Salen] в 0.1 М ацетонитрильных растворах тетрафторбората тетраэтиламмония, были отнесены к границе раздела пленка–раствор электролита.⁵² Их величины практически не зависели от потенциала в области электроактивности пленки (0.8–1.1 В). Из анализа спектров импеданса в области средних и низких частот определены величины низкочастотной емкости C_{lf} и эффективного коэффициента диффузии D_{eff} . Рассчитанные из наклонов варбурговских участков спектра по соотношениям модели однородной пленки величины $D_{eff} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ см²·с⁻¹ примерно на два порядка превышают D_{eff} , найденный из токов пиков ЦВА с применением уравнения Рэндлса–Шевчика.⁶¹ Сделано предположение, что основная причина такого различия связана с отсутствием учета сил короткодействия между фрагментами пленки при расчетах по уравнению Рэндлса–Шевчика. Наблюдаемая значительная полуширина пиков на ЦВА говорит о необходимости принимать во внимание этот эффект, соответствующий большим положительным значениям аттракционной постоянной α_0 (см. систему уравнений (2)).

К относительно простым по электрохимическому поведению объектам из числа проводящих полимеров с сопряженными связями можно отнести пленки полипиррола, а также пленки политиофена и его производных. При использовании неводных растворителей для этих систем отсутствуют проблемы, вызванные эффектами протонирования и наличием ряда окислительно-восстановительных процессов, что характерно, например, для полимеров полианилинового ряда.

В большинстве случаев импеданс таких систем в первом приближении хорошо описывался схемой на рис. 2,а. Сходный вид спектра или его некоторые характерные участки обнаружены как для полипиррола и его замещенных производных,^{6,62–74} так и для полимеров политиофенового ряда.^{13,75–93} Так, высокочастотная, обычно неидеальная (подавленная) полуокружность и растянутый по частотам емкостный отклик обнаружены для пленок полипиррола на различных подложках в пропиленкарбонатных растворах LiClO₄,^{69–73} а также в водных растворах KCl.^{6,74} Такие же участки спектров наблюдаются для ряда политиофенов: поли(3-метилтиофена) (PMT),^{75–79,85,86} поли(3-октилтиофена) (POT),^{80,84,87} поли(3,4-этилендиокситиофена)^{90–93} и некоторых других производных политиофена.^{88,89} Отмечается, что для восстановленной или слабоокисленной форм политиофенов на спектрах импеданса наряду с участками высокочастотной полуокружности и низкочастотного емкостного отклика в области промежуточных частот обнаруживается участок с наклоном, близким к единице, отвечающий импедансу Варбурга.^{82,83,87} Наиболее четко выраженная высокочастотная полуокружность проявлялась для полипиррола при небольшой степени допирования.^{70,74} Наличие высокочастотной полуокружности и выраженного емкостного отклика отмечают также авторы работы⁷¹ для пленок полипиррола, поли(3,6-диоксигептилпиррола) и

поли(3-метилтиофена) в растворах 1 М LiClO_4 в пропиленкарбонате, а для поли(3-метилтиофена) и в твердых электролитах на основе полиэтиленоксида $(\text{PEO})_{20}\text{LiClO}_4$.

Таким образом, спектры импеданса пленок полимеров полипиррольного и политиофенового ряда имеют характерные участки с достаточно хорошим разделением областей частот, в которых проявляется кинетика разных стадий переноса заряда. Это говорит об общности закономерностей электродных процессов в этих полимерах. Остановимся на некоторых результатах для конкретных систем, в которых проводился последовательный анализ параметров импеданса.

Из измерений импеданса пленок полипиррола при выбранных постоянных частотах ($f > 10$ Гц) найдено,⁶² что зависимости емкости пленки C_p и ее проводимости $1/R_p$ от потенциала обнаруживают максимумы, приходящиеся на формальный потенциал ($E = (E_{p,k} + E_{p,a})/2$). Из анализа зависимости этих параметров от частоты авторы работы⁶² сделали вывод о том, что полипиррол ведет себя как пористый материал, сопротивление которого в основном обусловлено сопротивлением электролита в порах. Большие величины емкости пленки (несколько $\text{мФ} \cdot \text{см}^{-2}$) были приписаны емкости двойного слоя развитой внутренней поверхности полимера. Следует отметить, что в большинстве работ,^{65–68} посвященных полипирролу, был сделан вывод о том, что в проводящем состоянии скорость переноса заряда в пленке полипиррола контролируется диффузией аниона ClO_4^- .

Типичный спектр импеданса, содержащий три выраженных участка — емкостный, варбургский и высокочастотную полуокружность, наблюдали для пленок полипиррола в водных растворах разных электролитов.⁷⁰ На основании этих данных была рассчитана величина электронного коэффициента диффузии для пленок полипиррола $D_e \approx 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Найдено,⁶² что коэффициент диффузии ионов D_m в пленке ($L = 15$ мкм) сильно зависит от природы аниона электролита: $2.5 \cdot 10^{-6}$ (Cl^-), $6.2 \cdot 10^{-7}$ (ClO_4^-), $8.2 \cdot 10^{-8}$ (SO_4^{2-}), $\sim 1 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (тозилат-ион) и незначительно зависит от природы катиона электролита (H^+ , Na^+ , Me_4N^+). В работах^{63,64} особое внимание уделено анализу емкостного участка спектров импеданса пленок полипиррола. Сделана попытка разделения вкладов емкостного и фарадеевского токов в общий импедансный отклик: емкостный вклад был приписан зарядению двойного слоя на поверхности раздела пленки, а фарадеевская составляющая — включению допирующих анионов ClO_4^- в компактные структуры пленки.

Анализ спектров импеданса пленок политиофена при характерной для модифицированного электрода асимметричной конфигурации системы металл–полимер–раствор в зависимости от потенциала и толщины пленки, а также для симметричной конфигурации металл–полимер–металл для воздушно-сухой пленки проведен в работе¹³. Высокочастотная полуокружность на спектре для асимметричной конфигурации и определенные из нее параметры RC -цепи ($R_{ct} \approx 30 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, $C_{dl} \approx 1\text{--}5 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$) отнесены авторами к границе раздела пленки. Однако экспериментальные факты для идентификации этой границы раздела (подложка или раствор), строго говоря, не получены. Рассчитанные¹³ величины коэффициента диффузии D_- , приписываемые движению анионов ClO_4^- в пленке, имели порядок $(0.05\text{--}1.2) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. При этом значение D_- возрастало практически линейно с ростом толщины пленки политиофена в пределах $0.1\text{--}1.6$ мкм, что позволило сделать вывод о неоднородности пленки, в частности о формировании более пористой структуры с ростом толщины пленки. Расчеты D_- проводились с учетом соотношений для константы Варбурга, следующих из классической электрохимии. Как показано в

ряде работ, эти соотношения требуют переопределения параметров, имеющих более сложный смысл в случае модифицированного электрода. Возможно, столь низкие величины D_- связаны со способом расчета и не являются достоверными.

Система платиновый электрод–пленка PMT в 0.2 М растворе LiClO_4 в MeCN изучалась методом электрохимического импеданса.⁷⁵ Установлено, что в спектрах импеданса пленок восстановленной формы PMT наблюдается полуокружность, которая по мере снижения частоты постепенно переходит в емкостный отклик пленки. При переходе к окисленной форме PMT диаметр полуокружности заметно уменьшается, из него получено сопротивление переносу заряда R_{ct} около $15\text{--}20 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Это сопротивление R_{ct} было приписано сопротивлению толщине полимера, причем предполагалось, что оно определяется проводимостью электролита в порах полимера в случае окисленной формы пленки PMT и электронной проводимостью в случае восстановленной формы. Однако четкой аргументации для такого разделения в работе⁷⁵ не приведено. Диффузионная часть спектра, обычно проявляющаяся в виде единичного наклона зависимости $Z_{Re}(Z_{Im})$, практически отсутствовала. Вместе с тем анализ данных позволил авторам выявить компоненту диффузионного импеданса и определить коэффициент диффузии носителей заряда в пленке (D в пределах от $1.5 \cdot 10^{-14}$ до $1 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$), отнесенный ими к диффузии допирующих ионов в пленке. Наиболее низкие значения D были получены для тонких пленок полимера (около 20 нм). Поскольку D характеризует диффузию ионов как в компактной части полимера, так и в пронизывающих его порах, то обнаруженная в работе⁷⁵ независимость этой величины от толщины пленки говорит о том, что от нее не зависит и средний размер доменов (агрегатов) плотной структуры и пор. Следует отметить, что найденные в исследовании⁷⁵ очень низкие значения коэффициентов диффузии не согласуются со сделанными предположениями о значительной пористости пленки и обусловленным этим емкостным откликом. Кроме того, при таких значениях D должен был бы наблюдаться существенный вклад диффузионного сопротивления пленки, однако на спектрах импеданса в области частот $10^4\text{--}10^3$ Гц варбургский отклик с характерной зависимостью $Z_{Re}(Z_{Im})$ с наклоном, близким к 1, как уже сказано выше, отсутствовал.

Измерения импеданса пленок PMT проводились также в 0.1 М растворах $(\text{TBA})\text{PF}_6$ (TBA — тетрабутиламмоний) в пропиленкарбонате⁷⁷ и в $0.05\text{--}0.5$ М растворах LiClO_4 в ацетонитриле.⁸⁶ В обоих случаях в высокочастотной области спектров наблюдались сильно подавленные, плохо выраженные полуокружности. В области средних частот наблюдали участки спектра, имевшие признаки импеданса Варбурга, которые переходили в круто восходящие зависимости, связанные с емкостным откликом пленок. В работе⁷⁷ величина сопротивления переносу заряда, найденного из диаметра полуокружности, составляла $30\text{--}60 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ и была отнесена авторами к границе раздела пленка–раствор электролита. Из прямых измерений электронной и ионной составляющих проводимости пленки PMT оценены величины коэффициентов диффузии носителей заряда: $D_e = 5.6 \cdot 10^{-3}$ и $D_i = 1.6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, из полученных данных следует, что отношение подвижности электронов и противоионов (PF_6^-) в фазе полимера отличается в 10^6 раз и суммарный процесс переноса заряда контролируется диффузией противоионов в его объеме. Установленная в работе⁶⁹ зависимость параметров импеданса от толщины пленки PMT была объяснена с учетом пористого характера полимерных пленок. Следует отметить, что, несмотря на использование представлений о пористой пленке, авторы работы⁷⁷ указывают на возможность интерпретации тех же результа-

тов в рамках модели однородной пленки. Однако получаемые при подобных трактовках параметры имеют различный физический смысл.

Найдено,⁸⁶ что высокочастотная полуокружность на спектре становится более выраженной при уменьшении концентрации LiClO_4 на порядок; ее диаметр увеличивается примерно в 4 раза. Авторами работы сделан вывод, что возникновение полуокружности на спектрах ФИ обусловлено доминирующим вкладом в этой области частот импеданса границы раздела пленка–раствор электролита. Замедленность переноса заряда на указанной границе, по-видимому, обусловлена частичной десольватацией анионов-допантов (ClO_4^-), протекающей при внедрении этих ионов в полимерную матрицу. Этот вывод подкрепляется данными работы⁹⁴ по исследованию влияния вязкости растворителя и размера его молекул на обратимость окисления пленок поли(3,4-этилендиокситиофена). Еще одним аргументом в пользу такого отнесения кажется обнаруженное снижение сопротивления R_{ct} с увеличением толщины пленки, когда можно предполагать, что внешняя поверхность пленки разрыхляется (см. выше). Уменьшение R_{ct} с ростом потенциала электрода, обнаруженное в исследовании⁸⁶, объяснено дополнительной сольватацией полимерных молекул при набухании пленки, что приводит к уменьшению энергетического барьера для внедрения допирующих анионов в пленку. На основе модели однородной пленки рассчитаны величины эффективного коэффициента диффузии D_{eff} , которые оказались в случае пленок PMT практически не зависящими от потенциала в диапазоне 0.6–1.2 В ($D_{eff} = (1.3–2.3) \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

В работе⁷⁸ проведены измерения импеданса пленок PMT, осажденных на платину, в водных растворах электролитов, содержащих разные анионы. Автором сделан вывод о существенном вкладе сопротивления переноса заряда на границе пленка–раствор в измеряемый импеданс. Общий вид спектров импеданса пленок PMT приводится также в работах^{80,81}. Однако авторы делают лишь качественные выводы о существовании в высокочастотной области неполной полуокружности и псевдоемкостного отклика в области низких частот.

Для Pt/POT-электрода, погруженного в 0.1 М раствор LiBF_4 в пропиленкарбонате, наблюдались^{82–84} резкие различия в спектрах импеданса, полученных для нейтральной и окисленной форм полимера. На спектрах нейтральной формы POT (при потенциалах $E = 0.0–0.7$ В) обнаружена полуокружность, которой отвечает достаточно большое сопротивление R_{ct} (около 30 кОм). Спектр импеданса нейтральной формы, по мнению авторов исследования⁸², определяется эффектами двойного слоя с величиной C_{dl} , равной $2 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, которая была отнесена к границе раздела полимер–раствор электролита. Для допированной (окисленной) формы POT (при $E = 0.8–1.2$ В) эта полуокружность становится более выраженной, а ее диаметр сильно уменьшается с увеличением степени окисления пленки: R_{ct} снижается до 980–790 Ом при потенциале 1.2 В. При изменении потенциала в диапазоне 0.8–1.2 В происходит увеличение емкости C_{dl} примерно в 1.5 раза (от 2.8 до $4 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$). Значения низкочастотной емкости C_{lf} изменялись в этом же диапазоне потенциалов от 0.76 до $4.1 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$. Найденные при разных степенях окисления пленки POT коэффициенты диффузии носителей заряда находятся в пределах $(1–8) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Аналогичные измерения для пленок поли(3-октилтиофена) были проведены в ацетонитрильных растворах перхлората лития.^{86,87} Общий вид спектров импеданса согласуется с данными, полученными для растворов LiBF_4 в пропиленкарбонате; выявлены три характерные участка спектров: полуокружность в области высоких частот, переходная область спектра и резкий рост мнимой составляющей импеданса

– Z_{Im} с уменьшением частоты. С ростом степени окисления пленки происходило заметное уменьшение диаметра полуокружности и сокращение переходного участка спектра в области средних частот, который для нейтральной формы полимера проявляет свойства варбурговской зависимости. Участки диффузионного импеданса особенно четко обнаруживаются при анализе данных в координатах $-Z_{Im}$, $Z_{Re} - f^{-0.5}$. Такой анализ выявляет параллельные линейные участки, которые указывают на диффузионно-контролируемый перенос заряда в пленке. Полученные значения коэффициента диффузии, которые, по-видимому, следует относить к диффузии противоионов (ClO_4^-), в зависимости от потенциала составляли:

E , В	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2
$D \cdot 10^7$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	0.29	0.68	1.5	6.3	17

Близкие значения коэффициента диффузии иона BF_4^- ($D_{eff} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для потенциала анодного максимума на ЦВА) были приведены для пленок POT в работе⁸².

В отличие от обсуждавшихся выше спектров, спектры импеданса пленок полианилина и его производных на основе ряда других ароматических аминов, например поли(*o*-фенилендиамин) (ПФД) и поли(*o*-аминофенола) (ПАФ), в большинстве случаев имеют более сложный характер. Это проявляется в отсутствии четко разделенных участков спектра, которые можно было бы связать с определенными процессами. Иными словами, спектры импеданса этих систем не удовлетворяют простым теоретическим соотношениям.

Импеданс полианилиновых пленок исследовали⁹⁵ в соляной кислоте. На зависимостях емкости и проводимости, измеренных при постоянной частоте 10 Гц, от потенциала найдены максимумы в области электроактивности пленки. Авторы работы⁹⁶ подробно проанализировали данные статьи⁹⁵ и пришли к выводу, что свойства полианилиновой пленки могут быть объяснены с учетом ее пористой структуры.

Для пленок ПФД и ПАФ на основании данных ИК-спектроскопии и метода кварцевого микробаланса установлено,^{89,90} что в кислых водных растворах протекает электрохимический процесс с участием ионов водорода в качестве заряд-компенсирующих ионов. Участие анионов в электродном процессе, в отличие от процессов в полианилине, для этих полимеров не проявляется в заметной степени, хотя ряд исследователей активно развивает представления, связанные с таким участием.

На спектрах ФИ пленок ПФД в работе⁹⁷ был выявлен участок, отвечавший импедансу Варбурга, а также плохо выраженный емкостный отклик пленки при низких частотах. При анализе спектров и оценке параметров процессов была использована модель однородной пленки. Было установлено, что величина низкочастотной емкости пропорциональна толщине пленки и максимум емкости соответствует формальному потенциалу полимера. Вблизи формального потенциала наблюдался также минимум коэффициента Варбурга и максимум ширины участков спектра, соответствующих импедансу Варбурга.

Полученные⁹⁷ эффективные коэффициенты диффузии составляют величины порядка $(1–10) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в зависимости от потенциала пленки. Сделан вывод, что лимитирующей стадией переноса заряда является «диффузия» электрона и получено значение «коэффициента диффузии электрона» $D_e = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. В то же время авторы отмечают, что используемая ими модель не отражает особенности процессов, протекающих в полимере, в частности протонирование редокс-центров пленки.

Исследование спектров импеданса пленки ПФД на стеклоглероде в широкой области рН растворов позволило провести⁹⁸ достаточно полный анализ зависимости параметров пленки от концентрации ионов водорода. Найдено, что при низких значениях рН спектры импеданса мало отличались от спектров, приведенных в работах^{97,99}, однако при $\text{pH} > 4$ на спектрах дополнительно появлялась высокочастотная полуокружность. С использованием соотношений для импеданса однородной пленки определены⁹⁸ основные параметры: сопротивление переносу заряда на границе раздела R_{ct} , низкочастотная емкость C_{lf} и эффективный коэффициент диффузии D_{eff} . Установлены зависимости емкости C_{lf} и коэффициента диффузии D_{eff} от потенциала с максимумами вблизи формального потенциала.

Увеличение D_{eff} с уменьшением рН, по мнению авторов, говорит о том, что перенос электронов сопровождается межмолекулярным переносом протонов, причем вид этой зависимости объясняется увеличением константы скорости гомогенного переноса электронов при протонировании полимера.

Электрохимические свойства пленок ПФД в растворах с различным анионным составом при разных рН изучались также в работе⁹⁹. Полученные спектры импеданса пленок ПФД имели «неклассическую» форму, которая, по-видимому, связана с близостью характерных частот релаксации, отвечающих процессам диффузии и псевдоемкостного заряжения пленки.

Для описания таких спектров ФИ авторы работы⁹⁹ использовали ряд модификаций эквивалентной схемы (см. рис. 2,а), вводя дополнительные емкости и СРЕ-элемент, отвечающие, по их мнению, за протекание неких реакций с компонентами раствора, а также за структурные особенности пленки (а именно, за ее пористость). В итоге обработки спектров были получены зависимости эффективного коэффициента диффузии D_{eff} от потенциала E для пленок ПФД. Рассчитанные значения D_{eff} (при расчете по любой из трех используемых авторами моделей) изменяются на несколько порядков при увеличении потенциала электрода на 400 мВ. Такие изменения D_{eff} объяснены сильным взаимодействием электроактивных центров полимера с противоionsами.

Анализ спектров ФИ пленок ПФД продолжен теми же авторами в работе⁴⁶. Для описания спектров ФИ была разработана новая модель, учитывающая диффузию и миграцию трех переносчиков заряда в объеме пленки (протона, электрона и аниона). При выводе выражения для импеданса в данной модели учитывалось влияние двух границ раздела (электрод–пленка и пленка–раствор). Эквивалентная схема, предложенная авторами для своей модели, представлена на рис. 5.

Из полученных в работе⁴⁶ количественных результатов заслуживают особого внимания коэффициенты диффузии и емкости двойных слоев. Несмотря на изменение коэффициентов диффузии на несколько порядков при изменении потен-

циала (как и в исследовании⁹⁹), авторы данной работы этот факт никак не комментируют. Найденные величины емкостей границ раздела, равные $C_1 = 80\text{--}200$ и $C_3 = 300\text{--}450 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$, превосходят обычные значения емкостей двойного слоя. Одним из возможных объяснений такой аномалии для границы металл–пленка (C_1) может, по мнению авторов, служить шероховатость поверхности электрода, т.е. большая, по сравнению с геометрической, его реальная поверхность. Однако в качестве более вероятного объяснения указывается, что на значения C_1 и C_3 могут также влиять емкости адсорбционного типа.

Анализ результатов этой работы выявляет трудности, с которыми сталкиваются авторы при построении собственных, «улучшенных» моделей переноса заряда для описания сложных «неклассических» спектров импеданса с плохо разделенными по частотам участками доминирования того или иного процесса. Как правило, получаемые при этом математические выражения довольно сложны, фигурирующие в них параметры зачастую трудно сопоставить с реальными характеристиками системы. Кроме того, большое количество таких параметров создает сложности при обработке экспериментальных данных, что вынуждает авторов вносить в модель существенные упрощения для уменьшения числа независимых переменных. Последствия таких упрощений иногда парадоксальны, как, например, в рассмотренной выше работе. Разработав довольно сложную модель переноса заряда с тремя различными носителями тока, авторы тем не менее вынуждены при обработке экспериментальных данных сократить число частиц до двух, вернувшись, по сути дела, к широко известной задаче.

Феномен дисперсии низкочастотной емкости, характерный для спектров импеданса пленок ПФД, рассматривался в работах^{100,101}. Авторы этих работ пришли к выводу, что ее причина кроется в неоднородности поверхности полимера, в то время как структура поверхности проводящей подложки и эффекты связывания противоionsов в пленке не оказывают влияния на дисперсию низкочастотной емкости. Этот вывод не согласуется с теоретическими следствиями работ^{72,73}, в соответствии с которыми должно наблюдаться заметное влияние процессов связывания противоionsов на низкочастотную емкость.

Один из ближайших аналогов ПФД — поли(*o*-аминофенол). Как и в случае пленок ПФД, при изучении пленок ПАФ возникла дискуссия о природе противоionsов, участвующих в электродном процессе. Хотя существенная роль протонов в процессе переноса заряда в этих пленках не вызывает сомнений,^{102–104} в некоторых работах (см., например,¹⁰⁵) обсуждается участие в качестве противоionsов анионов омывающего электролита. Тем не менее наиболее вероятной схемой окислительно-восстановительных процессов, протекающих в таких пленках, следует считать схему^{102,103} с участием ионов водорода в качестве противоionsов.

Как было установлено в работе¹⁰², значения кажущихся коэффициентов диффузии составляли $(3.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-10}$ и $(5.5 \pm 0.3) \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для анодного и катодного процессов соответственно, что на два порядка меньше значений, полученных теми же авторами для ПФД.

Исследование пленок ПАФ методом ФИ было проведено в работе¹⁰⁶. Для обработки спектров авторы использовали модель однородной пленки.¹² На полученных спектрах выделены высокочастотная полуокружность и характерный участок, отвечающий за низкочастотную емкость полимера. Из параметров полуокружности определены сопротивление электролита R_u ($2.8 \pm 0.5 \text{ Ом}$) и сопротивление переносу заряда θ , отнесенное к толще пленки. Из этой величины были получены стандартная константа скорости переноса заряда $k_{s,h} = (2.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-6} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ и емкость двойного слоя $C_{\text{dl}} = (8 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ Ф} \cdot \text{см}^2$. Из анализа псевдоемкостного

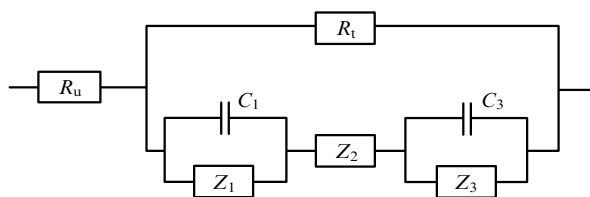
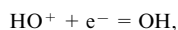


Рис. 5. Эквивалентная схема полимерных пленок ПФД.⁴⁶ Z_1 и Z_3 — импедансы границ раздела; Z_2 — импеданс толщи пленки; C_1 и C_3 — емкости границ раздела; R_1 — параллельное сопротивление, отвечающее за утечку заряда; R_u — сопротивление раствора.

участка спектров авторы определили низкочастотную емкость полимера C_{lf} и эффективный коэффициент диффузии D_{eff} , который оказался практически независимым от потенциала и равным $1.3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что (как и в работе¹⁰²) на два порядка меньше величин, полученных тем же методом для ПФД.^{97,98} Несмотря на кажущуюся простоту и надежность такого «классического» подхода к обработке спектров ФИ, в его правомочности можно усомниться, сравнивая результаты, полученные в различных работах. Так, например, в статье¹⁰⁷ с участием тех же авторов, посвященной изучению зависимости параметров процесса переноса заряда в пленках ПАФ от их толщины и ионной силы раствора омывающего электролита, значения полученных коэффициентов диффузии отличались от приведенных в работе¹⁰⁶ на порядок при полностью идентичных условиях эксперимента. Еще более высокие значения коэффициентов диффузии для ПФД ($10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) были получены по уравнениям модели Матиаса и Хааса¹¹ в работе¹⁰⁸. Несмотря на различие в составах омывающих электролитов, использовавшихся в исследованиях^{98–100}, столь большое различие величин коэффициентов диффузии объяснить трудно.

В отличие от моделей Инзельта, в модели переноса заряда, разработанной для описания спектров ПАФ в работе¹⁰⁹, сделана попытка учесть влияние протонирования на спектры ФИ. Эта модель была построена на основе модели Габриэли¹² с учетом протекания медленной химической реакции протонирования, чтобы объяснить сильное влияние pH на электрохимические свойства ПАФ и подобных полимеров. Авторы работы предположили, что концентрация протонов в пленке постоянна во времени и не зависит от потенциала электрода. Поэтому был введен коэффициент распределения K_p , определяющий отношение концентраций ионов водорода в пленке и в растворе ($[H^+]_{film} = K_p \cdot [H^+]_{sol}$). Представив схему протекающих в полимере реакций в виде двух последовательных стадий (протонирования и собственно окислительно-восстановительного процесса)



а также предположив, что на границе раздела электрод–пленка кинетика второй стадии подчиняется уравнению Батлера–Фольмера, авторы вывели итоговое выражение для импеданса пленки. Этот подход позволил получить хорошую аппроксимацию экспериментальных данных, установить разумные значения коэффициентов диффузии ($2.2 \cdot 10^{-10}$ и $0.53 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для pH 1 и 2 соответственно), а также определить константу кислотности K_a окисленной формы полимера ($pK_a = 2.93$), согласующуюся с ожидаемым значением для реакции депротонирования аминогруппы полианилина.¹¹⁰

Следует отметить, что предположение о постоянстве концентрации ионов водорода в пленке, вероятно, не очень корректно, поскольку протоны в данной модели являются противоионами и поддерживают электронейтральность пленки в целом. В качестве общего замечания, относящегося и к другим работам, необходимо сказать, что для одних и тех же объектов и близких экспериментальных данных результаты аппроксимации по разным моделям часто обнаруживают хорошее согласие между экспериментом и теорией. Однако физический смысл получаемых при этом параметров зачастую оказывается неоднозначным.

Роль эффектов пористости пленок проводящих полимеров в процессах их заряжения долгое время обсуждалась в литературе в рамках общей дискуссии о «фарадеевском» и «емкостном» вкладах в суммарный ток.^{103–111} Было предложено несколько путей экспериментального разделения этих вкладов. Наиболее важный из них — спектроскопическое

исследование пленок проводящих полимеров в УФ- и видимой областях спектра.^{111–118} Предполагалось, что емкостный ток можно выделить на основе электрохимических измерений совместно с оптическими измерениями спектров, которые будут нести информацию об изменении концентрации редокс-частиц (поляронов и др.) в толще пленки. Однако, как установлено к настоящему времени, такого рода разделение невозможно, поскольку в поверхностных и объемных процессах заряжения пленки участвуют одинаковые по своей химической природе частицы. Поэтому проблема интерпретации емкостного отклика остается нерешенной.

Спектроэлектрохимическое исследование пленок проводящих полимеров получило в последнее время широкое развитие для выяснения природы генерируемых в пленках квазичастиц и выяснения механизма окислительно-восстановительных процессов.^{119, 120}

При анализе экспериментально определяемой низкочастотной емкости C_{lf} пленок электроактивных полимеров в области их редокс-активности в большинстве случаев установлена параболическая зависимость от потенциалов E с максимумом при степени окисления θ , близкой к 0.5. Это связано с максимумом произведения концентрации окисленных и восстановленных фрагментов в полимере около формального потенциала. Экспериментально наблюдаемая зависимость C_{lf} от потенциала качественно согласуется с теоретическим соотношением для низкочастотной емкости, следующим из модели однородной пленки,

$$C_{lf} = \frac{AF^2L}{RT} \left\{ \frac{1 + \alpha_0 \theta_R^0 (1 - \theta_R^0)}{C_R^0 (1 - \theta_R^0)} + \frac{1}{z_m^2 C_m^0} \right\}^{-1}.$$

Рассчитанная в работе⁸⁷ по уравнению кривая $C_{lf}-E$ для пленок поли(3-октилтиофена) хорошо совпадает с экспериментальной кривой при принятии подгоночного коэффициента — параметра взаимодействия α_0 — равным 6.8. В соответствии с определением параметра α_0 , его знак и величина указывают на существование в пленке отталкивательных взаимодействий между редокс-фрагментами, причем энергия такого взаимодействия достаточно велика. Сходный характер аппроксимации экспериментальной кривой $C_{lf}-E$ установлен в работе⁹⁷ для пленок ПФД. К причинам, вызывающим заметные расхождения между теоретической и экспериментальной кривыми, можно отнести не учитываемые моделью однородной пленки структурно-химическую неоднородность пленки, которая приводит к дисперсии формальных потенциалов редокс-переходов, и эффекты набухания пленки.⁸⁷ Эти факторы, влияющие на величину низкочастотной емкости, по-видимому, не могут быть формально «учтены» через подгоночный параметр модели α_0 .

Следует отметить важную особенность емкости C_{lf} , наблюдаемую экспериментально для некоторых пленок электроактивных полимеров, — ее зависимость от частоты. Обсуждение природы частотной дисперсии емкости C_{lf} вплоть до настоящего времени является предметом дискуссий. Большое внимание этому вопросу уделено в работах Бискерта с соавт.^{72, 73, 121, 122} В работах^{72, 73} проведен подробный анализ зависимости низкочастотной емкости от толщины полипиррольной пленки и от потенциала. Авторы исследования⁷³ объясняют обнаруженный эффект частотной дисперсии емкости пористостью пленки и используют при рассмотрении экспериментальных данных модифицированную модель Олбери линий передачи заряда. Однако из проводимого анализа следует, что удельная низкочастотная емкость $C = C_{lf}/L = 100-200 \text{ Ф} \cdot \text{см}^{-3}$ практически не зависит от толщины пленки. Это говорит о линейной зависимости C_{lf} от толщины пленки и при учете известных данных о

заметном изменении морфологии пленки полипиррола с ростом ее толщины указывает, скорее, на объемный характер заряжения пленки, а не на образование заряженных двойных слоев на большой внутренней поверхности пористой пленки. Дисперсия емкости в этом случае связывается авторами работы⁷³ с эффектами распределения диффузионной длины (размера пор и зерен полимера) для переносчиков заряда по объему полимера и с эффектами связывания противоионов в пленке.

Для обсуждения проблемы дисперсии низкочастотной емкости интересны данные, полученные^{58,59} при исследовании импеданса пленок гексацианоферрата индия. Так, было найдено, что для растворов нитрата калия емкостной отклик хорошо удовлетворяет линейной зависимости $-Z_{\text{Im}}$ от ω^{-1} , в то время как в растворах нитрата лития наблюдалась заметное изменение наклона $\partial(-Z_{\text{Im}})/\partial(\omega^{-1})$ с частотой. Эти результаты были объяснены⁵⁹ эффектом связывания ионов лития с отрицательно заряженными фрагментами решетки пленки. Отсутствие дисперсии емкости пленки ГЦФИ в случае K^+ -содержащих растворов говорит о преимущественно свободном состоянии ионов калия в этих пленках. В случае растворов, содержащих Li^+ , вклад свободной и связанной форм противоионов, по-видимому, меняется с частотой, что обуславливает наблюдаемую зависимость C_{H} от частоты.

V. Заключение

Анализ электрохимических аспектов исследований модифицированных электродов говорит о достигнутом принципиальном понимании специфики процессов переноса заряда в этих объектах, обусловленной смешанным электронно-ионным характером их проводимости. Для значительного числа исследованных систем экспериментально подтверждены особенности поведения, согласующиеся с моделью однородной пленки, — возникновение на спектрах ФИ высокочастотных полукружностей при одновременном наличии диффузионного участка спектра (импеданса Варбурга) и отсутствии дисперсии низкочастотной емкости. Однако говорить о количественном соответствии опыта и теории еще преждевременно. Дело не столько в возможной погрешности определений, проводившихся, как правило, с помощью упрощенной теории Матияса и Хааса импеданса однородных пленок, сколько в априорной неясности того, насколько хорошо соответствие получаемых параметров транспорта заряда реальным процессам, в частности протекающим на границах раздела полимерной пленки. Поэтому развитие теории инжекции носителей тока в пленку и получение соответствующего экспериментального материала являются актуальными задачами изучения транспорта заряда в модифицированных электродах.

Наметившаяся в последние годы тенденция учета структуры реальных пленок полимеров и влияния их морфологических особенностей на электрохимические свойства соответствует переходу исследований модифицированных электродов на уровень углубленного изучения таких систем. В связи с этим, наряду с указанными выше задачами, не менее важными представляются корректная разработка моделей, учитывающих структуру пленки, и их экспериментальная проверка. Отдельной и самостоятельной задачей, как и ранее, остается поиск новых систем на основе электроактивных пленок полимеров, отвечающих запросам практики.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 04-03-33018, 05-03-33262).

Литература

1. H.Shirakawa, E.J.Louis, A.MacDiarmid, C.K.Chiang, A.J.Heeger. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578 (1977)
2. G.Tourillon. In *Handbook of Conducting Polymers*. (Ed. T.A.Skotheim). Marcel Dekker, New York, 1986. P. 293
3. G.Schopf, G.Koßmehl. *Polythiophenes — Electrically Conductive Polymers*. Springer, Berlin, 1995
4. *Handbook of Conducting Polymers. 2nd Edition*. (Eds T.A.Skotheim, R.L.Elsebaumer, J.R.Reynolds). Marcel Dekker, New York, 1997
5. G.Inzelt, M.Pineri, J.W.Schultze, M.A.Vorotyntsev. *Electrochim. Acta*, **45**, 2403 (2000)
6. J.Heinze. In *Topics in Current Chemistry. Vol. 152*. (Ed. E.Steckhan). Springer, Berlin, 1990. P. 2
7. P.Novak, K.Muller, K.S.V.Santhanam, O.Haas. *Chem. Rev.*, **97**, 207 (1997)
8. G.Inzelt. In *Electroanalytical Chemistry. Vol. 18*. (Ed. A.J.Bard). Marcel Dekker, New York, 1994. P. 89
9. R.W.Murray. In *Electroanalytical Chemistry. Vol.13*. (Ed. A.J.Bard). Marcel Dekker, New York, 1984. P. 20
10. H.D.Abruna. *Coord. Chem. Rev.*, **86**, 135 (1988)
11. M.F.Mathias, O.Haas. *J. Phys. Chem.*, **96**, 3174 (1992)
12. C.Gabrielli, H.Takenouti, O.Haas, A.Tsukada. *J. Electroanal. Chem.*, **302**, 59 (1991)
13. B.W.Johnson, D.C.Read, P.Christensen, A.Hamnett, R.D.Armstrong. *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 103 (1994)
14. M.A.Vorotyntsev, E.Vieil, J.Heinze. *J. Electroanal. Chem.*, **450**, 121 (1998)
15. M.A.Vorotyntsev, L.I.Daikhin, M.D.Levi. *J. Electroanal. Chem.*, **364**, 37 (1994)
16. M.A.Vorotyntsev. *Electrochim. Acta*, **47**, 2071 (2002)
17. M.A.Vorotyntsev, J.-P.Badiali, G.Inzelt. *J. Electroanal. Chem.*, **472**, 7 (1999)
18. M.A.Vorotyntsev, C.Deslouis, M.M.Musiani, B.Tribollet, K.Aoki. *Electrochim. Acta*, **44**, 2105 (1999)
19. В.В.Малев, А.А.Рубашкин, М.А.Воротынцева. *Электрохимия*, **33**, 945 (1997)
20. W.J.Albery, C.M.Elliott, A.R.Mount. *J. Electroanal. Chem.*, **288**, 15 (1990)
21. W.J.Albery, A.R.Mount. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 327 (1993)
22. W.J.Albery, A.R.Mount. *J. Electroanal. Chem.*, **388**, 1 (1995)
23. W.J.Albery, A.R.Mount. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1115 (1994)
24. X.Ren, P.G.Pickup. *J. Electroanal. Chem.*, **420**, 251 (1997)
25. X.Ren, P.G.Pickup. *Electrochim. Acta*, **41**, 1877 (1996)
26. K.Rossberg, G.Paasch, L.Dunsch, S.Ludwig. *J. Electroanal. Chem.*, **443**, 49 (1998)
27. G.Paasch, K.Micka, P.Gersdorf. *Electrochim. Acta*, **38**, 2653 (1993)
28. G.Paasch. *Electrochim. Commun.*, **2**, 371 (2000)
29. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, Р.В.Рихвальский, А.Т.Пономаренко. *Успехи химии*, **67**, 507 (1998)
30. А.В.Ванников, А.Д.Гришина, С.В.Новиков. *Успехи химии*, **63**, 107 (1994)
31. M.Skompka. *Electrochim. Acta*, **45**, 3841 (2000)
32. C.Visy, J.Kankare. *J. Electroanal. Chem.*, **442**, 175 (1998)
33. C.Visy, J.Kankare, E.Krivan. *Electrochim. Acta*, **45**, 3851 (2000)
34. E.Czirók, J.Bacska, P.Kulesza, G.Inzelt, A.Wolkiewicz, K.Miecznikowski, M.Malik. *J. Electroanal. Chem.*, **405**, 205 (1996)
35. M.Zadroncki, P.Wrona, Z.Galus. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 620 (1999)
36. G.Inzelt. *J. Electroanal. Chem.*, **287**, 171 (1990)
37. R.L.Hurt, J.R.Macdonald. *Solid State Ionics*, **20**, 111 (1986)
38. M.M.Musiani. *Electrochim. Acta*, **35**, 1665 (1990)
39. A.Hasbach, U.Retter, K.Siegler, W.Kautek. *J. Electroanal. Chem.*, **561**, 29 (2004)
40. C.Hitz, F.Lasia. *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 213 (2001)
41. S.Kochowski, K.Nitsch. *Thin Solid Films*, **415**, 133 (2002)
42. M.J.Rodriguez Presa, R.I.Tuceri, M.I.Florit, D.Posadas. *J. Electroanal. Chem.*, **502**, 82 (2001)

43. Z.Lukács. *J. Electroanal. Chem.*, **464**, 68 (1999)
44. R.De Levie. *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.*, **6**, 329 (1967)
45. O.Levin, V.Kondratiev, V.Malev. *Electrochim. Acta*, **50**, 1573 (2005)
46. G.Láng, G.Inzelt. *Electrochim. Acta*, **44**, 2037 (1999)
47. C.Deslouis, M.M.Musiani, B.Tribollet. *J. Electroanal. Chem.*, **264**, 37 (1989)
48. Б.М.Графов, А.А.Черненко. *Докл. АН СССР*, **146**, 135 (1962)
49. Б.М.Графов, А.А.Черненко. *Журн. физ. химии*, **37**, 664 (1963)
50. J.J.García-Jareño, J.Navarro-Laboulais, A.F.Roig, H.Scholl, F.Vicente. *Electrochim. Acta*, **40**, 1113 (1995)
51. J.J.García-Jareño, J.Navarro-Laboulais, A.Sanmatías, F.Vicente. *Electrochim. Acta*, **43**, 1045 (1998)
52. J.J.García-Jareño, J.Navarro-Laboulais, F.Vicente. *Electrochim. Acta*, **41**, 835 (1996)
53. V.V.Kondratiev, A.V.Tikhomirova, V.V.Malev. *Electrochim. Acta*, **45**, 751 (1999)
54. В.Д.Иванов, М.М.Каплун, В.В.Кондратьев, А.В.Тихомирова, В.В.Зигель, В.В.Малев. *Электрохимия*, **38**, 1184 (2002)
55. Z.Gao, J.Bobacka, A.Ivaska. *Electrochim. Acta*, **38**, 379 (1993)
56. М.М.Каплун. Дис. канд. хим. наук. СПбГУ, Санкт-Петербург, 2000
57. В.В.Курдакова, В.В.Кондратьев, О.В.Левин, В.В.Малев. *Электрохимия*, **38**, 1319 (2002)
58. В.В.Курдакова, В.В.Кондратьев, В.В.Малев. *Электрохимия*, **39**, 975 (2003)
59. V.Malev, V.Kurdakova, V.Kondratiev, V.Zigel. *Solid State Ionics*, **169**, 95 (2004)
60. H.Kahlert, U.Retter, H.Lohse, K.Siegler, F.Scholz. *J. Phys. Chem.*, **102**, 301 (1998)
61. E.A.Dmitrieva, S.A.Logvinov, V.V.Kurdakova, V.V.Kondratiev, V.V.Malev, A.M.Timonov. *Book of Abstracts of the 55th Annual Meeting of ISE*. Thessaloniki, 2004. P. 1011
62. R.A.Bull, F.R.F.Fan, A.J.Bard. *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1009 (1986)
63. N.Merilliod, J.Tanguy, F.Petiot. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1047 (1986)
64. J.Tanguy, N. Mermilliod. *Synth. Met.*, **21**, 129 (1987)
65. T.Osaka, K.Naoi, S.Ogano, S.Nakamura. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2096 (1987)
66. S.Panero, P.Prospieri, F.Bonino, B.Scrosati, A.Corradini, M.Mastragostino. *Electrochim. Acta*, **32**, 1007 (1987)
67. C.Arizzani, M.Mastragostino, S.Panero, P.Prospieri, B.Scrosati. *Synth. Met.*, **28**, C663 (1989)
68. R.M.Penner, C.H.Martin. *J. Phys. Chem.*, **93**, 984 (1989)
69. M.Orazem, T.E.Moustafid, C.Deslouis, B.Tribollet. *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3880 (1996)
70. C.Deslouis, T.E.Moustafid, M.M.Musiani, B.Tribollet. *Electrochim. Acta*, **41**, 1343 (1996)
71. P.Ferloni, M.Mastragostino, L.Meneghello. *Electrochim. Acta*, **41**, 27 (1996)
72. J.Bisquert. *Electrochim. Acta*, **47**, 2435 (2002)
73. G.García-Belmonte, J.Bisquert, E.C.Pereira, F.Fabregat-Santiago. *J. Electroanal. Chem.*, **508**, 48 (2001)
74. C.Ehrenbeck, K.Juttner, S.Ludwig, G.Paasch. *Electrochim. Acta*, **43**, 2781 (1998)
75. J.Tanguy, J.L.Baudoin, F.Chao, M.Costa. *Electrochim. Acta*, **37**, 1417 (1992)
76. J.Tanguy, A.Pron, M.Zagorska, I.Kulszewicz-Bajer. *Synth. Met.*, **45**, 81 (1991)
77. K.Jüttner, R.J.H.Schmitz, A.Hudson. *Electrochim. Acta*, **44**, 4177 (1999)
78. S.A.M.Refaey. *Synth. Met.*, **140**, 87 (2004)
79. S.A.M.Refaey, G.Schwitzgebel. *Design. Monomers Polym.*, **3**, 389 (2000)
80. M.Grzeszczuk, J.Bobacka, A.Ivaska. *J. Electroanal. Chem.*, **362**, 287 (1993)
81. J.Bobacka, M.Grzeszczuk, A.Ivaska. *J. Electroanal. Chem.*, **427**, 63 (1997)
82. J.Bobacka, A.Ivaska, M.Grzeszczuk. *Synth. Met.*, **44**, 9 (1991)
83. J.Bobacka, M.Grzeszczuk, A.Ivaska. *Electrochim. Acta*, **37**, 1759 (1992)
84. C.Kvarnström, A.Ivaska. *Synth. Met.*, **84**, 593 (1997)
85. O.A.Semenikhin, E.V.Ovsiannikova, N.M.Alpatova, Z.A.Rotenberg. *J. Electroanal. Chem.*, **408**, 67 (1996)
86. В.В.Кондратьев, Е.Г.Толстопопова, Я.В.Трофимова, В.В.Малев. *Электрохимия*, **39**, 751 (2003)
87. Е.Г.Толстопопова, С.Н.Сазонова, В.В.Кондратьев, В.В.Малев. *Электрохимия*, **40**, 1073 (2004)
88. H.Ding, Z.Pan, L.Pigani, R.Seeber, C.Zanardi. *Electrochim. Acta*, **46**, 2721 (2001)
89. H.Ding, Z.Pan, L.Pigani, R.Seeber. *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, **4**, 61 (2001)
90. J.Bobacka, A.Levenstam, A.Ivaska. *J. Electroanal. Chem.*, **489**, 17 (2000)
91. H.Randriamahazaka, V.Noel, C.Chevrot. *J. Electroanal. Chem.*, **472**, 103 (1999)
92. H.Randriamahazaka, V.Noel, C.Chevrot. *J. Electroanal. Chem.*, **521**, 107 (2002)
93. H.Randriamahazaka, V.Noel, C.Chevrot. *J. Electroanal. Chem.*, **556**, 35 (2003)
94. Н.М.Алпатова, Е.В.Овсянникова, Ф.Ионас, К.Кирхмайер, Е.Ю.Писаревская, М.Ю.Грошева. *Электрохимия*, **38**, 655 (2002)
95. S.H.Glarum, J.H.Marshall. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 142 (1987)
96. I.Rubinstein, E.Sabatani, J.Rishpon. *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 3078 (1987)
97. T.Komura, T.Yamaguti, K.Takahasi. *Electrochim. Acta*, **41**, 2865 (1996)
98. T.Komura, Y.Funahasi, T.Yamaguti, K.Takahasi. *J. Electroanal. Chem.*, **446**, 113 (1998)
99. K.Martinus, G.Lang, G.Inzelt. *J. Electroanal. Chem.*, **433**, 1 (1997)
100. G.Láng, M.Ujvári, G.Inzelt. *Electrochim. Acta*, **46**, 4159 (2001)
101. M.Ujvári, G.Láng, G.Inzelt. *Electrochem. Commun.*, **2**, 497 (2000)
102. S.Kunimura, T.Ohsaka, N.Oyama. *Macromolecules*, **21**, 894 (1988)
103. R.I.Tucceri, C.Barbero, J.J.Silber, L.Sereno, D.Posadas. *Electrochim. Acta*, **42**, 919 (1997)
104. D.Gonçalves, R.C.Faria, M.Yonashiro, L.O.S. Bulhoes. *J. Electroanal. Chem.*, **487**, 90 (2000)
105. K.Malek, F.Gobal. *Synth. Met.*, **113**, 167 (2000)
106. C.Barbero, R.I.Tucceri, D.Posadas, J.J.Silber, L.Sereno. *Electrochim. Acta*, **40**, 1037 (1995)
107. F.J.Rodríguez Nieto, D.Posadas, R.I.Tucceri. *J. Electroanal. Chem.*, **434**, 83 (1997)
108. T.Komura, Y.Ito, T.Yamaguti, K.Takahasi. *Electrochim. Acta*, **43**, 723 (1998)
109. F.J.Rodríguez Nieto, R.I.Tucceri. *J. Electroanal. Chem.*, **416**, 1 (1996)
110. E.M.Genies, E.Vieil. *Synth. Met.*, **20**, 97 (1987)
111. S.N.Hoier, S.-M.Park. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5188 (1992)
112. K.Meerholz, J.Heinze. *Electrochim. Acta*, **41**, 1839 (1996)
113. M.A.Vorotyntsev, J.P.Badiali. *Electrochim. Acta*, **39**, 289 (1994)
114. S.W.Feldberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4671 (1984)
115. Y.Tezuka, K.Aoki, K.Shinozaki. *Synth. Met.*, **30**, 369 (1989)
116. V.Z.Barsukov, S.Chivikov. *Electrochim. Acta*, **41**, 1773 (1996)
117. K.Meerholz, J.Heinze. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 692 (1990)
118. A.Smie, J.Heinze. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 363 (1997)
119. A.A.Nekrasov, V.F.Ivanov, A.V.Vannikov. *J. Electroanal. Chem.*, **482**, 11 (2000)
120. A.A.Nekrasov, V.F.Ivanov, A.V.Vannikov. *Electrochim. Acta*, **46**, 4051 (2001)
121. J.Bisquert, G.Gracia-Belmonte, F.Fabregat-Santiago, N.S.Ferriols, M.Yamashita, E.C.Pereira. *Electrochem. Commun.*, **2**, 601 (2000)
122. J.Bisquert, G.Gracia-Belmonte, F.Fabregat-Santiago, P.R.Bueno. *J. Electroanal. Chem.*, **475**, 152 (1999)

CHARGE TRANSFER PROCESSES IN CONDUCTIVE POLYMER FILMS

V.V.Malev, V.V.Kondratiev

Department of Chemistry, St. Petersburg State University

26, Universitetsky pr., Petrodvorets, 198504 St. Petersburg, Russian Federation, Fax +7(812)428–6939

The existing model views on the charge transfer processes in the films of electroactive polymers are considered. Examples of using appropriate approaches to interpretation of the data of electrochemical measurements are given. The attention is focused on the interpretation of the results on the impedance of modified electrodes. On this basis, conclusions concerning the most topical problems in the study and description of the processes in question are drawn.

Bibliography — 122 references.

Received 12th April 2005