

УДК 544.653.2/.3

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОГРАММ И ХРОНОАМПЕРОГРАММ ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРИСТОЙ ПЛЕНКОЙ ЭЛЕКТРОДА¹

© 2022 г. А. П. Леонтьев^{a, b, *}, К. С. Напольский^{a, b, **}

^aМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва, 119991 Россия

*e-mail: leontyev@elch.chem.msu.ru

**e-mail: kirill@inorg.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2022 г.

После доработки 09.03.2022 г.

Принята к публикации 10.03.2022 г.

Эффективным методом получения массивов одномерных наноструктур является темплатное электроосаждение. Для контроля процесса осаждения и анализа получаемых нанокомпозитов необходимы *in situ* методы исследования темплатов, представляющих собой металлизированные с одной стороны пленки с цилиндрическими порами. Перспективным является электрохимический подход, для разработки которого важно определить особенности откликов модифицированного пористой пленкой электрода. В данной работе проанализированы численно смоделированные хроноамперограммы и вольтамперограммы окислительно-восстановительных процессов, не осложненных образованием новой фазы. Показано, что их основной особенностью является переход от внутренней диффузии в каналах темплата к внешней, вследствие которого появляется максимум на зависимости разности потенциалов пиков циклической вольтамперограммы от скорости развертки. В потенциостатических условиях изменение наклона временной зависимости обратного квадрата плотности тока при достижении диффузионным фронтом верхней поверхности пленки позволяет определить пористость темплата и коэффициент диффузии электроактивных ионов в его каналах с помощью аппроксимации экспериментальных данных расчетной кривой.

Ключевые слова: темплатное электроосаждение, численное моделирование, массивы наноэлектродов, модифицированные электроды

DOI: 10.31857/S0424857022090109

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные материалы активно используют в современной науке и технике. Например, в случае катализаторов наноструктурирование позволяет существенно увеличить удельную площадь поверхности материала и, как следствие, повысить их активность [1, 2]. Одномерные наноструктуры (наностержни, нанонити и нанотрубки) и их массивы перспективны для создания сверхчувствительных оптических сенсоров [3, 4], гиперболических метаматериалов [5, 6], а также логических элементов сверхпроводящей микроэлектроники [7]. Эффективным методом получения массивов металлических наноструктур является электроосаждение с использованием мягких

(высокомолекулярные соединения [8–10], жидкие кристаллы [11]) или твердых темплатов (трековые мембраны [12], пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) [13, 14]). Для анализа получаемых таким образом наноструктурированных металлических осадков применяются различные методы, в том числе и электрохимические. В частности, кулонометрический метод измерения площади электроактивной поверхности электрода по заряду, затрачиваемому на формирование монослоя целевого продукта, хорошо известен [15] и активно применяется также для наноструктурированных материалов на основе АОА [13, 14, 16, 17]. В то же время, в литературе не представлены *in situ* методы исследования модифицированных пористыми пленками электродов, с помощью которых можно было бы непосредственно в процессе электроосаждения или перед его началом определить, например, пори-

¹ Статья подготовлена для специального выпуска журнала, посвященного памяти выдающегося электрохимика Олега Александровича Петрия (1937–2021).

мость темплата. Таким образом, разработка электрохимических методов исследования темплатов и массивов наноструктур на их основе является актуальной задачей.

Электрохимический подход к исследованию темплатов может быть гораздо эффективнее существующих физико-химических методов. К примеру, пористость темплата определяется диаметром его каналов (d_p) и расстоянием между их центрами (d_{int}). Если для определения d_{int} и взаимного расположения каналов хорошо развиты дифракционные методы [18] и методы статистического анализа изображений растровой электронной микроскопии (РЭМ) [19–21], то точных методов определения d_p в настоящее время не существует. Так, анализ изображений РЭМ не позволяет определить диаметр пор в объеме темплата. Использование метода капиллярной конденсации азота также затруднительно, так как диаметр каналов анодного оксида алюминия (30–100 нм) находится на границе применимости модели Брунауэра–Эммета–Теллера. Оптические методы предполагают использование теоретических моделей [22], которые сами по себе требуют верификации.

Для разработки электрохимической методики определения параметров темплата важно определить, какие особенности он вносит в эксперимент. Металлизированный с одной стороны темплат представляет собой модифицированный пористой пленкой электрод, который можно представить как массив заглубленных наноэлектродов. На сегодняшний день аналитической модели, которая описывала бы данную систему, не существует. Численное моделирование небольших массивов наноэлектродов чаще всего проводят с использованием коммерческого пакета Comsol Multiphysics [23–25]. Отметим, что разрабатываются и альтернативные, более общие численные подходы, однако на данный момент они представлены в литературе весьма ограничено [26–29].

Особенности массива заглубленных микроэлектродов можно предсказать, основываясь на теоретическом и экспериментальном описании родственных систем. На начальных этапах хроноамперограмм каждый наноэлектрод можно представить как отдельный, независимый заглубленный микроэлектрод [30–32]. Плотность предельного диффузионного тока при этом подчиняется уравнению Коттрелла. Со временем толщина эффективного диффузионного слоя становится равной глубине залегания электродов, и увеличивается вклад радиальной диффузии. С этого момента заглубленные электроды ведут себя аналогично массиву обычных микроэлектродов [33–35]. Если микроэлектроды в массиве расположены достаточно далеко друг от друга, и их диффузионные зоны не перекрываются, то плотность тока выхо-

дит на стационарное значение [36]. Напротив, если массив достаточно плотный, то диффузионные слои отдельных электродов образуют единый фронт линейной диффузии, и плотность тока вновь подчиняется уравнению Коттрелла, в котором в качестве площади подставляют видимую площадь массива.

Характер вольтамперограмм на массиве заглубленных наноэлектродов, по-видимому, сильно зависит от скорости развертки потенциала. При высоких скоростях, когда эффективная толщина диффузионного слоя не превышает глубину залегания электродов, предсказывают наблюдение обычной нестационарной вольтамперограммы с катодным и анодным пиками [37]. В случае более низких скоростей развертки, до момента смены направления развертки потенциала диффузионный слой успевает выйти за пределы каналов, в которых расположены микроэлектроды. В этом случае форму вольтамперограмм можно предсказать используя, например, зонную диаграмму для электродов с частично заблокированной поверхностью [38]. При высокой скорости развертки и низкой доле активной поверхности могут наблюдаться вольтамперограммы в форме обратимой или необратимой полуволны. При уменьшении скорости развертки диффузионные зоны отдельных микроэлектродов объединяются, и вольтамперограммы вновь приобретают форму, идентичную кривым для плоского электрода [39].

В данной работе представлены результаты численного решения диффузионной задачи для системы, в которой и реагенты, и продукты находятся в растворимой форме. С помощью разработанной модели были рассчитаны хроноамперограммы и вольтамперограммы окислительно-восстановительных процессов на электроде, модифицированном пористой пленкой. Полученные зависимости интерпретированы с использованием классических предположений о диффузионном массопереносе к поверхности электрода. На основании рассчитанных кривых предложен метод определения пористости используемого темплата и коэффициентов диффузии электроактивных ионов внутри пор.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В данной работе в качестве модельного объекта рассматривали пленки АОА, упорядоченная пористая структура которых обеспечивает узкие распределения каналов по длине и диаметру, а также расстояния между центрами соседних пор. Для темплатного электроосаждения обычно используют пленки АОА толщиной (ϕ) около 50 мкм, полученные методом двухстадийного анодирования, например, в 0.3 М растворе щавелевой кислоты при напряжении 40 В. Диаметр пор (d_p) в таких темплатах составляет около 50 нм,

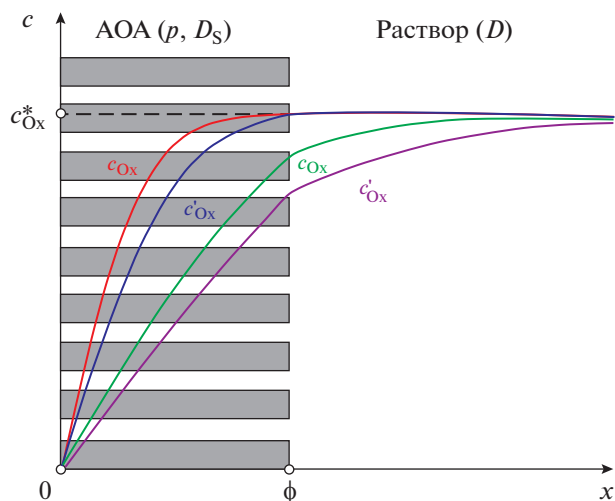


Рис. 1. Схематичное изображение профилей концентрации электроактивных ионов в процессе электрохимического эксперимента на модифицированном пористой пленкой электроде.

а расстояние между их центрами (d_{int}) близко к 100 нм. Эти округленные значения были использованы в дальнейшем при моделировании.

Пористая пленка на поверхности электрода может быть представлена как массив заглубленных наноэлектродов. Наноэлектроды находятся на дне пор, поэтому глубина их залегания равна толщине используемой пористой пленки ϕ . Диаметр каждого электрода равен диаметру поры, в которой он находится, следовательно, внутри каналов происходит линейная диффузия. Поры АОА достаточно плотно упакованы, толщина стенок пор, равная разнице d_{int} и d_p , составляет 50 нм. После достижения диффузионным фронтом поверхности темплата, его дальнейшее развитие на расстояние $(d_{\text{int}} - d_p)/2$ приводит к началу перекрывания диффузионных зон отдельных каналов. В переходной области вещество от границы ячейки непосредственно к поре переносится в том числе с помощью радиальной диффузии. Для оценки сверху толщины переходного слоя использовали величину d_{int} . В режиме предельного диффузионного тока время распространения диффузионного фронта от поверхности электродов до верхней поверхности пленки (τ) можно оценить из уравнения Коттрелла:

$$\delta = \sqrt{\pi D_{\text{Ox}} \tau}, \quad (1)$$

где δ — эффективная толщина диффузионного слоя, D_{Ox} — коэффициент диффузии реагента. При использовании пленок с указанными выше параметрами и $D_{\text{Ox}} = 1 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ эффективная толщина диффузионного слоя становится равной толщине темплата (ϕ) за 795.8 мс. Если в уравне-

нии (1) в качестве δ использовать сумму толщин темплата и переходного слоя ($\phi + d_{\text{int}}$), то значение τ составляет 799.0 мс, т.е. лишь на 3.2 мс (0.4%) больше. Следовательно, можно пренебречь вкладом радиальной диффузии и не усложнять модель введением переходного слоя.

Для моделирования электрохимических процессов рассматривали линейную диффузию, причем как внутри каналов пористой пленки, так и за ее пределами, упрощая таким образом задачу до одномерной. Вкладом конвекции и миграции в процессы массопереноса пренебрегали. В эксперименте естественная конвекция не оказывает влияния на величину тока на малых (порядка нескольких секунд) временах. Для элиминирования миграционной компоненты в раствор добавляют избыток фоновое электролита.

Для решения диффузионной задачи об одноэлектронном восстановлении реагента Ох до продукта Red использовали второй закон Фика:

$$x < \phi: \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{s,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad x > \phi: \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}, \quad (2)$$

где c_i — концентрация реагента и продукта ($i = \text{Ox}, \text{Red}$), а $D_{s,i}$ и D_i — коэффициенты диффузии реагента и продукта внутри каналов ($x < \phi$) и в объеме электролита ($x > \phi$), соответственно, x — координата в нормальном к поверхности электрода направлении (рис. 1). В работе использовали более общее выражение, т. к. ее результаты могут быть использованы не только для моделирования темплатов на основе АОА, но и систем с гораздо более узкими каналами. Для расчета использовали равномерные сетки как по пространственной, так и по временной координатам с шагом Δx и Δt , соответственно. Производные заменяли конечными разностями:

$$\frac{\partial c}{\partial t} \approx \frac{c'_{i,j} - c_{i,j}}{\Delta t}, \quad \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \approx \frac{c'_{i,j+1} - 2c'_{i,j} + c'_{i,j-1}}{\Delta x^2}, \quad (3)$$

где $c_{i,j}$ и $c'_{i,j}$ — концентрации продуктов и реагентов ($i = \text{Ox}, \text{Red}$) в j -й точке пространственной сетки в момент времени t_k и $t_k + \Delta t$. Применяли устойчивый неявный (implicit) подход и получали следующую систему линейных уравнений [40]:

$$0 < j < H: c_{i,j} = -\lambda_{s,i} c'_{i,j-1} + (2\lambda_{s,i} + 1) c'_{i,j} - \lambda_{s,i} c'_{i,j+1}, \quad (4)$$

$$H < j < N: c_{i,j} = -\lambda_{i,j} c'_{i,j-1} + (2\lambda_{i,j} + 1) c'_{i,j} - \lambda_{i,j} c'_{i,j+1},$$

где $\lambda_{(s),i} = D_{(s),i} \Delta t / \Delta x^2$, точка H соответствует поверхности темплата: $H = [\phi / \Delta x]$, а N — последняя точка координатной сетки. В рамках модели не накладывали ограничения на распространение диффузионного слоя, поэтому размер N и шаг Δx координатной сетки выбирали следующим образом. Максимальную за время толщину эффективного диффузионного слоя δ_{max} оценивали по

уравнению Коттрелла (уравнение (1)), используя наибольший в системе коэффициент диффузии. В качестве времени подставляли длительность моделируемой хроноамперограммы или продолжительность развертки потенциала $|E_{st} - E_{rev}|/v$, где v — скорость развертки потенциала, E_{st} — потенциал начала развертки, а E_{rev} — потенциал изменения направления развертки. Для расчета использовали координатную сетку длиной $3\delta_{max}$, что достаточно для получения хроноамперограмм, с высокой точностью описывающихся уравнением Коттрелла. Дальнейшее увеличение длины сетки не приводит к существенному изменению моделируемых величин (см. рис. S1 в дополнительных материалах). В случае, если $3\delta_{max} > \phi$, шаг сетки Δx составлял 100 нм, а размер сетки рассчитывали как $N = [3\delta_{max}/\Delta x]$. Если $3\delta_{max} < \phi$, т.е. диффузионный слой за время эксперимента не выходит за пределы темплата, то использовали $N = 1000$, а $\Delta x = [3\delta_{max}/N]$. Такой подход позволяет значительно уменьшить продолжительность расчетов и избежать ошибок, связанных с загрузлением координатной сетки.

Систему линейных уравнений (4) решали методом прогонки [40, 41], используя следующие начальные и граничные условия [41]:

$$t \leq 0: c_{Ox} = c_{Ox}^*, \quad c_{Red} = c_{Red}^*, \quad (5a)$$

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty: c_{Ox} = c_{Ox}^*, \quad c_{Red} = c_{Red}^*, \quad (5b)$$

$$t > 0, \quad x = 0: D_{S,Ox} \left. \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right|_{x=0} = -D_{S,Red} \left. \frac{\partial c_{Red}}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (5b)$$

$$t > 0, \quad x = 0: D_{S,Ox} \left. \frac{\partial c_{Ox}}{\partial x} \right|_{x=0} = k_f c_{Ox}|_{x=0} - k_b c_{Red}|_{x=0}, \quad (5г)$$

$$t > 0, \quad x = \phi: AD_i \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\phi+0} = ApD_{S,i} \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=\phi-0}, \quad (5д)$$

где c_i^* — объемная концентрация реагентов и продуктов ($i = Ox, Red$), A — геометрическая площадь электрода, p — пористость темплата, которая в приближении гексагональной упаковки каналов может быть рассчитана, исходя из диаметра пор (d_p) и расстояния между их центрами (d_{int}):

$$p = \frac{\pi d_p^2}{2\sqrt{3}d_{int}^2}, \quad (6)$$

k_f и k_b — константы скорости прямой и обратной реакции, рассчитываемые исходя из уравнения Батлера–Фольмера:

$$k_f = k_0 \exp \left[-\frac{\alpha F}{RT} (E - E^{0'}) \right],$$

$$k_b = k_0 \exp \left[\frac{(1-\alpha) F}{RT} (E - E^{0'}) \right], \quad (7)$$

где k_0 — стандартная гетерогенная константа скорости (эффектами двойного электрического слоя и адсорбцией в рамках модели пренебрегали), α — коэффициент переноса, $E^{0'}$ — формальный потенциал пары Ox/Red , R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль К)), F — постоянная Фарадея (96485 Кл/моль), T — температура, значение которой принимали равным 298.15 К. Момент времени $t = 0$ является временем скачка потенциала в случае хроноамперометрии и началом линейной развертки потенциала в случае циклической вольтамперометрии. При $t \leq 0$ величина проходящего тока равна нулю, и концентрации продуктов и реагентов во всех точках пространства равны объемным.

По шкале времени двигались итерационно. Шаг по времени при моделировании хроноамперограмм составлял $\Delta t = 0.01$ с, а для вольтамперограмм зависел от скорости развертки потенциала: $\Delta t = E_{step}/v$, где шаг по потенциалу $E_{step} = 1$ мВ. На каждой итерации в соответствии с граничным условием (5б) концентрации Ox и Red в точке N приравнивали к объемным, что позволяет последовательно, от точки $j = N - 1$ до $j = 1$ рассчитывать с помощью уравнений (4) прогоночные коэффициенты для реагента Ox и продукта Red . В точке $j = 0$ условия (5в) и (5г) после замены производных конечными разностями позволяют записать следующую систему уравнений:

$$D_{S,Ox} \frac{c'_{Ox,1} - c'_{Ox,0}}{\Delta x} = -D_{S,Red} \frac{c'_{Red,1} - c'_{Red,0}}{\Delta x}, \quad (8a)$$

$$D_{S,Ox} \frac{c'_{Ox,1} - c'_{Ox,0}}{\Delta x} = k_f c'_{Ox,0} - k_b c'_{Red,0}. \quad (8б)$$

Величины $c_{Ox,1}$ и $c_{Red,1}$ связаны с $c_{Ox,0}$ и $c_{Red,0}$, соответствующими прогоночными коэффициентами, вычисленными на предыдущем шаге. Поэтому в системе уравнений (8) только две переменные: поверхностная концентрация реагента и продукта. Таким образом, концентрации Ox и Red , во-первых, связаны между собой (уравнение (8а)), а во-вторых, определяются потенциалом электрода (уравнения (8б) и (7)). В случае предельного диффузионного тока при любом $t > 0$, $c_{Ox,0} = 0$, и для вычисления $c_{Red,0}$ можно использовать уравнение (8а). После расчета поверхностных концентраций алгоритм прогонки запускали в обратном направлении и с помощью известных прогоночных коэффициентов последовательно определяли концентрации во всех точках пространственной сетки.

Граничное условие (5д) отражает особенность моделируемой системы — расширение эффективного диффузионного слоя из области внутри пор (внутренняя диффузия в каналах темплата) в область электролита над темплом (внешняя диффузия). Интегральный поток вещества к пори-

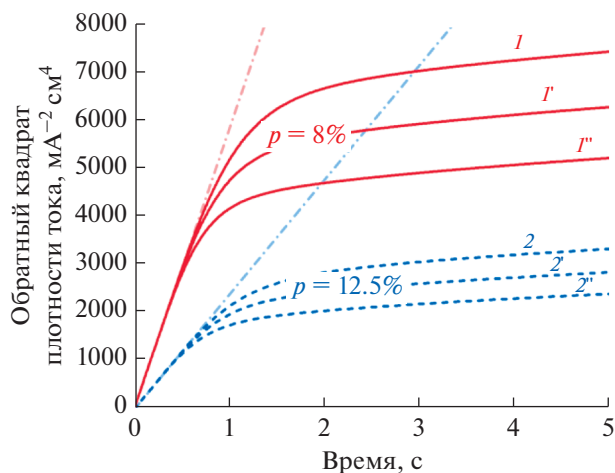


Рис. 2. Численно смоделированные хроноамперограммы одноэлектронного восстановления реагента Ох в режиме предельного диффузионного тока на электроде, модифицированном пористой пленкой толщиной 55 мкм (1 и 2), 50 мкм (1' и 2') и 45 мкм (1'' и 2'') с пористостью 8% (1, 1' и 1'') и 12.5% (2, 2' и 2''). Штрихпунктирными линиями обозначены хроноамперограммы, соответствующие уравнению Коттрелла (уравнение (12)). Параметры системы: $c_{\text{Ox}} = 1 \text{ mM}$, $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{Ox},s} = D_{\text{Red},s} = 0.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

стой пленке справа от точки ϕ должен быть равен интегральному потоку внутри каналов слева от точки ϕ . После замены производных конечными разностями данное условие выглядит следующим образом:

$$AD_i \frac{c'_{i,H+1} - c'_{i,H}}{\Delta x} = ApD_{s,i} \frac{c'_{i,H} - c'_{i,H-1}}{\Delta x}, \quad (9)$$

и накладывает дополнительные условия на прогоночные коэффициенты для Ох и Red в точке Н.

Плотность тока рассчитывали по следующему уравнению:

$$i = -pFD_{s,\text{Ox}} \frac{c_{\text{Ox},1} - c_{\text{Ox},0}}{\Delta x}, \quad (10)$$

что соответствует нормировке экспериментально измеряемого тока на видимую (геометрическую) поверхность электрода. Знак минус обозначает, что катодному току отвечают отрицательные значения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хроноамперометрия

На рис. 2 представлены хроноамперограммы одноэлектронного восстановления реагента в режиме предельного диффузионного тока на электродах, модифицированных пористыми пленка-

ми с различной толщиной и пористостью. Расчетные кривые приведены в координатах $I^{-2}-t$, что позволяет визуализировать отличительные особенности поведения массива заглубленных электродов, не искажая при этом шкалу времени.

На первом участке кривых наблюдается линейный участок, хорошо описываемый уравнением Коттрелла с учетом того, что суммарная площадь наноэлектродов равна произведению видимой площади электрода (A) на пористость темплата (p):

$$I^{-2} = \frac{\pi}{(ApFc_{\text{Ox}}^*)^2 D_s} t. \quad (11)$$

Действительно, на первом этапе фронт диффузии развивается внутри цилиндрических каналов в отсутствие радиальной составляющей. Поэтому каждый наноэлектрод идентичен гладкому макроэлектроду, поведение которого описывается уравнением Коттрелла. В соответствии с уравнением (11) наклон начального участка зависит от пористости пленки и не зависит от ее толщины.

Уменьшение наклона хроноамперограмм на втором участке связано с достижением диффузионным фронтом верхней поверхности пористой пленки. Момент перехода (τ) от внутренней диффузии к внешней можно оценить с помощью уравнения Коттрелла. В соответствии с уравнением (1), τ определяется толщиной темплата и не зависит от его пористости.

Со временем толщина внешнего диффузионного слоя увеличивается, а вклад пористой пленки в общую толщину диффузионного слоя уменьшается. Чем больше пористость темплата и ближе коэффициент диффузии окисленной формы внутри темплата ($D_{\text{Ox},s}$) к объемному (D_{Ox}), тем быстрее ток стремится к значению диффузионного тока на гладком электроде (I_{Ox}):

$$I_{\text{Ox}}^{-2} = \frac{\pi}{(AFc_{\text{Ox}}^*)^2 D} t, \quad (12)$$

в пределе достигая его. Отношение наклона кривой на первом и втором участках позволяет вычислить произведение $p^2(D_s/D)$ (уравнения (11) и (12)). Используя данную величину и время достижения диффузионным фронтом поверхности пористой пленки τ , можно рассчитать как пористость темплата, так и коэффициент диффузии ионов внутри его каналов. Отметим, однако, что для темплатного электроосаждения металлов обычно используют пленки с пористостью около 10% и толщиной в десятки микрометров. В этом случае снижение тока до значения I_{Ox} не происходит: из-за естественной конвекции толщина диффузионного слоя достаточно быстро достигает стационарного значения. Таким образом, в экс-

перименте могут наблюдаться лишь начальный и переходный участки, и вычислить p и D_s аналитически невозможно. Для расчета транспортных характеристик необходимо определить толщину пленки независимыми методами (например, с помощью прямых измерений микрометром или с помощью РЭМ) и аппроксимировать экспериментальные данные рассчитанной кривой для темплата нужной толщины.

Стоит сказать, что к моделированию пористой пленки на поверхности электрода можно подойти и с другой стороны. Диаметр пор АОА и расстояние между ними малы по отношению к характерным размерам диффузионного слоя. Поэтому систему нанозлектродов в виде пористого темплата с металлизированной нижней поверхностью можно заменить сплошной неэлектроактивной, но проницаемой для ионов пленкой на поверхности гладкого электрода, которая не участвует в реакции с электроактивными ионами, но изменяет их коэффициент диффузии и концентрацию. Теоретическое описание модифицированных электродов активно развивалось в 1980-е годы в том числе в работах Барда (Bard) и соавторов [42, 43]. Сравнение уравнения (2) с выражениями (A1) и (A2) [42], а также граничных условий (5) и (A6) [42] позволяет сделать вывод, что математически массив плотно упакованных заглубленных нанозлектродов действительно эквивалентен сплошной, неэлектроактивной, проницаемой для ионов пленке. Пористость темплата p в терминах теории модифицированных электродов является коэффициентом распределения κ , связывающим концентрацию ионов внутри пленки и за ее пределами. В работе [42] с помощью преобразований Лапласа выведено следующее уравнение хроноамперограммы в режиме предельного диффузионного тока:

$$I = I_{Ox} \kappa (D_s/D)^{1/2} \times \left[1 + 2 \sum_{j=1}^{\infty} \left(\frac{1 - \kappa (D_s/D)^{1/2}}{1 + \kappa (D_s/D)^{1/2}} \right)^j \exp(-j^2 \phi^2 / D_s t) \right], \quad (13)$$

где I_{Ox} — диффузионный ток к поверхности немодифицированного электрода. Для электродов, покрытых сплошной инертной пленкой, Ловрич (Lovrić) вывел более общее уравнение для хроноамперограмм обратимого окисления/восстановления при различных потенциалах [44]. Однако в его расчетах не вводится коэффициент распределения, т.е. при переходе из раствора в пленку изменяются коэффициенты диффузии ионов, но не их концентрации. Поэтому выражения, приведенные в работе [44], нельзя использовать для определения p и D_s без дополнительной модификации.

Уравнение (13) активно использовали для определения коэффициентов диффузии и распределения ионов в полимерных пленках. Основ-

ным препятствием для извлечения κ и D_s из эксперимента была неопределенность в толщине полимерной пленки, смоченной электролитом. Толщина темплатов анодного оксида алюминия не изменяется при контакте с электролитом и может быть измерена с высокой точностью, что значительно облегчает определение транспортных характеристик. Однако, насколько нам известно, данная методика никогда не применялась к АОА и другим темплатам. Заметим, что одинаковые граничные условия, использующиеся в данной работе и статье [42], приводят к одному и тому же результату. Рассчитанные нами кривые полностью совпадают с кривыми, построенными с использованием уравнения (13). Отметим, что расчет хроноамперограмм по уравнению (13) требует значительно меньших вычислительных мощностей и, поэтому, более предпочтителен для описания экспериментальных кривых с целью определения пористости и коэффициентов диффузии ионов внутри протяженных каналов пленок АОА. В то же время, определение коэффициентов диффузии с помощью двухступенчатой хроноамперометрии [45] возможно лишь с использованием численной модели.

Циклическая вольтамперометрия

На начальных участках хроноамперограмм электрод, поверхность которого модифицирована пористой пленкой, ведет себя как массив независимых электродов, в результате чего суммарная плотность тока пропорциональна пористости темплата. На больших временах толщина диффузионного слоя значительно превышает толщину матрицы, а ток пропорционален видимой площади всего электрода. Аналогично пористая пленка проявляет себя в вольтамперометрии. При низких скоростях развертки диффузионный фронт выходит далеко за пределы темплата, нивелируя его вклад. Ток пика (I_p) при этом (например, красная пунктирная кривая на рис. 3а) совпадает с аналогичным значением на плоском электроде (черная кривая) и в отсутствие влияния естественной конвекции пропорционален корню из скорости развертки (v), подчиняясь уравнению Рэндлса—Шевчика:

$$I_p = 0.4463 A \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} c_{Ox}^*. \quad (14)$$

На высоких скоростях зависимость от скорости развертки аналогичная, с той лишь разницей, что плотность тока пика отличается от значения на плоском электроде в p раз. Поэтому, чем меньше пористость, тем более ярко выражены особенности модифицированного пористой пленкой электрода (рис. 3а). Между высокими и низкими скоростями наблюдается ярко выраженный переход-

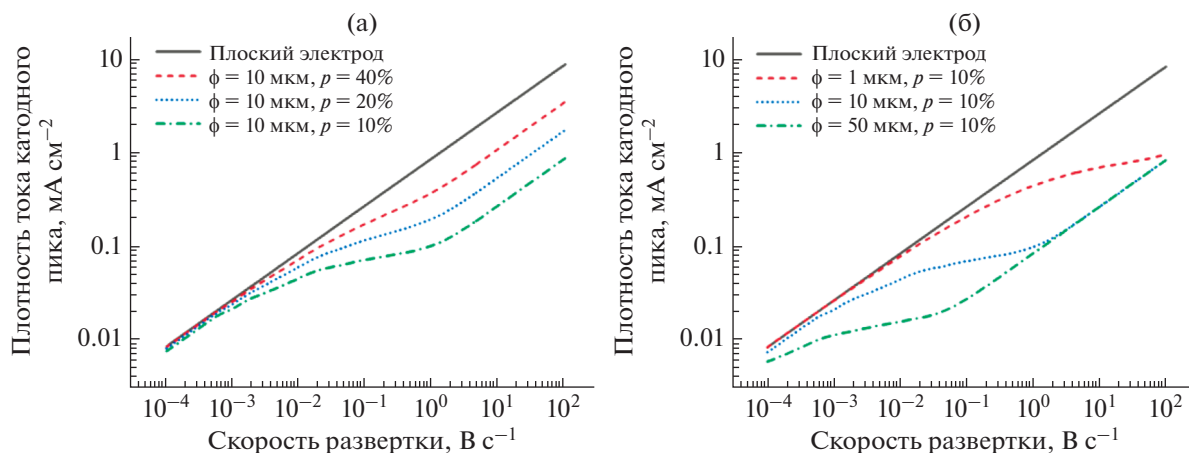


Рис. 3. Зависимость плотности тока катодного пика на численно смоделированных вольтамперограммах от скорости развертки. Вольтамперограммы смоделированы для плоского электрода (сплошные линии) и электродов, модифицированных (а) темплатом толщиной 10 мкм и пористостью 40% (пунктирная линия), 20% (линия из точек), 10% (штрихпунктирная линия) и (б) темплатом с пористостью 10% и толщиной 1 мкм (пунктирная линия), 10 мкм (линия из точек), 50 мкм (штрихпунктирная линия). Параметры моделирования: $k_0 = 100 \text{ см с}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $E_0' = 0 \text{ В}$, $E_{\text{CT}} = 0.5 \text{ В}$, $c_{\text{Ox}} = 1 \text{ mM}$, $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = D_{\text{Ox, S}} = D_{\text{Red, S}} = 1 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

ный участок. В диапазоне скоростей от 1 мВ/с до 1 В/с в момент регистрации пика на вольтамперограмме диффузионный фронт находится вблизи верхней поверхности матрицы, и вклады внутренней и внешней диффузии сопоставимы. Ис-

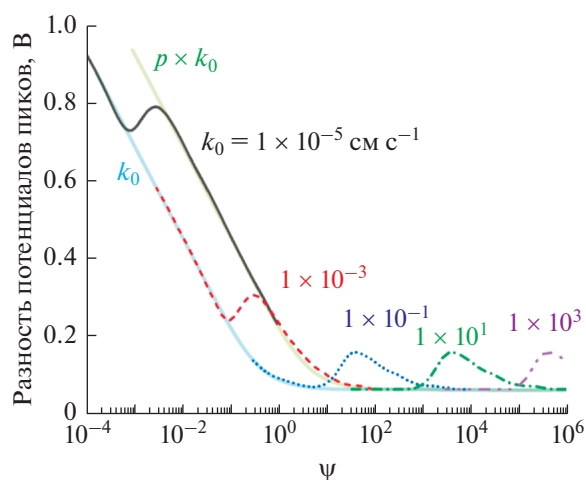


Рис. 4. Зависимость разности потенциалов пиков на численно смоделированных циклических вольтамперограммах от параметра ψ для окислительно-восстановительных пар с константой скорости $1 \times 10^{-5} \text{ см с}^{-1}$ (сплошная линия), $1 \times 10^{-3} \text{ см с}^{-1}$ (пунктирная линия), $1 \times 10^{-1} \text{ см с}^{-1}$ (линия из точек), $1 \times 10^1 \text{ см с}^{-1}$ (штрихпунктирная линия) и $1 \times 10^3 \text{ см с}^{-1}$ (штрихпунктирная линия с двумя точками). Параметры моделирования: $\phi = 50 \text{ мкм}$, $p = 10\%$, $\alpha = 0.5$, $E_0' = 0 \text{ В}$, $E_{\text{CT}} = 0.5 \text{ В}$, $E_{\text{обp}} = -0.5 \text{ В}$, $c_{\text{Ox}} = 1 \text{ mM}$, $D_{\text{Ox}} = D_{\text{Red}} = D_{\text{Ox, S}} = D_{\text{Red, S}} = 1 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

ходя из этого предположения можно грубо оценить верхнюю границу переходного участка (v_{max}):

$$\phi = \delta = \sqrt{\pi D t} = \sqrt{\pi D \Delta E / v_{\text{max}}}, \quad (15)$$

где ΔE — расстояние от начала развертки до потенциала пика. Если ΔE принять за 0.5 В, то переходная скорость развертки для темплата толщиной 10 мкм составляет $\sim 15 \text{ В/с}$. Согласно рис. 3, верхняя граница переходного режима наблюдается при существенно меньших скоростях развертки потенциала. Это связано с тем, что значимое изменение приэлектродной концентрации начинается лишь вблизи формального потенциала. Другими словами, значение ΔE в нашей оценке сильно завышено. Заметим, однако, что качественно уравнение (15) хорошо описывает зависимость границ переходного диапазона от толщины пористой пленки.

Более сложным образом ведет себя зависимость разности между потенциалами пиков циклической вольтамперограммы (ΔE_{pp}), приведенная на рис. 4 в николсоновских координатах [46], где:

$$\psi = \frac{(D_{\text{Ox}}/D_{\text{Red}})^{1/2} k_0 \sqrt{RT}}{\sqrt{\pi n F D v}}. \quad (16)$$

Левые части кривых ложатся на единую огибающую (голубая кривая на рис. 4), которая совпадает с классической зависимостью разности потенциалов пиков от параметра ψ для плоских электродов [46]. Действительно, низкие ψ соответствуют высоким скоростям развертки (уравнение (16)), когда диффузионный фронт не выходит

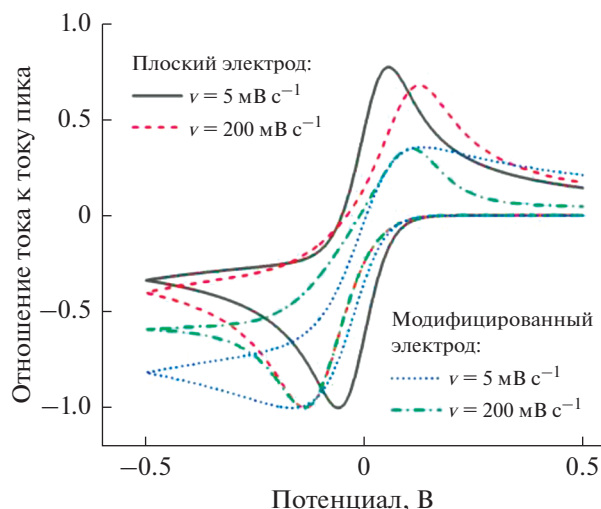


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы, численно смоделированные для плоского электрода на скоростях развертки 5 мВ с^{-1} (сплошная линия) и 200 мВ с^{-1} (пунктирная линия) и электрода, модифицированного пористой пленкой толщиной 50 мкм и пористостью 10% , на скоростях развертки 5 мВ с^{-1} (линия из точек) и 200 мВ с^{-1} (штрихпунктирная линия). Параметры моделирования: $k_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ см с}^{-1}$, $\alpha = 0.5$, $E^0 = 0 \text{ В}$, $E_{\text{ст}} = 0.5 \text{ В}$, $E_{\text{обр}} = -0.5 \text{ В}$, $c_{\text{Ох}} = 1 \text{ мМ}$, $D_{\text{Ох}} = D_{\text{Ред}} = D_{\text{Ох, S}} = D_{\text{Ред, S}} = 1 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$.

за пределы пористой пленки. При низких скоростях развертки толщина темплата пренебрежимо мала по отношению к диффузионному слою. В этом случае кинетический ток пропорционален геометрической площади нанозлектродов, а диффузионный — видимой площади всего электрода. Математически это означает, что константа скорости эффективно уменьшается и составляет pk_0 . Как следствие, правые участки зависимостей также ложатся на общую огибающую (салатовая кривая), ординаты точек которой соответствуют параметру $r\psi$.

На переходном участке, нижнюю границу которого также можно грубо оценить по уравнению (16), даже при обратимом поведении разность потенциалов пиков проходит через максимум. Для того, чтобы понять причину такого поведения, обратимся непосредственно к вольтамперограммам (рис. 5). На плоском электроде при увеличении скорости развертки разность потенциалов пиков увеличивается. При скорости развертки 200 мВ/с вольтамперограммы для плоского и модифицированного электрода практически совпадают. Однако после достижения пика ток на модифицированном электроде падает значительно медленнее, чем на плоском. По-видимому, это связано с выходом диффузионного фронта за пределы темплата и увеличением диффузионного потока

ионов из своеобразного буфера, коим из-за резко возросшей геометрической площади служит раствор у поверхности пленки. На скоростях развертки, близких к оптимальным, поток из буфера настолько велик, что значительно замедляется падение концентрации ионов в устье пор. В результате замедляется рост тока на катодном ходе вольтамперограммы (см. на синюю кривую из точек), и форма вольтамперограммы стремится к стационарной. Косвенно об этом также свидетельствует слабая зависимость тока пика от скорости развертки на переходном участке (рис. 3). Как следствие, значительно увеличивается разность потенциалов пиков, а в определенном диапазоне ψ происходит инверсия: с увеличением скорости развертки потенциала ΔE_p уменьшается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смоделированы хроноамперограммы и вольтамперограммы окислительно-восстановительных процессов, не осложненных образованием новой фазы, на модифицированном нанопористом темплате электрода. Пористая пленка учтена с помощью уравнения непрерывности диффузионного потока в устьях пор. Показано, что благодаря малым значениям диаметра каналов и расстояния между их центрами по сравнению с толщиной диффузионного слоя, пористый темплат математически эквивалентен сплошной неэлектроактивной пленке на поверхности электрода. Это позволяет использовать разработанные ранее подходы для определения пористости пленки и коэффициента диффузии ионов внутри ее каналов.

На расчетных хроноамперограммах можно выделить два характерных участка. На первом этапе диффузионный фронт развивается внутри цилиндрических пор в отсутствие радиальной составляющей диффузии, в результате чего транзит тока описывается уравнением Коттрелла для электрода с геометрической площадью, скорректированной на пористость темплата. На больших временах диффузионный слой значительно превышает толщину темплата, и ток стремится к значению диффузионного тока для плоского электрода. Начало переходного этапа, в соответствии с уравнением Коттрелла, зависит от толщины пористой пленки и не зависит от ее пористости.

Циклические вольтамперограммы ведут себя аналогично хроноамперограммам. При высоких скоростях развертки плотность тока пика пропорциональна пористости темплата, а разность потенциалов пиков подчиняется классической николсоновской зависимости. При низких скоростях развертки темплат эквивалентен тонкой изолирующей пленке, которая эффективно уменьшает кинетический ток и, как следствие, кажущуюся

константу скорости. В переходном диапазоне скоростей развертки наблюдается локальный максимум расстояния между пиками. При промежуточных значениях скоростей развертки внешний диффузионный поток настолько велик, что значительно замедляет расход ионов в устье пор, в результате чего форма вольтамперограмм приближается к стационарной и увеличивается расстояние между пиками. При использовании темплатов толщиной 50 мкм максимум расстояния между пиками на циклической вольтамперограмме лежит в области 10 мВ/с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Алексея Аднановича Нояна и Илью Владимировича Рослякова за многочисленные и плодотворные обсуждения работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-33-90277) и гранта Президента РФ (МК-1959.2020.3).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрий, О.А., Васина, С.Я., Жирнова, М.И. Влияние потенциала электроосаждения на свойства палладированного электрода, модифицированного адатомами меди. *Электрохимия*. 1980. Т. 16. С. 348.
2. Petrii, O.A., Safonova, T.Y., Tsirlina, G.A., and Rusanova, M.Y., Nanoheterogeneous electrocatalysts fabricated by palladizing of platinum, *Electrochim. Acta*, 2000, vol. 45, p. 4117.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00530-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00530-2)
3. Kabashin, A.V., Evans, P., Pastkovsky, S., Hendren, W., Wurtz, G.A., Atkinson, R., Pollard, R., Podolskiy, V.A., and Zayats, A.V., Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing, *Nature Materials*, 2009, vol. 8, p. 867.
<https://doi.org/10.1038/nmat2546>
4. Nasir, M.E., Dickson, W., Wurtz, G.A., Wardley, W.P., and Zayats, A.V., Hydrogen Detected by the Naked Eye: Optical Hydrogen Gas Sensors Based on Core/Shell Plasmonic Nanorod Metamaterials, *Advanced Materials*, 2014, vol. 26, p. 3532.
<https://doi.org/10.1002/adma.201305958>
5. Yao, J., Liu, Z.W., Liu, Y.M., Wang, Y., Sun, C., Bartal, G., Stacy, A.M., and Zhang, X., Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires, *Science*, 2008, vol. 321, p. 930.
<https://doi.org/10.1126/science.1157566>
6. Poddubny, A., Iorsh, I., Belov, P., and Kivshar, Y., Hyperbolic metamaterials, *Nature Photonics*, 2013, vol. 7, p. 948.
<https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.243>
7. Skryabina, O.V., Bakurskiy, S.V., Shishkin, A.G., Klimenko, A.A., Napolskii, K.S., Klenov, N.V., Soloviev, I.I., Ryazanov, V.V., Golubov, A.A., Rodichev, D., Kupriyanov, M.Y., and Stolyarov, V.S., Environment-induced overheating phenomena in Au-nanowire based Josephson junctions, *Scientific Reports*, 2021, vol. 11, p. 15274.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-94720-5>
8. Сафонова, Т.Я., Петрий, О.А., Паписов, И.М. Квазитемплатный синтез палладиевых наноструктурированных электролитических осадков, *Вестн. Москов. университета. Сер. 2: Химия*. 2001. Т. 42. С. 345.
9. Tsirlina, G.A., Petrii, O.A., Safonova, T.Y., Papisov, I.M., Vassiliev, S.Y., and Gabrielov, A.E., Quasitemplate synthesis of nanostructured palladium electroplates, *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, p. 3749.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00345-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00345-6)
10. Safonova, T.Y., Khairullin, D.R., Tsirlina, G.A., Petrii, O.A., and Vassiliev, S.Y., Palladium – polyethylene glycol quasitemplate electroplates: The effect of polymer molecular weight, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 4752.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.023>
11. Karyakin, A.A., Puganova, E.A., Budashov, I.A., Kurochkin, I.N., Karyakina, E.E., Levchenko, V.A., Matveyenko, V.N., and Varfolomeyev, S.D., Prussian Blue Based Nanoelectrode Arrays for H₂O₂ Detection, *Analytical Chem.*, 2004, vol. 76, p. 474.
<https://doi.org/10.1021/ac034859l>
12. Martin, C.R., Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach, *Science*, 1994, vol. 266, p. 1961.
<https://doi.org/10.1126/science.266.5193.1961>
13. Leontiev, A.P., Brylev, O.A., and Napolskii, K.S., Arrays of rhodium nanowires based on anodic alumina: Preparation and electrocatalytic activity for nitrate reduction, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 155, p. 466.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.073>
14. Liu, F., Lee, J.Y., and Zhou, W.J., Multisegment PtRu Nanorods: Electrocatalysts with Adjustable Bimetallic Pair Sites, *Advanced Functional Mater.*, 2005, vol. 15, p. 1459.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200400523>
15. Trasatti, S. and Petrii, O.A., Real surface area measurements in electrochemistry, *Pure Appl. Chem.*, 1991, vol. 63, p. 711.
<https://doi.org/10.1351/pac199163050711>
16. Napolskii, K.S., Barczuk, P.J., Vassiliev, S.Y., Veresov, A.G., Tsirlina, G.A., and Kulesza, P.J., Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 7910.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.043>
17. Yuan, J.H., Wang, K., and Xia, X.H., Highly Ordered Platinum-Nanotubule Arrays for Amperometric Glu-

- cose Sensing, *Advanced Functional Mater.*, 2005, vol. 15, p. 803.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200400321>
18. Napolskii, K.S., Roslyakov, I.V., Eliseev, A.A., Petukhov, A.V., Byelov, D.V., Grigoryeva, N.A., Bouwman, W.G., Lukashin, A.V., Kvashnina, K.O., Chumakov, A.P., and Grigoriev, S.V., Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study, *J. Appl. Crystallography*, 2010, vol. 43, p. 531.
<https://doi.org/10.1107/S0021889810009131>
19. Roslyakov, I.V., Koshkodaev, D.S., Eliseev, A.A., Hermida-Merino, D., Ivanov, V.K., Petukhov, A.V., and Napolskii, K.S., Growth of Porous Anodic Alumina on Low-Index Surfaces of Al Single Crystals, *J. Phys. Chem. C*, 2017, vol. 121, p. 27511.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09998>
20. Hillebrand, R., Muller, F., Schwirn, K., Lee, W., and Steinhart, M., Quantitative analysis of the grain morphology in self-assembled hexagonal lattices, *Acs Nano*, 2008, vol. 2, p. 913. doi.org/
<https://doi.org/10.1021/nn700318v>
21. Toccafondi, C., Stępniewski, W.J., Leoncini, M., and Salerno, M., Advanced morphological analysis of patterns of thin anodic porous alumina, *Mater. Charact.*, 2014, vol. 94, p. 26.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.05.003>
22. Sulka, G.D. and Hnida, K., Distributed Bragg reflector based on porous anodic alumina fabricated by pulse anodization, *Nanotechnology*, 2012, vol. 23, p. 075303.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/7/075303>
23. Guo, J. and Lindner, E., Cyclic Voltammograms at Coplanar and Shallow Recessed Microdisk Electrode Arrays: Guidelines for Design and Experiment, *Analytical Chem.*, 2009, vol. 81, p. 130.
<https://doi.org/10.1021/ac801592j>
24. Atighilorestani, M. and Brolo, A.G., Comparing the Electrochemical Response of Nanostructured Electrode Arrays, *Analytical Chem.*, 2017, vol. 89, p. 6129.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b00932>
25. Strutwolf, J., Scanlon, M.D., and Arrigan, D.W.M., Electrochemical ion transfer across liquid/liquid interfaces confined within solid-state micropore arrays – simulations and experiments, *Analyst*, 2009, vol. 134, p. 148.
<https://doi.org/10.1039/B815256J>
26. Amatore, C., Oleinick, A.I., and Svir, I., Numerical Simulation of Diffusion Processes at Recessed Disk Microelectrode Arrays Using the Quasi-Conformal Mapping Approach, *Analytical Chem.*, 2009, vol. 81, p. 4397.
<https://doi.org/10.1021/ac9003419>
27. Menshykau, D., O'Mahony, A.M., del Campo, F.J., Munõz, F.X., and Compton, R.G., Microarrays of Ring-Recessed Disk Electrodes in Transient Generator-Collector Mode: Theory and Experiment, *Analytical Chem.*, 2009, vol. 81, p. 9372.
<https://doi.org/10.1021/ac9017633>
28. Sliusarenko, O., Oleinick, A., Svir, I., and Amatore, C., Validating a Central Approximation in Theories of Regular Electrode Electrochemical Arrays of Various Common Geometries, *Electroanalysis*, 2015, vol. 27, p. 980.
<https://doi.org/10.1002/elan.201400593>
29. Muratov, C.B. and Shvartsman, S.Y., Boundary homogenization for periodic arrays of absorbers, *Multi-scale Modeling & Simulation*, 2008, vol. 7, p. 44.
<https://doi.org/10.1137/070692832>
30. Alden, J.A., Booth, J., Compton, R.G., Dryfe, R.A.W., and Sanders, G.H.W., Diffusional mass transport to microband electrodes of practical geometries: A simulation study using the strongly implicit procedure, *J. Electroanal. Chem.*, 1995, vol. 389, p. 45.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)03923-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)03923-5)
31. Ferrigno, R., Brevet, P.F., and Girault, H.H., Finite element simulation of the chronoamperometric response of recessed and protruding microdisk electrodes, *Electrochim. Acta*, 1997, vol. 42, p. 1895.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00402-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00402-1)
32. Bond, A.M., Luscombe, D., Oldham, K.B., and Zoski, C.G., A comparison of the chronoamperometric response at inlaid and recessed disc microelectrodes, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1988, vol. 249, p. 1.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80345-0](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80345-0)
33. Lindemann, J. and Landsberg, R., Potentiostatische einschaltmessungen an teilweise blockierten modellelektroden, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1971, vol. 30, p. 79.
[https://doi.org/10.1016/0368-1874\(71\)85035-9](https://doi.org/10.1016/0368-1874(71)85035-9)
34. Gueshi, T., Tokuda, K., and Matsuda, H., Voltammetry at partially covered electrodes: Part I. Chronopotentiometry and chronoamperometry at model electrodes, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1978, vol. 89, p. 247.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(78\)80188-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(78)80188-0)
35. Scharifker, B.R., Diffusion to ensembles of microelectrodes, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1988, vol. 240, p. 61.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(88\)80313-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)80313-9)
36. Arrigan, D.W.M., Nanoelectrodes, nanoelectrode arrays and their applications, *Analyst*, 2004, vol. 129, p. 1157.
<https://doi.org/10.1039/b415395m>
37. Tokuda, K., Morita, K., and Shimizu, Y., Cyclic voltammetry at microhole array electrodes, *Analytical Chem.*, 1989, vol. 61, p. 1763.
<https://doi.org/10.1021/ac00190a034>
38. Amatore, C., Savéant, J.M., and Tessier, D., Charge transfer at partially blocked surfaces: A model for the case of microscopic active and inactive sites, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1983, vol. 147, p. 39.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80055-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80055-2)
39. Gueshi, T., Tokuda, K., and Matsuda, H., Voltammetry at partially covered electrodes: Part II. Linear potential sweep and cyclic voltammetry, *J. Electroanal.*

- Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1979, vol. 101, p. 29.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80076-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80076-5)
40. Compton, R.G., Laborda, E., and Ward, K.R., *Understanding Voltammetry*, London: World Scientific Publishing Europe Ltd., 2018. 260 p.
41. Britz, D. and Strutwolf, J., *Digital Simulation in Electrochemistry*, Switzerland: Springer Internat. Publ., 2016. 492 p.
42. Pearce, P.J. and Bard, A.J., Polymer films on electrodes: Part II. Film structure and mechanism of electron transfer with electrodeposited poly(vinylferrocene), *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1980, vol. 112, p. 97.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80011-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80011-8)
43. Leddy, J. and Bard, A.J., Polymer films on electrodes: Part XII. Chronoamperometric and rotating disk electrode determination of the mechanism of mass transport through poly(vinyl ferrocene) films, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1983, vol. 153, p. 223.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(83\)80015-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(83)80015-1)
44. Lovrić, M., Reduction of a simple ion at permeable film-coated stationary electrodes, *J. Electroanal. Chem. and Interfacial Electrochem.*, 1981, vol. 123, p. 373.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(81\)80511-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(81)80511-6)
45. Klymenko, O.V., Evans, R.G., Hardacre, C., Svir, I.B., and Compton, R.G., Double potential step chronoamperometry at microdisk electrodes: simulating the case of unequal diffusion coefficients, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, vol. 571, p. 211.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.05.012>
46. Nicholson, R.S., Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics, *Analytical. Chem.*, 1965, vol. 37, p. 1351.
<https://doi.org/10.1021/ac60230a016>