

На правах рукописи

КОНДРАТЬЕВ

ВенIAMин Владимирович

**ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ПЛЕНКАХ
ЭЛЕКТРОАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

специальность 02.00.05 - электрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Санкт-Петербург

2005

Работа выполнена на кафедре электрохимии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Научный консультант:	доктор химических наук, профессор Малев Валерий Вениаминович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Цирлина Галина Александровна
	доктор химических наук, профессор Балашов Константин Павлович
	доктор химических наук, профессор Михельсон Константин Николаевич
Ведущая организация:	Санкт-Петербургский Технологический Институт (Технический университет)

Защита диссертации состоится "6" октября 2005 г. в 14 час. на заседании диссертационного Совета Д 212.232.40 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 198004, Санкт-Петербург, Средний проспект, 41/43, Большая химическая аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26, Химический факультет.
Автореферат разослан "25" августа 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



А.А. Белостин

2007-4
11301

2447825

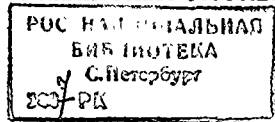
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Исследование твердофазных электродных процессов в пленках электроактивных материалов получило широкое развитие в последние десятилетия, став самостоятельным и интенсивно развивающимся направлением современной электрохимии.

Особенно большой импульс получили исследования полимер-модифицированных электродов, представляющих собой системы, образованные электропроводящей подложкой с осажденной на ее поверхности электроактивной полимерной пленкой. Устойчивый интерес к полимер-модифицированным электродам связан, прежде всего, с перспективами их практического использования, в частности, в качестве новых электродных материалов для создания новых химических и фотохимических источников энергии, электрохромных дисплеев, новых типов полупроводниковых материалов, электронных и оптоэлектронных устройств. Успехи в развитии этого направления открывают принципиально новые возможности для создания практически важных электродных материалов, открывают путь к совершенствованию технологии их синтеза и реализации потенциальных возможностей их применения. Исследование кинетики процессов переноса заряда в электроактивных полимерах представляет и самостоятельный научный интерес в связи со сложным и малоизученным механизмом процессов.

Несмотря на достигнутый существенный прогресс в понимании механизмов переноса заряда в подобных системах, развитие исследований электроактивных полимеров, в основном, носит экстенсивный характер. Подавляющее число работ имеет выраженную материаловедческую направленность. Имеет место явный разрыв между теоретическими работами по описанию процессов переноса заряда в электроактивных полимерах и экспериментальными работами. Особенно обращает на себя внимание ограниченное число работ, направленных на получение количественных характеристик процессов переноса заряда.

Это обстоятельство можно объяснить затруднениями, связанными с интерпретацией получаемых результатов. Очевидно, что при таких исследованиях важно контролировать структурные особенности получаемых пленок, которые, как известно, сильно влияют на их электрохимические и оптические свойства. Имеющая место недостаточная изученность механизмов переноса заряда в пленках электроактивных материалов часто обусловлена ограниченностью сведений об их структурных особенностях: не всегда установлены стехиометрия и продукты электродных реакций; не ясно, какая доля потенциально электроактивных фрагментов участвует в процессе; свойства модифицирующей пленки могут быть неоднородны по ее толщине и степень неоднородности в целом может зависеть от толщины пленки. Из сказанного следует, что только на основе комплексного подхода, включающего совместное изучение структурно-химических особенностей



материала пленок и кинетических параметров протекающих в них процессов может быть получена целостная картина процессов переноса заряда в этих объектах.

Все это определяет актуальность и значимость систематических исследований механизма транспорта заряда в пленках электроактивных полимеров в зависимости от условий синтеза и структуры электроактивной пленки, природы и концентрации омывающего электролита и других экспериментальных факторов.

Целью работы являлось установление детального механизма переноса заряда в электроактивных пленках гексацианоферратов металлов и поли-3-алкилтиофенов, выявление природы скорость-определяющих стадий и отыскание взаимосвязи кинетических параметров как со структурными особенностями пленки, так и составом омывающего электролита, а также развитие теории хроноамперометрического метода исследования полимер-модифицированных электродов и его последовательное применение при интерпретации получаемых данных.

Для достижения этой цели было необходимо решить следующие задачи:

- уточнить структуру изучаемых пленок и стехиометрию электродных процессов;
- с использованием электрохимических и структурно-физических методов получить достаточную полную базу экспериментальных данных для характеристики электроактивных пленок;
- изучить влияние толщины пленок, потенциала электрода, состава омывающего электролита и структуры пленок на установленные кинетические параметры.
- провести сравнительный анализ получаемых электрохимических параметров для репрезентативных пленок, имеющих выраженные структурные особенности, с целью установления взаимосвязи между свойствами и структурой полимеров;
- выбрать адекватную модель переноса заряда в пленках, разработать методологию получения, проверки и обработки соответствующих экспериментальных результатов для используемых методов исследования;
- на основе анализа экспериментальных данных проверить степень выполнения основных следствий теории;
- на основе теоретической модели пленки провести расчеты кинетических параметров процессов из экспериментальных данных, полученных разными методами, и проверить их совместимость.

В качестве **объектов исследования** нами были выбраны пленки на основе гексацианоферратов металлов, относящиеся к классу типичных редокс-полимеров, и пленки поли-3-алкилтиофенов, относящиеся к классу проводящих полимеров. Эти системы рассматривались как экспериментальные модельные системы для выявления общих закономерностей кинетики процессов. Несмотря на различную химическую природу изучаемых пленок общим для них является то, что они относятся к классу электроактивных материалов, обладающих

смешанной электронно-ионной проводимостью. Они способны заряжаться или разряжаться по всему объему фазовой пленки за счет обмена зарядами с электронно-проводящей подложкой и раствором электролита, контактирующим с пленкой. Присутствие раствора электролита играет важную роль для реализации процессов заряда/разряда электроактивных материалов, так как позволяет поддерживать электронейтральность пленки.

Следует отметить, что обе группы исследованных нами материалов имеют важное практическое значение, и поэтому полученные для этих систем количественные кинетические данные имеют самостоятельное значение и могут быть использованы при решении практических задач.

Методы исследования. В работе использовались основные электрохимические методы исследований, такие как циклическая вольтамперометрия, низкоамплитудная хроноамперометрия и спектроскопия фарадеевского импеданса. Для характеристики структуры и состава исследуемых материалов, установления стехиометрии электродных процессов использовали методы электрохимических кварцевых микровесов, электронной спектроскопии и ИК-спектроскопии, в том числе в вариантах нарушенного полного внутреннего отражения и диффузного отражения, методы атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии, а также сканирующей электронной микроскопии.

Научная новизна полученных в диссертации результатов заключается в том, что впервые проведено систематическое количественное исследование процессов переноса заряда в пленках полиядерных гексацианоферратов железа и индия, а также в пленках ряда поли-3-алкилтиофенов (поли-3-метил-, поли-3-октил-, поли-3-додecil-тиофена) методами низкоамплитудной хроноамперометрии и спектроскопии фарадеевского импеданса в зависимости от природы и концентрации омывающего раствора электролита, толщины пленки и степени ее окисления.

На основе модели однородной пленки впервые предложено теоретическое описание релаксационных кривых ток-время для полимер-модифицированных электродов при использовании метода низкоамплитудной хроноамперометрии и установлены некоторые диагностические критерии для выявления природы скорость-определяющих стадий.

Проведен последовательный анализ экспериментальных данных с использованием теоретической модели однородной пленки. Показано удовлетворительное согласие экспериментальных данных с теоретическими закономерностями модели для случаев относительно компактных и упорядоченных по структуре пленок на основе гексацианоферратов металлов. В рамках той же модели показано правильное предсказание тенденций в изменении основных параметров в

случае пленок поли-3-алкилтиофенов (поли-3-октилтиофена и поли-3-додecilтиофена).

Рассчитаны и обсуждены количественные параметры процессов переноса заряда (коэффициенты диффузии, сопротивления межфазного переноса заряда), а также величины емкости межфазных границ раздела и объема пленки, полученные в разных условиях (степень окисления пленки, толщина, природа и концентрация омывающего электролита).

Впервые для пленок гексацианоферратов металлов обнаружен эффект связывания однозарядных катионов фонового электролита с отрицательно заряженными фрагментами пленки гексацианоферрата индия.

Установлена природа лимитирующих процессов межфазного переноса заряда в изучаемых пленках гексацианоферрата индия и ряда поли-3-алкилтиофенов.

К новым результатам следует также отнести данные по исследованию морфологии пленок поли-3-алкилтиофенов с разными по природе заместителями и обнаруженную корреляцию между структурными особенностями пленок и их электрохимическими свойствами.

Практическая ценность работы заключается в том, что полученные данные по кинетике процессов переноса заряда в пленках гексацианоферратов металлов и поли-3-алкилзамещенных тиофенов создают научную основу для оптимизации работы разрабатываемых практических устройств на основе электроактивных полимерных пленок. Предложены теоретические соотношения для анализа и интерпретации хроноамперометрических данных для полимер-модифицированных электродов и установлены диагностические критерии для выявления природы скорости-определяющих стадий. Развитые методологические основы исследования пленок и модельные представления транспорта заряда могут быть использованы для анализа механизмов переноса заряда в других подобных системах, имеющих важное прикладное значение.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Кинетические параметры процессов переноса заряда в пленках гексацианоферратов железа и индия, а также пленок поли-3-алкилтиофенов (коэффициенты диффузии, сопротивления межфазного переноса заряда, величины емкости межфазных границ раздела и толщи пленки) и их зависимость от степени окисления, природы и концентрации омывающего электролита, природы заместителя в алкилтиофенах.

2. Математические соотношения для анализа и интерпретации релаксационных кривых ток-время, полученные для полимер-модифицированных электродов на основе модели однородной пленки. Диагностические критерии для выявления природы скорости-определяющих стадий, критерии совместимости данных хроноамперометрии и импеданса.

3. Диффузионно-миграционный характер процессов транспорта заряда, протекающих в объеме исследуемых пленок электроактивных полимеров.

4. Природа лимитирующих процессов межфазного переноса заряда в изучаемых пленках гексацианоферрата индия и пленках поли-3-алкилтиофенов.

5. Эффекты связывания катионов фонового электролита с отрицательно заряженными фрагментами пленки гексацианоферратов металлов.

6. Неоднородность пленок гексацианоферратов металлов и поли-3-алкилтиофенов, электрохимические отклики многофазных пленок.

7. Данные по морфологии пленок поли-3-алкилтиофенов, полученные методами сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Взаимосвязь кинетических параметров со структурой пленок.

Личный вклад соискателя. Соискателем осуществлено планирование всех исследований, лично и с помощью аспирантов и студентов выполнены все основные эксперименты, часть структурно-физических измерений с использование техники сканирующей электронной, атомно-силовой и туннельной микроскопии. Соискателем совместно с соавторами предложен метод низкоамплитудной хроноамперометрии для исследования электроактивных полимеров, получены и проанализированы основные теоретические соотношения этого метода. Соискателем написано подавляющее большинство статей и докладов по теме диссертации.

Апробация работы. Основные материалы диссертационной работы были представлены и обсуждены на Фрумкинских чтениях и симпозиумах (Москва, 1990; Дубна, Московской обл., 1995; Москва, 2000), 2-ой Научной сессии УНЦХ (Санкт-Петербург, 1998), на международной конференции по электрохимии поверхности (Порто, Португалия, 1998), на 2-ой Балтийской международной конференции по электрохимии (Паланга, Литва, 1999), на совещании Международного электрохимического общества (Дюссельдорф, Германия, 2002), на международной конференции по спектроскопии проводящих полимеров (Москва, 2002), на городском семинаре по теоретической и прикладной электрохимии (Санкт-Петербург, 2003), 3-ей Научной сессии УНЦХ (Санкт-Петербург, 2004).

Публикации. Основные материалы по теме диссертации опубликованы в 20 статьях и 16 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов и списка литературы. Работа изложена на 387 страницах машинописного текста, содержит 188 рисунков, 6 схем и 17 таблиц. Список литературы включает 247 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении кратко охарактеризовано современное состояние исследований в области электроактивных полимеров, обоснованы актуальность темы диссертации и выбор объектов исследования.

Первая глава диссертационной работы посвящена обзору литературы и состоит из пяти разделов. В первом из них дается общая характеристика полимер-модифицированных электродов, рассматриваются два основных класса электроактивных полимеров: электропроводящие полимеры с сопряженной системой π -связей и редокс-полимеры. Обсуждаются особенности механизма проводимости для этих двух классов электроактивных материалов, связанные с наличием локализованных и делокализованных редокс-центров, и аналогия в фундаментальных процессах сопряженного электронно-ионного переноса в объеме материала.

Во втором разделе рассматриваются модельные представления о процессе переноса заряда в пленках электроактивных полимеров. Отмечается, что существуют два принципиальных подхода к математическому моделированию свойств пленок: 1) модель гомогенной, однородной по свойствам пленки; 2) модель пористой пленки. В наиболее общей форме модель однородной пленки представлена в работах М.А. Воробьевца, К.Габриэли, К. Деслуа, М. Матиаса и О. Хааса. На сегодняшний день модель однородной пленки является наиболее разработанной, в то время как для модели пористой пленки существуют лишь наброски теории, отсутствуют теоретические соотношения для различных методов исследования, которые позволяли бы осуществлять проверку ее работоспособности на основе анализа экспериментальных данных.

Рассматриваются основные положения модели однородной пленки, в которой учитывается ограниченное количество редокс-мест в пленке («эффект насыщения») и наличие притягательных / отталкивательных взаимодействий между ними («эффект короткодействия»). Перенос электронов в пленке рассматривается как электроно-обменная реакция между неподвижными редокс-центрами, способными менять свою степень окисления в ходе такой реакции (так называемый «прыжковый» механизм электронной проводимости). При этом возникающее локальное изменение плотности заряда компенсируется зарядом поступающего в пленку противоиона из омывающего электролита. Приводятся уравнения для потоков электронов и противоионов в толще пленки, выведенные на основе этой модели.

В третьем разделе изложены теоретические основы электрохимических методов исследования (циклическая вольтамперометрия и фарадеевский импеданс) процессов переноса заряда в пленках электроактивных полимеров. В четвертом разделе приводятся сведения о структуре и электрохимических свойствах пленок полиадерных гексацианоферратов металлов. В пятом разделе приводится обзор

литературных данных по синтезу, структуре и электрохимическим свойствам пленок поли-3-алкилтиофенов.

На основании анализа литературных данных сделан вывод об ограниченности информации по количественной оценке параметров процессов переноса заряда в электроактивных пленках и на их границах с раствором и подложкой. Показано, что полученные в разных работах результаты достаточно противоречивы и их трактовка приводит иногда к взаимоисключающим выводам по ключевым вопросам кинетики переноса заряда. В заключении обзора более детально сформулированы задачи работы.

В Главе 2 в рамках модели однородной пленки приведен вывод основных теоретических соотношений для метода низкоамплитудной хроноамперометрии, впервые использованного нами для полимер-модифицированных электродов.

Согласно модели пленка рассматривается как однородная в среднем структура и ее толщина L существенно больше толщины диффузных слоев, образующихся вблизи границ раздела пленка/раствор и пленка/металл. Полагается, что все переменные (электрический потенциал и концентрации подвижных и неподвижных носителей заряда) являются функциями времени t и единственной пространственной координаты z по нормали к поверхности электрода.

Транспорт электронов внутри пленки представляется как электронообменная реакция между атомами в узлах правильной решетки (неподвижными редокс-центрами), способными менять свое валентное состояние в ходе этой реакции: $[Ox]^{z_{Ox}} + e \rightleftharpoons [Red]^{z_{Ox}-1}$, сопровождаемой диффузией противоионов (подвижных переносчиков заряда). Пленка рассматривается как однородный плотный слой с толщиной L .

В частном случае лишь одного сорта ионных носителей тока (с зарядностью z_m) выражения для плотностей потоков "неподвижных" (электронных) j_i и "подвижных" (ионных) j_m компонентов записываются для такой модели в следующем виде:

$$j_i = -D_i \left\{ \frac{\partial C_R}{\partial z} - C_R (1 - \theta_R) \left[\frac{\partial \Phi}{\partial z} - a \frac{\partial \theta_R}{\partial z} \right] \right\} \quad (1)$$

$$j_m = -D_m \left\{ \frac{\partial C_m}{\partial z} + z_m C_m \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right\}, \quad (2)$$

где C_R и $\theta_R = C_R/n$ – концентрация восстановленных фрагментов пленки и степень заполнения ими общего числа n редокс мест; $\Phi = FE(z)/RT$ – безразмерная разность потенциалов относительно толщи примыкающего раствора на расстоянии z от поверхности раздела металл / пленка; D_i и D_m – электронный и ионный коэффициенты диффузии; a – «безразмерная» (в единицах RT) аттракционная постоянная, характеризующая энергию

межчастичных взаимодействий. Соотношения (1, 2), дополненные уравнениями материального баланса:

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} + \frac{\partial j_l}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial c_m}{\partial t} + \frac{\partial j_m}{\partial z} = 0 \quad (3)$$

при учете соответствующих граничных условий, позволяют получить уравнение для отклика тока при наложении скачка потенциала малой амплитуды:

$$\tilde{j}(t) = \exp[Q^2 t'] [1 - \operatorname{erf}(Q^2 t')^{1/2}] = I(t) / I(0) \quad (4),$$

где Q – параметр, определяемый значениями ионного и электронного коэффициентов диффузии, а также отношением концентраций окисленных и восстановленных форм,

$$Q = \frac{\alpha}{q_1} = \frac{1}{z_m} \frac{D_l}{D_m} \varepsilon + z_m \frac{D_m}{D_l} \frac{1}{\varepsilon} < 1, \text{ где } \varepsilon = \frac{\theta_R^0 (1 - \theta_R^0)}{(\theta_R^0 - z_{ox})} \quad (5)$$

$I(t)$ и $I(0)$ – плотности токов в данный момент времени t и $t=0$ соответственно, $t' = t D_{eff} L^{-2}$ – приведенное время и t – реальное время.

Из приведенных результатов следует, что форма релаксационной зависимости ток – время $I(t)$ определяется отношением рассматриваемых времен к параметру Фурье, $\frac{L^2}{D_{eff}}$, где

$$D_{eff} = \frac{D_l D_m \{C_R^0 (1 - \theta_R^0) + z_m (C_R^0 - z_{ox} n) [1 + a \theta_R^0 (1 - \theta_R^0)]\}}{D_l C_R^0 (1 - \theta_R^0) + z_m D_m (C_R^0 - z_{ox} n)} \quad (6)$$

-- эффективный коэффициент диффузии носителей тока в пленке.

Для предельного случая малых времен регистрации удовлетворяющих условию $t < Q^2 \frac{L^2}{D_{eff}}$ спад тока во времени дается зависимостью:

$$I(t) = I(0) - 2 \frac{q_1}{\alpha} I(0) \left(\frac{t D_{eff}}{\pi L^2} \right)^{1/2} \left[1 - \pi (t D_{eff} / L^2)^{1/2} \right] \quad (7)$$

а для времен регистрации, удовлетворяющих условию $Q^2 < t D_{eff} / L^2 < 1$, следует пропорциональность тока обратному корню из времени:

$$I(t) = \frac{\alpha I(0)}{q_1} \left(\frac{L^2}{\pi D_{eff} t} \right)^{1/2} \quad (8)$$

Параметр мгновенный ток $I(0)$ определяется уравнением:

$$I(0) = \frac{F^* \Delta E \{D_l C_R^0 (1 - \theta_R^0) + z_m D_m c_m\}}{RTL} \quad (9)$$

Вместе с тем, из (4) следует, что для безразмерных времен $t' > 1$ должны возникать отклонения от уравнения (8). Надо отметить, что такие отклонения связаны с ограниченностью толщин пленки; волна изменения концентрации ионов (редокс-форм), возникая в момент задания скачка потенциала на том или ином краю пленки, при $t' = 1$ достигает противоположного края пленки, что и приводит к последующему изменению характера релаксации тока.

Приведенные соотношения позволяют проводить количественный анализ экспериментальных релаксационных кривых и проверять следствия теории. Так, результаты хроноамперометрических данных для малых величин времени должны давать линейные зависимости $I(t) - t^{1/2}$, а анализ для средних времен должен приводить к линейным зависимостям котрелловского типа, т.е. линейной зависимости в координатах $I(t) - 1/t^{1/2}$. Определяемые при этом тангенсы углов наклона соответствующих зависимостей

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \frac{2}{\pi^{1/2}} I(0) \frac{q_1}{\alpha} \frac{D_{\text{eff}}^{1/2}}{L} = \frac{dI(t)}{d(t^{1/2})} \quad \text{при } t < \left(\frac{\alpha}{q_1}\right)^2 \frac{L^2}{D_{\text{eff}}} \quad (10)$$

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = I(0) \frac{\alpha}{q_1 \pi^{1/2}} \frac{L}{D_{\text{eff}}^{1/2}} = \frac{dI(t)}{d(t^{-1/2})} \quad \text{при } \left(\frac{\alpha}{q_1}\right)^2 \frac{L^2}{D_{\text{eff}}} < t < 1 \quad (11)$$

позволяют рассчитать мгновенный ток $I(0)$, поскольку $\operatorname{tg} \alpha_1 \operatorname{tg} \alpha_2 = \frac{2}{\pi} I^2(0)$, и параметр $Q = q_1 / \alpha \cdot (D_{\text{eff}}^{1/2} / L)$.

Эти соотношения были использованы для экспериментальной проверки и анализа получаемых данных по хроноамперометрии.

Глава 3 включает описание методики исследований. Пленки гексацианоферратов железа(III) (ГЖ) или берлинской лазури электрохимически синтезировали известным из литературы способом на платиновых электродах путем электроосаждения в потенциостатических условиях при потенциале 0,5 В из растворов, содержащих $5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М аква-ионов железа(III) и $5 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М феррицианид-ионов при pH 2,0. Пленки гексацианоферрата индия (ГИ) осаждали на платиновые, графитовые и стеклоуглеродные электроды. Все синтезы проводили из свежеприготовленных растворов. Толщины пленок ГЖ и ГИ оценивали по заряду, определяемому площадью пиков циклических вольтамперограмм. В качестве фоновых электролитов использовались соли: LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , KCl , CsNO_3 и NH_4NO_3 . Для приготовления растворов и промывания ячейки использовалась бидистиллированная вода.

Синтез пленок поли-3-метилтиофена, поли-3-октилтиофена и поли-3-додecilтиофена проводили на платиновых электродах путем электроосаждения в гальваностатических условиях, из растворов, содержащих 0,02–0,1 М соответствующего мономера (фирма Aldrich) и 0,5 М перхлората лития в ацетонитриле. В качестве фоновых электролитов

при исследованиях использовались безводные соли: перхлорат лития ("х.ч." и 98% (Aldrich)), тетрафторборат тетрабутиламмония (99%, Aldrich) и гексафторфосфат тетрабутиламмония (electrochemical grade $\geq 99\%$, Fluka), прокаленные в сушильном шкафу до постоянного веса. Растворы готовились в ацетонитриле ("ос.ч.", фирма «Криохром»), содержание воды не более 0.01 - 0.03%.

Циклическая вольтамперометрия и хроноамперометрия. Значения потенциала электрода задавали с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8. Данные регистрировали в численном виде с помощью быстродействующего интерфейса связи потенциостата с компьютером «Графит-2». Электрохимические эксперименты проводили в трехэлектродной термостатируемой ячейке.

Спектроскопия электрохимического импеданса. Измерения импеданса проводили с использованием электрохимических комплексов AUTOLAB PGSTAT30 с импедансной приставкой (Eco Chemie, Нидерланды) и PAR M378 Electrochemical Impedance System, M273 Potentiostat/Galvanostat (EG&G, PARC, USA) с компьютерным управлением в интервале частот $100 \text{ кГц} \div 0.1 \text{ Гц}$.

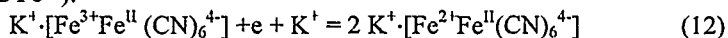
Микрогравиметрические измерения проводили с использованием электрохимических кварцевых микровесов в составе комплекса QCM100 (Quartz Crystal Microbalance Analog Controller, Stanford Research Systems, США). ИК-спектры пленок регистрировали с помощью спектрофотометров ИКС-22 и Perkin Elmer 1700. Электронные спектры поглощения пленок регистрировали на спектрофотометре Specord-40.

Исследования топографии поверхности пленок с помощью сканирующего туннельного микроскопа («Смена», Зеленоград) и с помощью атомно-силового микроскопа («NanoEducator» (НТ-МДГ, Россия) проводили в лаборатории СКБ «Аналитприбор», г. Санкт-Петербург. Исследования пленок методом сканирующей электронной микроскопии проводились на электронном микроскопе JSM-35CF (Jeol, Япония) с ускоряющим напряжением 20 кВ в НПО Государственный институт прикладной химии (г. Санкт-Петербург). Образцы предварительно покрывались слоем золота толщиной 20-50 Å методом катодного распыления на установке "Polaron" (Англия).

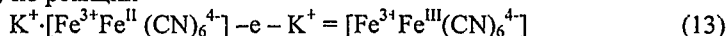
Представленные в диссертации экспериментальные результаты и их интерпретация изложены в Главах 4 и 5. Общий подход в исследованиях заключался сначала в нахождении условий электросинтеза, условий изучения, приводящих к устойчивым воспроизводимым откликам пленок, при этом тщательно контролировали предисторию пленки. Первичная характеристика электрохимических свойств электроактивных пленок проводилась на основе анализа циклических вольтамперограмм (ЦВА), что позволяло выявить качественные закономерности процессов, сделать предварительные выводы об их природе, оценить диапазон электроактивности и т.п. Только после получения этих данных на

репрезентативных пленках использовали основные электрохимические методы и в ряде случаев структурно-физические методы исследований.

Результаты экспериментальных исследований и анализа данных по редокс-пленкам на основе гексацианоферратов железа и индия приведены в Главе 4. Гексацианоферраты переходных металлов могут иметь несколько типов кристаллических структур, из которых наиболее распространенными являются системы с кубической решеткой, имеющей канальное строение. В узлах кубической решетки находятся два сорта редокс-активных центров, так называемые внешнесферные ионы Fe^{3+} (в высокоспиновой электронной конфигурации) и внутрисферные ионы железа Fe(II) (в низкоспиновой электронной конфигурации). Два сорта редокс-центров могут, соответственно, участвовать в двух редокс-процессах, которые можно представить уравнениями (восстановление ионов Fe^{3+}):



приводит к образованию формы прусская белая (ПБ), а окисление ионов Fe(II) по реакции



— к образованию формы берлинская зеленая.

Соответственно, на циклических вольтамперограммах пленки ГЖ обнаруживаются две пары редокс-пиков с формальными потенциалами редокс-процессов (12) и (13) около 0,2 В и 0,9 В.

На основании анализа циклических вольтамперограмм, полученных при разных скоростях развертки потенциала (10–200 мВ/с), сделан вывод об обратимом или квазиобратимом протекании переноса заряда в пленках ГЖ. Величины количества электричества, определяемые как площадь под катодной и анодной ветвями вольтамперной кривой для первого и второго редокс-процессов, практически совпадали друг с другом и не зависели от скорости развертки потенциала.

Исследования электрохимического синтеза пленок гексацианоферрата железа с помощью электрохимических кварцевых микровесов показали, что на зависимости прироста массы осадка на электроде от пропущенного количества электричества $Q(m)$ имеются два характерных линейных участка с разным наклоном. Это говорит об изменении условий формирования пленки со временем. Из начального линейного участка определена средняя молярная масса $W = F \, dm/dQ$ осадка в расчете на моль электронов 690 ± 14 г/моль, что указывает на формирование при синтезе пленки так называемой нерастворимой формы полиядерного гексацианоферрата железа состава $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Уменьшение прироста массы осадка в расчете на фарадей электричества говорит о формировании при больших временах синтеза пленки с другой более дефектной структурой с вакансиями по ионам железа или при синтезе часть формирующейся берлинской лазури не встраивается в структуру пленки, оставаясь в растворе в виде коллоидных форм или осадка. Методом циклической вольтамперометрии показано, что при

циклировании потенциала пленки в диапазоне потенциалов 0,0–1,3 В в растворах нитрата калия исходная форма берлинской лазури постепенно трансформируется в растворимую форму $KFe[Fe(CN)_6]$.

Необходимым условием протекания обоих редокс-процессов является участие ионов калия в реакции в качестве противоионов. На момент начала наших работ существовала дискуссия о возможном альтернативном механизме редокс-процесса с участием анионов, поэтому нами было уделено внимание специальному исследованию стехиометрии этих процессов.

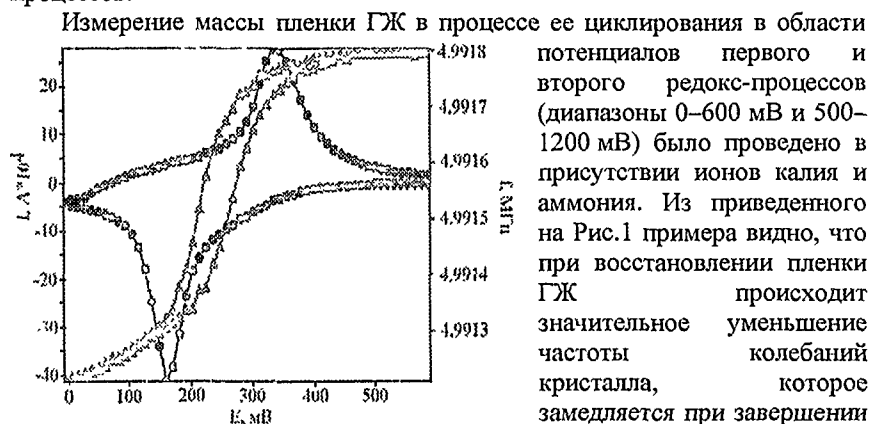


Рис.1. ЦВА и зависимость частоты кварца от потенциала пленки гексацианоферрата железа в 1М KNO_3 .

Наблюдаемое изменение частоты свидетельствует о соответствующем изменении массы пленки и качественно согласуется с тем, что при восстановлении пленки ГЖ происходит вход в пленку заряд-компенсирующих ионов и их выход из пленки при ее окислении. Аналогичные изменения массы происходят при циклировании потенциала пленки ГЖ в области второго редокс-процесса. Из наклонов зависимостей $\Delta m - \Delta Q$ для основного диапазона потенциалов электроактивности пленок оценены средние приросты массы в расчете на моль электронов, которые оказались близкими к 36 г/моль и 34 г/моль для первого и второго редокс-процессов в растворах нитрата калия. Т.о. масса ионных переносчиков заряда не изменяется при переходе от первого ко второму редокс-процессу, а полученные величины оказались близки к массе иона калия. Аналогичные исследования в растворе нитрата аммония дают экспериментальную величину изменения молярной массы в расчете на фарадей электричества около 16 г/моль, что близко к величине массы катиона NH_4^+ . Полученные данные подтверждают стехиометрию процессов с участием катионов в качестве противоионов и позволяют сделать вывод о том, что внедрение/выход противоионов в пленку ГЖ в

области потенциалов первого и второго редокс-процессов происходит без значительного переноса воды, или вход воды в составе гидратной оболочки ионов компенсируется соответствующим ее выходом из объема пленки.

Оценка степени участия осажденного соединения ГЖ в редокс-процессах проводилась с использованием *in-situ* методов ИК-спектроскопии в варианте НПВО и электронной спектроскопии. Измерения спектров НПВО пленки ГЖ, нанесенной на оптическую призму, одна из граней которой была покрыта гонким слоем золота и служила электродом, были проведены *in situ* в специальной спектроскопической ячейке в растворе 0,5 М K_2SO_4 (рН 2,0) при поддержании во время измерений заданного потенциала. Показано, что при потенциалах электрода 0,1–0,6 В наблюдается одна характерная для валентных колебаний $C\equiv N$ групп в пленке полоса поглощения при 2066–2070 cm^{-1} . При окислении пленки при потенциалах 1,1 и 1,2 В наблюдалось появление полосы поглощения при 2150 cm^{-1} , связанной с изменением валентных колебаний $C\equiv N$ групп в составе окисленных фрагментов $Fe^{3+}...N\equiv C-Fe^{III}$. Предполагая, что соотношение интенсивностей полос поглощения при 2066–2070 cm^{-1} и 2150 cm^{-1} отражает соотношение концентраций редокс-центров с разными степенями окисления, были проведены оценки степени окисления пленки при изучаемых потенциалах. По данным этих измерений получено, что доля полностью окисленных центров в слое пленки на электроде составляет приблизительно 84 %. Оценки полноты окисления пленки были также сделаны путем измерений электронных спектров поглощения, которые регистрировали на электрохромном полуэлементе, состоящем из стекла, покрытого методом катодного напыления электропроводящим слоем смешанного оксида SnO_2/In_2O_3 , и далее пленкой электрохимически осажденного ГЖ. Из соотношения интенсивностей полосы поглощения с максимумом около 690 нм в окисленном и восстановленном состоянии пленки (в диапазоне потенциалов первого редокс-перехода 0,0–0,7 В) оценено, что не более 10 % редокс-центров в пленке может оставаться неактивными в изучаемом диапазоне потенциалов.

Топографию поверхности поликристаллических "воздушно-сухих" пленок ГЖ исследовали методом сканирующей туннельной микроскопии. На типичных СТМ-изображениях поверхности пленки, наблюдалась квазирегулярная структура из зерен размером 10–20 нм, выстроенных в цепочки (длиной 50–200 нм), ориентированные в направлении токоподвода. Полученные образы поверхности пленок ГЖ указывают на мелкокристаллическую структуру осадка и согласуются с моделью кристаллитного строения пленок — отсутствие далеко простирающейся полимерной сетки и наличие относительно небольших сросшихся между собой кристаллов гексацианоферратов металлов.

Установлено, что в зависимости от условий синтеза возможно получение пленок гексацианоферрата индия, которые можно условно

отнести к двум типам. На ЦВА пленок ГИ типа 1, получаемых из растворов, содержащих избыток солей калия (0,5 М), присутствовала пара симметричных пиков с формальным потенциалом редокс-процесса около 0,78 В. Исследования ЦВА в зависимости от скорости развертки потенциала в растворах нитрата калия показали, что токи катодного и анодного пиков пленок ГИ типа 1 подчиняются закономерностям, характерным для диффузионно-контролируемых процессов. Для пленок ГИ типа 2, получаемых в растворах с низкой концентрацией солей калия (0,01 М), наблюдались более сложные ЦВА. На анодной ветви вольтамперных кривых такой пленки в области потенциалов 0,8 В наблюдался «предпик» и основной пик при более положительных потенциалах, максимум которого не регистрируется в диапазоне потенциалов 0,2–0,9 В. Этим пикам соответствует меньший по амплитуде сложный катодный пик, по-видимому, также отвечающий протеканию двух процессов.

Возникновение двух пар пиков для единственного процесса перезарядки внутрисферных ионов железа можно объяснить их различным энергетическим состоянием в пленке. Причиной неодинакового состояния ионов железа может быть формирование сложных пленок, содержащих фазы различного состава, соотношение между которыми определяет электрохимическое поведение пленок ГИ. В одной из фаз, образующейся в присутствии избытка ионов калия, в реакции переноса заряда участвуют катионы щелочного металла фоновой электролита («калиевая» фаза со стехиометрией $KInFe(CN)_6$), а в другой – вовлеченные в пленку в процессе синтеза междоузельные ионы индия («индиевая» фаза – $In_4[Fe(CN)_6]_3$). Окисление последней формы при наиболее положительных потенциалах электрода приводит к выбросу ионов индия(III), которые затем, в ходе обратного процесса частично замещаются на катионы фоновой электролита.

После трансформации пленки ГИ в растворе 1 М KNO_3 наблюдалось возникновение характерной для «калиевой» фазы пары пиков с формальным потенциалом около 0,8 В. Эти данные также подтверждают сложный двухфазный характер пленки. Основные количественные исследования проводили для пленок ГИ первого типа.

С использованием уравнений для импеданса полимер-модифицированных электродов, полученных в работе Матиаса и Хааса (Mathias M., Haas O. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 3174), и полученных в диссертации уравнений для низкоамплитудной хроноамперометрии проведена экспериментальная проверка выполнения следствий теории транспорта заряда в пленках электроактивных полимеров.

Анализ релаксационных кривых ток-время на основе модели однородной пленки.

Приведенные в диссертации данные по хроноамперометрии пленок гексацианоферратов железа и индия показывают, что предсказываемые по модели однородной пленки теоретически закономерности процессов

переноса заряда в толще пленок действительно наблюдаются на опыте.

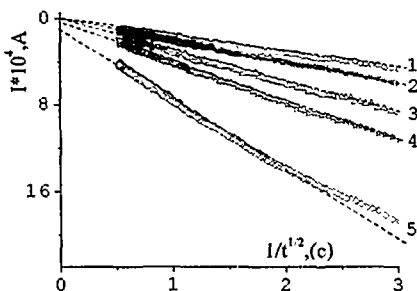


Рис.2. Спад катодного тока во времени в котрелловской фазе релаксационного процесса при начальных значениях потенциала электрода E , мВ: 1 - 330, 2 - 270, 3 - 240, 4 - 210, 5 - 150. Пленка ГЖ в 1М KNO_3 .

из времени в соответствии с уравнением (7). Котрелловский характер релаксации тока, в виде линейной зависимости I от $t^{-1/2}$ (уравнение (8)), также имеет место (Рис.2), что указывает на диффузионный контроль распространения заряда в толще пленок. Экстраполяция зависимости I от $t^{-1/2}$ на бесконечное время (т.е. $t^{-1/2} = 0$), дает близкие к нулевым значения тока, что свидетельствует о надежности получаемых экспериментальных данных.

Сходные зависимости были получены и для пленок ГИ, что подтверждает общность наблюдаемых закономерностей и указывает на диффузионный контроль распространения заряда в толще пленок изучаемых гексацианоферратов металлов. Тангенсы углов наклона линейных зависимостей (см. уравнения (10-11)) позволили рассчитать мгновенные токи $I(0)$ по соотношению $tg\alpha_1 tg\alpha_2 = \frac{2}{\pi} I^2(0)$ и сравнить их с экспериментальными величинами (Рис.3). Как видно из приведенного для пленки ГЖ примера (Рис.3) различие в полученных величинах было меньше чем в два раза, что можно считать удовлетворительным, а вид зависимости $I(0)$ от потенциала совпадает.

Экстремальный характер зависимости мгновенного тока $I(0)$ от потенциала электрода наблюдался для пленок ГИ и ГЖ в разных по составу электролитах. Для всех изученных электролитов характер зависимостей $I(0) - E$ согласуется с формой вольтамперограмм. Например, в случае пленок ГЖ ширина максимумов на $I(0) - E$ кривых (первый редокс-процесс) увеличивается при переходе от растворов нитрата калия к растворам нитратов аммония и цезия, а токи в максимуме уменьшаются в ряду $NH_4NO_3 > KNO_3 > CsNO_3$. В соответствии с уравнением (9) это может быть обусловлено преимущественным вкладом в мгновенный ток процесса

Это особенно наглядно показано при реализации линейной полубесконечной диффузии носителей заряда в пленке (при достаточно толстой пленке и небольших подвижностях носителей заряда, когда параметр Фурье L^2/D_{eff} достаточно велик). Близкие к таковым условия были обнаружены для пленок гексацианоферратов металлов.

Для пленок редокс-полимеров (пленки ГЖ и ГИ) наблюдалась начальная фаза релаксации, в ходе которой ток линейно падает с ростом корня

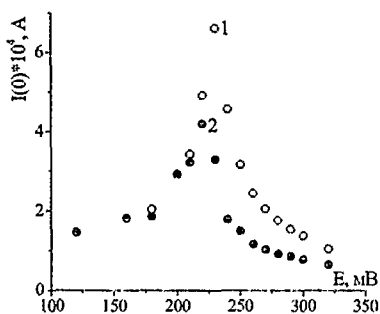


Рис.3. Зависимость мгновенного тока от исходного потенциала пленки ГЖ в растворе 0,5 М KNO_3 : 1-по наклону начальной и контрольной фаз релаксации тока; 2-соответствует экстраполяции на $t=0$.

В диссертации проведена оценка величин «электронных коэффициентов диффузии» и эффективных коэффициентов диффузии. Показано, что для пленок ГЖ величины «коэффициента диффузии электронов», D_e , составляют $7.5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $3.6 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, что заметно выше эффективных коэффициентов диффузии, D_{eff} , $3.1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $4.2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно, для формальных потенциалов первого и второго редокс-процессов. Значения эффективных коэффициентов диффузии по порядку величин соответствуют диффузии ионов в твердой фазе. Полученные близкие величины указанных «коэффициентов диффузии электронов», D_e , можно объяснить сходным механизмом переноса электронов для внутрисферных и внешнесферных ионов железа в пленке ГЖ.

Из проведенного анализа сделан вывод, что имеет место удовлетворительное согласие между экспериментальными данными и теоретическими соотношениями для хроноамперометрии полимер-модифицированных электродов.

Эффект толщины пленки

Как следует из теоретических соотношений, форма релаксационной кривой для электроактивной пленки определяется соотношением между временем регистрации и параметром Фурье, L^2/D_{eff} . Последний имеет смысл характеристического времени диффузии, при $\tau_0 = L^2/D_{\text{eff}}$ концентрационная волна, возникающая на одном краю пленки достигает противоположного края, что и приводит к последующему изменению характера релаксации тока. Соответственно, с уменьшением толщины пленки или при достаточно продолжительных временах регистрации

переноса электронов (слагаемое $D_e \theta_R^0 (1 - \theta_R^0)$), поскольку противоположный случай преимущественного вклада ионных носителей (слагаемое $z_m D_m C_m$) должен соответствовать монотонным изменениям $I(0)$ с изменением потенциала электрода.

На основе полученной зависимости $I(0)$ от E можно сделать вывод, что «коэффициент диффузии электронов», D_e , превосходит коэффициент диффузии противоионов D_m и именно диффузия ионов определяет скорость результирующего переноса заряда в пленках.

должны возникать отклонения от закономерностей диффузионного процесса. Такой ход зависимостей подтверждается экспериментально для пленок ГИ и ГЖ.

Особенно наглядно эффект влияния толщины пленки на характер релаксационных кривых ток-время продемонстрирован на примере пленок ГЖ, для которых удается варьировать толщину в достаточно широких пределах. Наблюдается систематическое сокращение Коттрелловского участка и появление теоретически предсказываемых «прогибов» на $I - t^{-1/2}$ кривых в конечной фазе релаксации тока при переходе от пленок ГЖ с толщиной 1 мкм к пленкам 0,07 мкм.

В диссертации предложен способ выявления и оценки наклона Коттрелловских участков, неявно выраженных в случае относительно тонких «в диффузионном отношении» пленок. Для этого можно использовать проведение прямых (в предельных случаях касательных) через линейные участки зависимости I от $t^{-1/2}$ и нулевую координату (то есть $t^{-1/2} = 0$), поскольку теоретически экстраполяция Коттрелловской зависимости I от $t^{-1/2}$ на бесконечное время должна приводить к нулевым значениям тока. Правильность такого рода определений была подтверждена сопоставлением с импедансными измерениями.

Анализ спектров импеданса на основе модели однородной пленки.

Полученные экспериментальные спектры фарадеевского импеданса пленок гексацианоферратов металлов и поли-3-алкилтиофенов были проанализированы на их соответствие спектрам, теоретически предсказываемым на основе модели однородной пленки. Общий вид типичных спектров импеданса пленок ГИ и ГЖ приведен на (Рис.4).

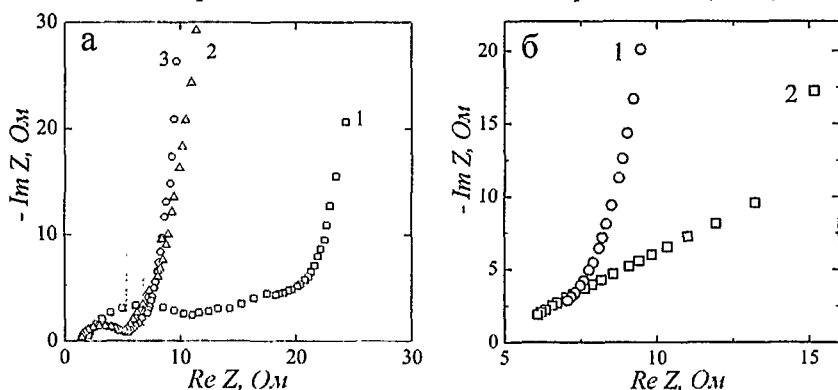


Рис.4. Типичные спектры импеданса. а) для пленок гексацианоферрата индия, толщина ~ 0.1 мкм; потенциалы электрода: 1-0.8 В, 2-0.9 В, 3-1.0 В. Пунктиром отмечена область Варбурга. б) пленки берлинской лазури различной толщины: 1 - 0.1 мкм; 2 - 0.8 мкм, потенциал 0,2 В.

Следует отметить, что для пленок ГЖ доминируют участки диффузионного импеданса Варбурга (линейный участок с единичным наклоном), что согласуется с результатами хроноамперометрических измерений и подтверждает диффузионный контроль переноса заряда в толще пленок. В случае пленок ГИ наряду с такими, более ограниченными по диапазону частот участками имеет место выраженная полуокружность. Ее появление говорит о заметном вкладе в импеданс сопротивления границы раздела. В области относительно низких частот наблюдаются участки псевдо-емкостного отклика пленок, который выражается в резком росте мнимой составляющей импеданса $-ImZ$. В целом, вид спектров импеданса согласуется в первом приближении с предсказываемым на основе модели теоретическим спектром.

Для количественной обработки импедансных спектров использовали математические соотношения модели однородной пленки, развитые для фарадеевского импеданса полимер-модифицированных электродов. В соответствии с уравнением:

$$Z(\omega) = R_{ct} + R_s + R_f + \frac{\sigma_w}{\sqrt{j\omega}} \quad (14)$$

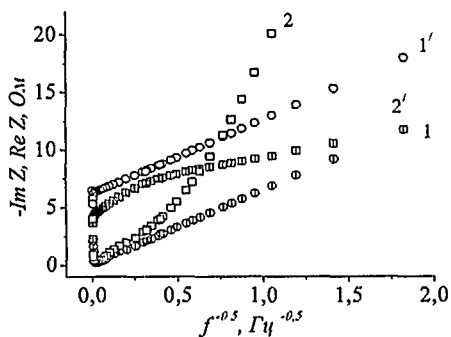


Рис.5. Зависимости мнимой (1,2) и действительной (1',2') составляющих фарадеевского импеданса от обратного корня частоты для пленок берлинской лазури с толщиной 0,1 мкм (2,2') и 0,8 мкм (1,1') при

где R_s и R_f – сопротивление электролита и высокочастотное сопротивление толщи пленки соответственно; R_{ct} – сопротивление переносу заряда на границах пленки; j – мнимая единица.

Вклад диффузионного импеданса особенно наглядно проявляется в виде характерных Варбургских линейных участков в координатах $-ImZ$ и ReZ от $\omega^{-0.5}$. (Рис.5). Линейные участки расположены параллельно друг другу, причем мнимая составляющая

импеданса $-ImZ$ экстраполируется в ноль, что дополнительно подтверждает правильность такой интерпретации и согласие с теорией. Углы наклона приведенных зависимостей, как и должно быть, очень мало изменяются при уменьшении толщины пленки почти на порядок, хотя для тонких пленок существенно сокращается протяженность линейных участков. При этом константа Варбурга (σ_w), определяемая уравнением

$$\sigma_w = \frac{RT(t_e^2 + t_x^2)}{F^2 A \sqrt{2D_{eff}}} \left(\frac{1}{n^2 \theta_R (1 - \theta_R^0) C} + \frac{1}{z_x^2 c_x} \right), \quad (15)$$

обнаруживает экстремальную зависимость от потенциала, что в соответствии с теорией связано с максимумом произведения ($\theta_R^0(1-\theta_R^0)$) в области формального потенциала редокс-системы. В приведенном выражении (15) t_e и t_x – числа переноса для электронов и ионов в пленке; A – площадь электрода; $f = F/RT$; D_{eff} – эффективный коэффициент диффузии переносчиков заряда в пленке; n – число электронов, участвующих в редокс-процессе; θ_R^0 – доля восстановленных редокс-центров в пленке; z_x и $\bar{c}_x$ – заряд и концентрация катионов электролита в пленке; C – суммарная концентрация редокс-центров в пленке. Из полученных значений σ_w рассчитывали величины эффективного коэффициента диффузии носителей заряда в изучаемых пленках.

Аналогичные линейные участки зависимостей $-ImZ$ и ReZ от $\omega^{0,5}$ наблюдались для пленок ГИ.

На основании анализа данных хроноамперометрии и импеданса можно сделать вывод, что для изучаемых пленок гексацианоферратов металлов наблюдаются общие закономерности, связанные с диффузионно-контролируемым переносом заряда в толще исследуемых пленок и теоретическая модель однородной пленки удовлетворительно предсказывает их поведение. Этот вывод дополнительно подтверждается при проверке выполнения простого критерия взаимного согласования данных хроноамперометрии и импеданса: произведения тангенсов углов наклона котрелловской и варбургской зависимостей $dI/d(t^{-1/2}) \cdot dReZ/d(f^{-1/2})$ с точностью до постоянного множителя совпадали с амплитудой скачка потенциала 20 мВ, используемой в хроноамперометрических измерениях:

$$dI/d(t^{-1/2}) \cdot dReZ/d(f^{-1/2}) = \Delta E_m / 2\pi \approx 3,2 \text{ мВ} \quad \text{при } 20 \text{ мВ} \quad (16)$$

Это говорит о достоверности получаемых наклонов котрелловских и варбургских зависимостей и рассчитанных из них величин эффективных коэффициентов диффузии D_{eff} . В работе величины эффективных коэффициентов диффузии были получены для разных пленок в разных по составу растворах электролитов и проанализированы в зависимости от варьируемых экспериментально параметров.

При наличии полуокружностей на спектрах импеданса пленки ГИ рассчитывали составляющие $R_{ct}C_{dl}$ – элемента, определяющего появление полуокружности. Они определялись из параметров полуокружности: из диаметра полуокружности находили величину сопротивления переносу заряда R_{ct} , а из частоты ω_{max} , отвечающей максимуму полуокружности находили емкость C_{dl} по соотношению $\omega_{max} = 1/R_{ct}C_{dl}$. В качестве примера в таблице 1 суммированы параметры R_{ct} , C_{dl} и D_{eff} для пленки ГИ, полученные для разных фоновых электролитов и материала подложки.

Роль материала электрода при идентификации границы раздела пленка/электрод. Интересными являются данные по исследованию высокочастотного поведения пленок. Полуокружности на спектрах пленок ГИ, свидетельствующие о заметном вкладе межфазного сопротивления

Таблица 1.

Параметры импеданса пленки ГИ типа 1 при формальных потенциалах в 1 М растворах разных фоновых электролитов.

	KNO ₃ (Cu)	KNO ₃ (Pt)	NaNO ₃ (Pt)	NH ₄ NO ₃ (Pt)	LiNO ₃ (Pt)
$R_s \cdot \Omega \cdot \text{см}^2$	~0,1	0,4±0,2	1,0±0,2	0,8±0,3	1,7±0,3
$R_{ct} \cdot \Omega \cdot \text{см}^2$	17±0,5	2,4±0,3	2,6±0,2	5,9±0,3	10,4±0,4
$C_{dl} \cdot \text{нФ} \cdot \text{см}^2$	~0,8±0,4	11±1	15±2	17±2	15±2
$D_{eff} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$	$(2,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$	$(7,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-11}$	$(2,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-11}$	$(7,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$

переносу заряда, существенно изменялись при переходе от платиновой подложки (Pt) к стеклоуглеродной (Cu). Из таблицы 1 видно, что сопротивление R_{ct} увеличивалось примерно в 7 раз. При этом другие количественные параметры толщи пленки, а именно коэффициент диффузии и емкость C_{LF} мало менялись на разных электродах, что косвенно указывает на незначительное изменение структуры пленки при переходе от платинового электрода к стеклоуглеродному.

Влияние материала электрода на параметры R_{ct} и C_{dl} позволяет сделать однозначный вывод о замедленном переносе электрона именно на границе электрод / пленка.

Влияние состава растворов электролитов и эффекты связывания противоионов в пленках.

Влияние природы катионов фонового электролита на электрохимическое поведение пленок гексацианоферратов металлов обычно обсуждают, учитывая стерические затруднения движению ионов в цеолитных каналах. При этом необычные последовательности влияния катионов часто связывают с разной степенью гидратации и радиусами соответствующих гидратированных катионов. Однако установленные нами экспериментально факты показывают, что кроме этого необходимо учитывать взаимодействия катионов с отрицательно заряженными фрагментами решетки, влияющие на электрохимическое поведение пленок.

Исследование пленок ГЖ в разных электролитах показывает, что в области потенциалов первого редокс-процесса (0,0–0,6 В) электроактивность пленки хорошо поддерживается ионами калия, аммония, цезия и заметно тормозится в присутствии лития и натрия. В то же время при переходе ко второму редокс-процессу (0,6–1,3 В) соизмеримые (по амплитуде) с пиками первого процесса катодный и анодный пики имели место только в растворах нитрата калия. Процесс практически блокируется в присутствии солей лития, цезия и аммония. Различие во влиянии катионов фона на редокс-процессы в пленке ГЖ может быть связано не только с размерами входящего иона, но и с разным

характером взаимодействия катионов с заряженным остовом решетки (например, по типу образования ионных пар с анионными фрагментами пленки), что может приводить к уменьшению или полной потере их подвижности в структуре пленки и, следовательно, к блокировке электрохимического процесса.

Особенно наглядно эффект влияния природы катионов электролита был установлен на примере пленок гексацианоферрата индия. В случае пленки ГИ перезарядка внутрисферных ионов железа может протекать в присутствии солей калия, натрия и лития и хуже в случае аммония. Установленное нами влияние природы катионов электролита на величины эффективного коэффициента диффузии для пленки гексацианоферрата индия демонстрируют данные таблицы 1. Наиболее высокие значения коэффициентов диффузии получены в растворах нитрата калия, а при переходе, например, к раствору нитрата лития величина D_{eff} уменьшается примерно в сорок раз.

Для проверки правильности проведенных импедансных измерений они были сопоставлены с соответствующими хроноамперометрическими измерениями. Из сопоставления наклонов котрелловских участков релаксации тока для растворов нитратов калия и лития следует то же почти 40-кратное различие коэффициентов диффузии ионов калия и лития, что и найденное по данным спектров фарадеевского импеданса.

Поскольку, согласно уравнению (8), наклон котрелловской зависимости пропорционален произведению $\sqrt{D_{eff}} \cdot C_{eff}$ (где $C_{eff} = \{[(1 + \alpha\theta_R(1 - \theta_R))c_x + C_R(1 - \theta_R)] / \bar{c}_x C_R(1 - \theta_R)\}^{-1}$), то установленные на опыте различия наклонов для растворов солей калия и лития можно связывать не только с коэффициентами диффузии, но и с различиями в концентрациях ионных носителей тока в пленках. Учитывая, что процессы зарядки / разряда пленки происходят обратно, по величинам заряда Q в растворах солей калия и лития было оценено, что концентрации редокс-мест в пленке примерно одинаковые. Следовательно, можно сделать вывод и о соизмеримой суммарной концентрации катионов щелочного металла в пленке при замене ионов калия на ионы лития.

Однако, если предполагать наличие двух форм состояния противоионов в пленке (свободной и связанной, по-видимому, с отрицательно заряженными феррицианидными фрагментами решетки), то это позволяет объяснить указанное очень сильное различие в коэффициентах диффузии.

Ионы, находящиеся «связанном» состоянии могут перемещаться в решетке только после их отрыва (диссоциации) от связывающего фрагмента. Если, например, константы скорости такой диссоциации порядка обратной секунды, наличие «связанных» противоионов не будет давать вклада в проводимость пленки на временах, меньших секунды (т.е. на частотах, больших 1 Гц). На временах же релаксации порядка или больших 1 секунды (частотах, меньших 1 Гц) вклад «связанных» противоионов в проводимость пленок должен быть обнаружим. Эти

рассуждения ведут к выводу, что должна наблюдаться дисперсия низкочастотной емкости пленок ГИ в некотором интервале частот.

Согласно модели однородной пленки при низких частотах и в случае достаточно тонких пленок (когда $\omega \ll D_{eff}/L^2$) импеданс пленки определяется условиями «конечной диффузии» в пленке и описывается уравнением:

$$Z_F = R_s + R_{ct} + R_f + L^2(3D_{eff}C_{LF})^{-1}(1 - 3t_{1/2}) + (j\omega C_{LF})^{-1}, \quad (17)$$

в котором низкочастотная емкость C_{LF} дается уравнением:

$$C_{LF} = \frac{AF^2L}{RT} \left\{ \frac{1 + \alpha_0 \theta_R^0(1 - \theta_R^0)}{C_R^0(1 - \theta_R^0)} + \frac{1}{z_m^2 C_m^0} \right\}^{-1} = AF^2L C_{eff}/RT, \quad (18)$$

т.е. в области емкостного отклика пленки должна наблюдаться линейная зависимость $-ImZ$ от f^{-1} (поскольку $\omega = 2\pi f$) идущая через начало координат. Из наклона линейных участков $-ImZ - f^{-1}$ может быть рассчитана емкость C_{LF} , характеризующая редокс-емкость объема пленки. Экспериментальные данные приближенно хорошо подчиняются такой

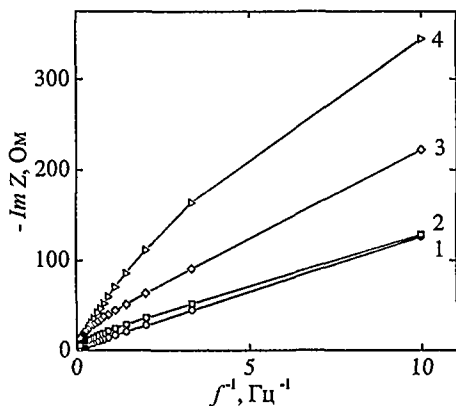


Рис. 5 Зависимость $-ImZ$ от f^{-1} пленки ГИ типа 1 на платиновом электроде при стандартных потенциалах в 1М растворах: 1 - KNO_3 ; 2 - $NaNO_3$; 3 - $LiNO_3$; 4 - NH_4NO_3 .

следует вывод, что катионы калия присутствуют в пленке ГИ преимущественно в «свободном» состоянии, а, например, катионы лития – в «связанном». При наиболее низких частотах на экспериментальных зависимостях $-ImZ$ от f^{-1} , полученных для растворов нитратов натрия, лития и аммония, проявляется второй практически линейный участок, из наклона которого также оценивали емкость. Полученные значения низкочастотной емкости $C_{LF}^{(1)}$ и $C_{LF}^{(2)}$, соответствующие первому и второму линейным участкам, приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, экспериментально найденные значения емкости $C_{LF}^{(2)}$ для нитратов натрия, лития и аммония оказались примерно в два раза выше по

линейной зависимости (Рис.5), для изучаемого диапазона низких частот только в случае ионов калия, в то время как в растворах солей натрия, лития и аммония наблюдается дисперсия емкости C_{LF} , т.е. ее зависимость от частоты прикладываемого переменного напряжения. Это выражается в отклонении от начального линейного участка в сторону более низких значений мнимой

составляющей импеданса, что соответствует увеличению емкости пленки в этом интервале частот. Из этого

сравнению с $C_{LF}^{(1)}$. Обе величины $C_{LF}^{(1)}$ и $C_{LF}^{(2)}$ заметно уменьшаются при переходе от нитрата натрия к нитрату лития и аммония.

Таблица 2.

Низкочастотная емкость пленок I'II типа 1 на платиновом электроде, определенная при формальных потенциалах в 1 М растворах электролитов.

	KNO ₃	NaNO ₃	LiNO ₃	NH ₄ NO ₃
$C_{LF}^{(1)}, \text{ мФ см}^{-2}$	33±2	16±2	10±2	7±2
$C_{LF}^{(2)}, \text{ мФ см}^{-2}$	33±2	34±3	21±3	15±3

Наблюдаемое увеличение емкости пленки C_{LF} с уменьшением частоты в рамках уравнения (18) можно объяснить увеличением эффективной концентрации ионных переносчиков заряда вследствие частичной диссоциации связанных противоионов. С учетом этих данных можно объяснить сильные различия в коэффициентах диффузии для разных катионов, оценивая вклад каждого из сомножителей в величину $\sqrt{D_{eff}} \cdot C_{eff}$. Из таблицы 2 следует, что при переходе от ионов калия к ионам лития происходит уменьшение эффективной концентрации C_{eff} примерно в 3,5 раза. Тогда обнаруживаемое 6-кратное изменение угла наклона Коттрелловского участка при переходе к нитрату лития можно объяснить уменьшением величины $\sqrt{D_{eff}}$ в 1,5–2 раза.

Таким образом, казавшиеся аномально большими изменения эффективного коэффициента диффузии при переходе от ионов калия к ионам лития оказываются не столь существенными, если учесть изменение концентрации свободных носителей тока. Обнаруженный эффект и его трактовка являются новыми для пленок гексацианоферратов металлов. Кроме того, следует отметить общность этих вопросов для электроактивных полимеров, сходные эффекты дисперсии редокс-емкости, вызванной связыванием ионов водорода, обнаружены нами также для пленок на основе ароматических аминов — поли-о-фенилендиамина и поли-о-аминофенола.

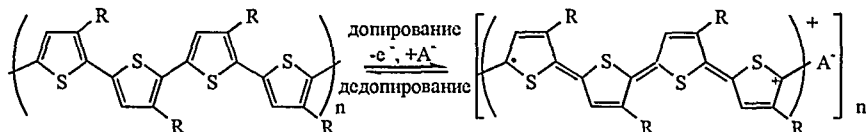
Структурно-химические особенности поли-3-алкилтиофенов и их влияние на электрохимическое поведение

Проведено исследование процессов р-допирования в проводящих полимерах политиофенового ряда: поли-3-метилтиофен (PMT), поли-3-октилтиофен (POT) и поли-3-додецилтиофен (PDDT). На примере этих систем помимо проверки применимости соотношений модели однородной пленки для анализа и интерпретации данных проводили выяснение роли структурно-химических эффектов.

Проведены исследования морфологии поверхности пленок поли-3-алкилтиофенов методами сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Показано, что с увеличением длины

алкильного заместителя происходит переход от рыхлой к более компактной, упорядоченной структуре пленки. Эти данные согласуются с имеющимися в литературе данными рентгеноструктурного анализа, из которых, в частности, следует формирование островков упорядоченных структур, прогрессирующее в ряду PMT, POT, PDDT.

Микрогравиметрические измерения для политиофенов согласуются со стехиометрией редокс-процесса с участием аниона в качестве противоиона



где $A^- : \text{ClO}_4^-$.

Из наклонов зависимостей $\Delta m - \Delta Q$ для области потенциалов электроактивности пленок оценены средние приросты массы в расчете на моль электронов (86–115 г/моль), которые оказались близкими к массе перхлорат-ионов.

На циклических вольтамперограммах пленок исследуемых поли-3-алкилтиофенов наблюдается одна основная пара пиков, соответствующих реакции окисления / восстановления полимера. ЦВА пленок поли-3-метилтиофена характеризуются наиболее широкими пиками, которые, вероятно, следует трактовать как комбинацию пиков близких по свойствам частных редокс-систем в полимере с разными формальными потенциалами. Наблюдаемое отличие ЦВА для поли-3-метилтиофена может быть объяснено большей структурно-химической неоднородностью этих пленок по сравнению с пленками поли-3-октилтиофена и поли-3-додecilтиофена. Для всех пленок наблюдалась пропорциональность тока пиков скорости развертки потенциала, указывающая на обратимость протекающих процессов. Дополнительным аргументом в пользу вывода об обратимом протекании процесса является практическое совпадение определенных из ЦВА количеств электричества, идущих на окисление и восстановление пленки.

Показано, что для относительно тонких пленок PMT ($L \approx 1 \text{ мкм}$) величины токов пиков мало изменяются при изменении концентрации электролита на порядок. С увеличением толщины пленки PMT наблюдается заметное усиление влияния концентрации омывающего электролита на характер ЦВА. Таких эффектов не наблюдалось для пленок POT и PDDT. Это также может быть объяснено пористостью пленки PMT, усиливающейся с увеличением ее толщины. Макропористый характер пленки приводит к тому, что часть ионного заряда (противоионы) переносится в ней по более быстрому в кинетическом отношении пути — по порам, заполненным электролитом.

Типичные экспериментальные спектры импеданса пленок поли-3-алкилтиофенов приведены на Рис.6. Для всех полимерных пленок

наблюдается два хорошо выраженных участка: 1) высокочастотная полуокружность 2) низкочастотный участок псевдо-емкостного отклика пленки. Промежуточный участок спектра, относящийся к диффузионному импедансу, плохо выявляется в таком представлении спектра для пленки PMT и расширяется по диапазону частот при переходе в ряду PMT – POT – PDDT, т.е. возрастает вклад в импеданс диффузионно-контролируемых процессов в толще пленок. В том же ряду наблюдается увеличение диаметра полуокружности, отвечающей за сопротивление переносу заряда. Это сопротивление было отнесено нами к границе раздела пленка / раствор электролита и, по-видимому, связано с частичной десольватацией входящих в пленку противоионов.

Анализ диффузионной части спектра в варбурговских координатах $-ImZ$ и ReZ от $f^{-0,5}$ для всех полимеров выявляет сходный вид зависимостей – наличие параллельных линейных участков, что согласуется с теоретическими соотношениями модели. Следует при этом заметить, что в случае PMT такого рода параллельные линейные участки наиболее короткие и выделяются менее надежно. Из их наклонов получены величины констант Варбурга, которые далее использовались при расчете эффективных коэффициентов диффузии.

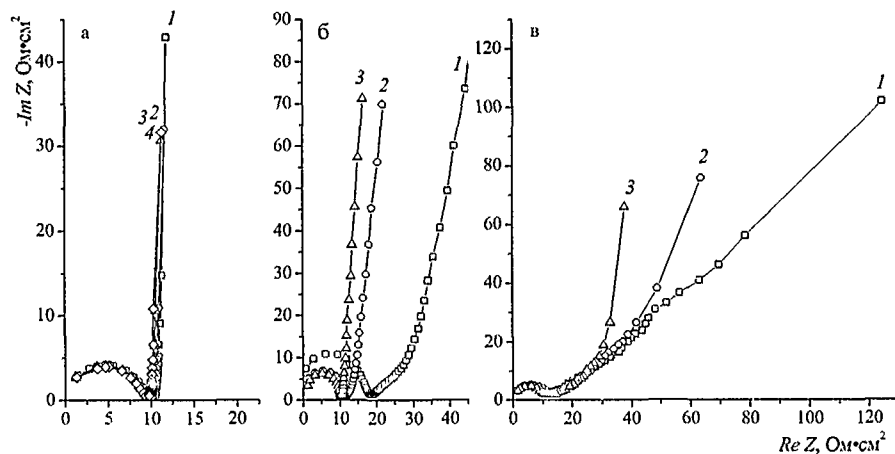


Рис. 6. Типичные спектры импеданса пленок PMT, POT и PDDT в 0.1 M LiClO₄.
Е, В: а–PMT: 1 – 0.5, 2 – 0.7, 3 – 0.9, 4 – 1.0. б–POT: 1 – 0.8, 2 – 0.9, 3 – 1.1. в–PDDT: 1 – 0.8, 2 – 0.9, 3 – 1.0.

В области низких частот, когда импеданс определяется условиями «конечной диффузии» в пленке, в соответствии с теорией наблюдались линейные зависимости мнимой составляющей импеданса $-ImZ$ от f^{-1} идущие через начало координат. Из них были рассчитаны низкочастотные емкости C_{LF} пленок изучаемых полимеров. Найденные значения удельной емкости пленок поли-3-алкилтиофенов в расчете на единицу объема составляют 100–250 Ф/см³. Эти величины указывают на возможность

эффективного аккумуляирования заряда, что может иметь непосредственное применение в батареях и супер-конденсаторах на основе поли-3-алкилтиофенов.

Из импедансных спектров рассчитаны количественные параметры процессов переноса заряда (коэффициенты диффузии, сопротивления межфазного переноса заряда), а также величины емкости межфазных границ раздела и объема пленки в зависимости от варьируемых условий (степень окисления пленки, ее толщина, природа и концентрация омывающего электролита). Установлено, что для всех поли-3-алкилтиофенов зависимость емкости C_{LF} от потенциала электрода имеет экстремальный характер. Максимум низкочастотной емкости приходится примерно на формальный потенциал, что соответствует степени окисления пленки около 0,5.

Для исследуемых пленок была проведена аппроксимация экспериментальных данных на основе уравнений для релакс-емкости пленки и для эффективного коэффициента диффузии.

Рассчитанная по уравнению (18) зависимость низкочастотной емкости C_{LF} от потенциала E в случае пленок POT близка к экспериментальной кривой при принятии подгоночного коэффициента – параметра взаимодействия $a = 6.8$. В соответствии с определением параметра a , его знак и величина указывают на существование отталкивательных взаимодействий между редокс-фрагментами в пленке, причем энергия такого взаимодействия достаточно велика. Для пленок PDDT также наблюдалась удовлетворительная аппроксимация зависимости C_{LF} от E при $a = 7.4$, в то время как в случае пленки PMT попытки такой аппроксимации данных приводят к необходимости принимать очень большие, мало вероятные значения параметра взаимодействия a .

Наблюдаемые для всех трех полимеров значительные отталкивательные взаимодействия можно было бы приписать электростатическим взаимодействиям между возникающими при окислении полимера поляронами. Однако, наблюдаемые расхождения формы теоретической и экспериментальной C_{LF} , E – кривых для всех исследуемых полимеров свидетельствуют о дополнительных факторах, определяющих экспериментально наблюдаемые зависимости. К числу причин указанных расхождений можно отнести не учитываемую моделью однородной пленки структурно-химическую неоднородность пленки, приводящую к дисперсии формальных потенциалов редокс-переходов, эффекты набухания пленки.

Тем не менее, для пленок POT и PDDT можно говорить, по меньшей мере, о полуквантовом согласии эксперимента и теории, в то время как в случае пленок PMT только о качественном согласии. Этот предварительный вывод подтверждают и наблюдаемые величины эффективного коэффициента диффузии D_{eff} . В соответствии с выводом о ионном контроле транспорта заряда коэффициент D_{eff} связан с

коэффициентом диффузии противоионов в пленке D_i и степенью окисления пленки приближенным соотношением $D_{eff} \approx D_i \left[1 + \frac{1}{1-\theta} + a\theta \right]$, которое предсказывает монотонное возрастание коэффициента диффузии с ростом степени окисления пленки.

Сравнение теоретически рассчитанной зависимости D_{eff} от потенциала с экспериментальной кривой $D_{eff}-E$ для пленок POT обнаруживает удовлетворительное согласие. Некоторое расхождение кривых в области высоких степеней окисления может быть связано с дополнительным ростом эффективного коэффициента диффузии D_{eff} вследствие процессов набухания пленки. Этот процесс, не учитываемый в теоретических соотношениях, может приводить к увеличению подвижности допирующих анионов в пленке. Для пленок PDDT также наблюдается подобный характер зависимости $D_{eff}(E)$, которая удовлетворительно совпадает с расчетной. В то же время для пленок PMT значения экспериментально полученных коэффициентов диффузии выпадают из общего характера зависимости – роста с потенциалом. По-видимому, причину иной зависимости $D_{eff}(E)$ следует связывать с отличиями структуры пленок PMT. Их значительная пористость и, соответственно, заметный вклад диффузии ионного заряда по заполненным электролитом порам приводит к наблюдаемым отклонениям от поведения пленок POT и PDDT. Понижение эффективного коэффициента диффузии в ряду PMT – POT – PDDT также связано с повышением компактности структуры полимера.

Полученные данные, в основном, коррелируют со структурными особенностями изучаемых пленок. Рост упорядоченности структуры, компактности расположения цепей полимера ведет к понижению эффективных коэффициентов диффузии, уменьшению подвижности анионов, росту сопротивления на межфазной границе пленка / раствор. Таким образом, в случае пленок PMT возможность применения модели однородной пленки и соотношений для расчета ряда параметров становится дискуссионной, в то время как для более плотных пленок POT и PDDT модель удовлетворительно предсказывает основные закономерности по характеру изменения параметров (изменения эффективного коэффициента диффузии, низкочастотной емкости).

На основе полученного экспериментального материала сделаны общие выводы об электрохимическом поведении двух исследуемых классов электроактивных полимеров – редокс-полимеров и проводящих полимеров с сопряженной системой π -связей.

ВЫВОДЫ

1. На основе модели однородной пленки предложено теоретическое описание релаксационных кривых ток-время для полимер-модифицированных электродов при использовании метода низкоамплитудной хроноамперометрии и установлены некоторые диагностические критерии для выявления природы скорость-определяющих стадий.
2. Методами ИК-спектроскопии и электрохимических кварцевых микровесов установлена стехиометрия протекающих редокс-процессов в пленках гексацианоферрата железа. Показано, что в качестве противоионов при перезарядке внутрисферных и внешнесферных ионов железа участвуют однозарядные катионы (катионы калия и аммония), причем, перенос катионов на границе пленка / раствор происходит без значительного переноса растворителя.
3. Методом кварцевых микровесов показано, что при электрохимическом синтезе пленок БЛ вначале формируется внутренний более компактный слой, а при увеличении толщины пленки формируются более рыхлые слои пленки.
4. Методом сканирующей туннельной микроскопии изучена топография поверхности пленок гексацианоферрата железа. Показано формирование квазирегулярной мелкозернистой структуры с размером зерен около 20–50 нм, расположенных в цепочки длиной 50–200 нм.
5. Проведен последовательный анализ экспериментальных данных, полученных для изучаемых пленок электроактивных полимеров методами фарадеевского импеданса и низкоамплитудной хроноамперометрии, с использованием теоретических соотношений модели однородной пленки. Показано удовлетворительное согласие экспериментальных данных с предсказаниями модели для случая относительно компактных и структурно упорядоченных пленок на основе гексацианоферратов металлов.
6. Установлен диффузионно-миграционный контроль скорости переноса заряда в толще пленок гексацианоферратов железа и индия, обусловленный медленным движением противоионов. Из данных хроноамперометрических и импедансных измерений проведена оценка эффективных коэффициентов диффузии переносчиков заряда для растворов разных фоновых электролитов.
7. Обнаружен эффект связывания катионов фонового электролита с отрицательно заряженными фрагментами пленки гексацианоферрата индия

(III), приводящий к дисперсии низкочастотной емкости толщи пленок и зависимости эффективных коэффициентов диффузии переносчиков заряда от природы противоионов в пленке.

8. Установлено влияние материала электрода (стеклоуглерод, платина) на сопротивление переносу заряда на границе пленки гексацианоферрата индия с электродом-подложкой. Показано, что в области высоких частот переменного напряжения инжекция электронов в пленку является скоростью-определяющей стадией.

9. Показано, что модель однородной пленки правильно предсказывает тенденции в изменении основных параметров в аморфных, но относительно компактных пленках поли-3-алкилтиофенов (поли-3-октилтиофена и поли-3-додецилтиофена), в то время как с ростом пористости пленок (поли-3-метилтиофен) обнаруживаются заметные отклонения экспериментальных зависимостей от теоретически предсказываемых закономерностей.

11. Для всех исследованных поли-3-алкилтиофенов рассчитаны количественные параметры процессов переноса заряда (коэффициенты диффузии, сопротивления межфазного переноса заряда), а также величины емкости межфазных границ раздела и толщи пленки в зависимости от экспериментально варьируемых условий (степень окисления пленки, ее толщина, природа и концентрация омывающего электролита).

12. Установлено, что в случае пленок поли-3-алкилтиофенов высокочастотный импеданс пленки обусловлен преимущественно переносом анионов на границе пленка / раствор электролита, что можно связать с частичной десольватацией анионов при их инжекции в компактную структуру пленки.

13. Методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности пленок поли-3-алкилтиофенов. Сделан вывод о возрастании степени компактности и упорядоченности структуры пленки в ряду поли-3-метилтиофен, поли-3-октилтиофен, поли-3-додецилтиофен. Установлена корреляция между структурными особенностями пленок и основными параметрами, характеризующими их электрохимическое поведение (эффективный коэффициент диффузии, межфазное сопротивление переносу заряда).

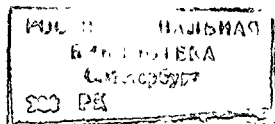
14. Методом кварцевых микровесов установлена стехиометрия электродных процессов в пленках поли-3-алкилтиофенов с участием анионов в качестве противо-ионов.

Таким образом, получены и систематизированы данные о закономерностях электрохимического поведения пленок гексацианоферратов железа и индия, относящихся к классу типичных редокс-полимеров и пленок поли-3-алкилтиофенов, относящихся к классу проводящих полимеров с сопряженной системой π -связей. Проведен последовательный анализ применимости модели однородной пленки для описания процессов транспорта заряда в исследуемых электроактивных полимерах.

Основное содержание обсуждаемых в диссертации вопросов отражено в следующих публикациях:

1. Винокуров И.А., Кондратьев В.В. Потенциометрические молекулярные сенсоры на основе электропроводящих органических полимеров. // Электрохимия. 1989. Т.25. С.1291-1293.
2. Кондратьев В.В., Винокуров И.А., Хайкин С.Я., Берцев В.В., Зеленина О.М. Спектроэлектрохимические исследования электродов, покрытых пленками берлинской лазури. // Электрохимия. 1992. Т.28. С.74-80.
3. Vinokurov I.A., Kondratiev V.V. Potentiometric sensors based on conducting polymer films. Abst.of 1 Internat. Symposium on Analyt. Chemistry, China, 1990, P.47.
4. Винокуров И.А., Кондратьев В.В. Новый вид потенциометрического сенсорного отклика для электродов из электропроводящих полимеров с сопряженными связями. // Всесоюзная конф. по электрохим.методам анализа, Томск, 1989, С. 298.
5. Rezvani A.R., Benminson C., Crompton B., Greedan I.E., Kondratiev V.V., Crutchley R.J. /Inner Coordination Sphere Control of Metal-Metal Superechange in Ruthenium Dimers. // Inorg. Chem. 1997. V.36. P.3322-3329.
6. Типишев С.Я., Пономарева Н.Б., Голубок О.А., Малев В.В., Кондратьев В.В. / СТМ-визуализация поверхности электрохимически осажденных пленок берлинской лазури. // Электрохимия. 1998. Т.34. С.90-96.
7. Evans C.E., Naklicki M.L., Rezvani Ali, White C.A., Kondratiev V.V., Crutchley R.J. /An Investigation of Superechange in Dinuclear Mixed-Valence Ruthenium Complexes. // J.Amer.Chem.Soc.,1998, V.120, P.13096-13103.
8. Кондратьев В.В., Малев В.В. / Исследование процессов переноса заряда на электродах, модифицированных пленками берлинской лазури. // Сборник материалов II научной сессии УНЦХ. Санкт-Петербург, 1998, С.29.
9. Kondratiev V.V., Tikhomirova A.V., Malev V.V. /Study of Charge Transfer Processes in Prussian Blue Film Modified Electrodes. // Abstr. of Portugalensis Conference on Electrified Interfaces. Porto, 1998. P.125.
10. Kondratiev V.V., Tikhomirova A.V., Yakovleva S.V., Malev V.V. / Counter-ions Effects in the Kinetics of Charge Transfer Processes in Prussian Blue Films. // 2 Baltic Conference on Electrochemistry. Palanga, 1999. P.81.
11. Kondratiev V.V., Tikhomirova A.V., Malev V.V. Study of Charge Transfer Processes in Prussian Blue Film Modified Electrodes. // Electrochimica Acta, 1999. V. 45. P.751.
12. Кондратьев В.В., Тихомирова А.В., Яковлева С.В., Малев В.В./ Исследование процессов переноса заряда в пленках Берлинской лазури. // Электрохимия, 1999, Т.35, № 9, С.1081-1089.
13. Малев В.В., Тихомирова А.В., Кондратьев В.В., Рубашкин А.А. / Хроноамперометрический анализ процессов переноса заряда в пленках Берлинской лазури. // Электрохимия, 1999, Т.35, № 10, С.1184-1192.
14. Иванов В.Д., Каплун М.М., Кондратьев В.В., Тихомирова А.В., Зигель В.В., Яковлева С.В., Малев В.В. Влияние толщины пленки и природы противоионов

- на процессы переноса заряда в пленках гексацианоферратов кобальта и железа. Фрунжинский симпозиум, 26-28 октября 2000, Т.1, С.106.
15. Кондратьев В.В., Тихомирова А.В., Яковлева С.В., Малев В.В./ Влияние природы и концентрации катионов фонового электролита на процессы переноса заряда в пленках берлинской лазури. // Электрохимия, 2000, Т.36, №5, С.587-598.
 16. В.Д. Иванов, М.М. Каплун, В.В. Кондратьев, А.В. Тихомирова, В.В. Зигель, С.В. Яковлева, В.В. Малев «Влияние толщины пленки и природы противоионов на транспорт заряда в пленках гексацианоферратов железа и кобальта» // Электрохимия. 2002, Т. 38. С.200-209.
 17. Kondratiev V., Tolstopyatova E., Malev V. Relaxation Processes at Poly-3-methylthiophene Film Electrodes under Low Amplitude Potential Steps. // Abstracts of 53th Annual Meeting of the ISE "Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions", Dusseldorf, Germany, 15-20 September 2002, P. 383.
 18. O. Levin, V. Kondratiev, V. Malev. Poly-o-Phenylenediamine Films: Voltammetric, Chronoamperometric and Impedance Characterisation. // International Conference Spectroelectrochemistry of conducting polymers, Book of Abstracts, Moscow, Russia, October 19-23, 2002.
 19. Кондратьев В.В., Толстопятова Е.Г., Малев В.В. Исследование электрохимических свойств пленок поли-3-метилтиофена методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 663-670.
 20. V. Malev, V. Kourdakova, V. Kondratiev, V. Zigel // Abstracts of 53rd Annual Meeting of ISE «Electrochemistry in Molecular and Microscopic Dimensions», September 15-20, 2002, Germany P. 271.
 21. O. Levin, V. Kondratiev, V. Malev. Charge Transfer Processes in Poly-o-Phenylenediamine and Poly-o-Aminophenole Films // International workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials WEEM-2003, Abstracts, Bad Herrenalb, Germany, 22-27 July 2003.
 22. V. Kourdakova, V. Kondratiev, V. Malev «Electrochemical preparation and characterization of bilayer films composed of different metal hexacyanoferrates» Abstracts of 3rd Baltic Conference on Electrochemistry «Corrosion and Materials», p. 68, Gdansk 23-26 April, 2003, Poland.
 23. Кондратьев В.В., Толстопятова Е.Г., Трофимова Я.В., Малев В.В. Влияние концентрации электролита и природы алкильного заместителя на электрохимическое поведение политиофеновых пленок. // Электрохимия. 2003. Т. 39. С.1097-1106.
 24. Tolstopyatova E.G., Kondratiev V.V., Malev V.V. Electrochemical Impedance Spectroscopy of poly(3-alkylthiophene) Films. // Abstracts of 3rd Baltic Electrochemical Conference, Gdansk-Sobieszewo, 23-26 April 2003. P.63.
 25. Tolstopyatova E.G., Malev V.V., Kondratiev V.V. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Poly(3-alkylthiophene) Films at Various Electrolyte Concentrations. // Abstracts of International Workshop on Electrochemistry of Electroactive Materials WEEM - 2003, Bad-Herrenalb, Germany, 22-27 July 2003, P14.
 26. Толстопятова Е.Г., Сазонова С.Н., Кондратьев В.В., Малев В.В. Спектры электрохимического импеданса поли-3-октилтиофеновых пленок. // Электрохимия. 2004. Т. 40. С. 1073-1081.
 27. О.В. Левин, В. В. Кондратьев, В. В. Малев «Электрохимические свойства пленок поли-о-фенилендиамина в растворах с переменной концентрацией ионов водорода» // Электрохимия, 2004. Т. 40. С. 99-107.
 28. V. Malev, V. Kourdakova, V. Kondratiev, V. Zigel «Indium hexacyanoferrate films, voltammetric and impedance characterization» // Solid State Ionics. 2004. V. 169, pp. 95-104.



29. V. Kondratiev, O. Levin, V. Malev. Charge Transfer Processes in Poly-o-Phenylenediamine Films // Abstracts of 3rd Baltic Electrochemical Conference, Gdansk-Sobieszevo, 23-26 April 2003.
30. Толстомятова Е.Г., Курдакова В.В., Кондратьев В.В., Малев В.В. Электрохимический синтез и свойства пленок поли-3-додецилтиофена. // Материалы конференции «Современные тенденции органической химии». Санкт-Петербург, 15-17 июня 2004. С. 146-147.
31. В.В. Кондратьев, В.В. Малев, В.В. Курдакова, О.В. Левин «Твердофазные электродные процессы в пленках гексацианоферрата индия (III), осажденных на платиновом электроде» // Вестник СПбГУ. 2002. Сер. 4. Вып. I. №4. С. 80;
32. В.В. Курдакова, В.В. Кондратьев, О.В. Левин, В.В. Малев «Циклическая вольтамперометрия и импеданс электродов, модифицированных пленками гексацианоферрата индия (III)» // Электрохимия. 2002. Т. 38. С. 1319-1326.
33. В.В. Курдакова, В.В. Кондратьев, В.В. Малев «Влияние природы катиона фонового электролита на импеданс пленок гексацианоферрата индия (III)» // Электрохимия. 2003. Т. 38. С. 975-981.
34. Кондратьев В.В., Малев В.В. / Процессы переноса заряда в пленках электроактивных полимеров. // Сборник материалов III научной сессии УНЦХ. Санкт-Петербург, 2004, С.75.
35. O. Levin, V. Kondratiev and V. Malev «Charge transfer processes at poly-o-phenylenediamine and poly-o-aminophenol films» // Electrochimica Acta, 2005. V.50, Issues 7-8, P. 1573-1585.
36. E.G. Tolstopyatova, S.N. Sazonova, V.V. Malev and V.V. Kondratiev «Electrochemical impedance spectroscopy of poly(3-methylthiophene) and poly(3-octylthiophene) film electrodes» // Electrochimica Acta, 2005. Volume 50, Issues 7-8, P. 1565-1571.



Подписано к печати 17.042005 г.

Формат бумаги 60×90 1/16. Бумага офсетная

Печать ризографическая. Объем 2,0 п.л. Тираж 100 экз.

Заказ № 3628.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ
с оригинал-макета заказчика.

198904, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26.

РНБ Русский фонд

2007-4

11301

15 ИЮЛ 2005

