

聚苯胺薄膜电极上示差脉冲伏安法可逆波理论研究

尹 斌 张祖训

(南京大学化学系 南京 210008)

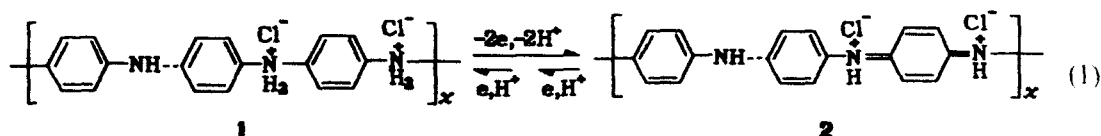
摘要 本文提出了聚苯胺 (PANI) 薄膜电极上示差脉冲伏安法可逆波理论, 经验证理论和实验结果相符合。

关键词 示差脉冲伏安法, 聚苯胺薄膜电极, 可逆波理论

前文^[1]对 PANI 薄膜电极上循环伏安法可逆波理论进行研究并成功地作了验证, 示差脉冲伏安法可以在消除充电电流影响的情况下测定法拉第电流, 据理论分析, 如 PANI 薄膜电极的微分电容 (C_d) 为 $5.98 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 电阻 (R) 设为 100Ω , 由公式 $i_c/i_c^0 = \exp\left(\frac{-t}{RC_d}\right)$ 可知, 当 $i_c/i_c^0 \leq 0.01$ 时 (i_c^0 为 $t=0$ 时的 i_c) 只需 2.8ms , 因此该法可在 i_c 被充分衰减的情况下测定法拉第电流 (i_f), 这就更有利于对 PANI 膜电极的伏安特性进行研究, 有关这方面的工作尚未见报道, 本文推导了聚苯胺薄膜电极上示差脉冲伏安法可逆波公式并进行了验证, 理论和实验结果相符合。

1 理论

根据文献[1], PANI 经充分的 H^+ 掺杂 (在 $10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}$ 中) 其掺杂态如式 (1) 中 1, 经 $2e$ 氧化反应后其产物为 2, 由于 2 中质子携带的正电荷因共振作用而被离域到邻近的芳环上, 从而导致被掺杂的氧化态具有两种不同能量的氮原子 $\text{N}^{\delta+}$, $\text{N}^{\delta++}$ [2,3], 经证实 PANI 氧化态 2 被还原时, 表现为两个 $1e$ 反应如式 (1) 所示,



即氧化波其 $n=2$, 而还原波则 $n=1$. 由于示差脉冲伏安法的电流与氧化和还原反应伏安曲线的性质均有关系, 因此它的电子得失数表现为 ane , 其中 $n=2$, $1/2 \leq a \leq 1$. 据文献[4]论述, 当 PANI 被 H^+ 充分掺杂的情况下, 聚合物为均相结构, 因此在讨论 PANI 薄膜电极上示差脉冲伏安法理论时, 其电极反应可以表示如下:



R 和 O 分别表示 PANI 的还原和氧化态, 即式 (1) 中 1 和 2, 假定 (1) 初始时 R 的厚度为

d , 各部分属均相结构, 其浓度以 c^* 表示, (2) 电极反应先发生在电极表面, 借聚合链的电子传递作用^[4], 反应依次深入膜的内层, (3) 电极反应速率很快^[1,5], 电流受扩散(膜内)控制, D 表示扩散系数, (4) 在一定电位下, 电极表面 R 和 O 的浓度以 c_R^0 和 c_O^0 表示, 两者符合 Nernst 公式, 根据 Fick 定律可得

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c_O(x,t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c_O(x,t)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial c_R(x,t)}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 c_R(x,t)}{\partial x^2} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$c_O(x,t)$ 和 $c_R(x,t)$ 分别表示 O 和 R 的浓度, 它们为 x, t 的函数, 解式 (3) 的初始和边界条件为

$$t = 0, \quad 0 \leq x \leq d; \quad c_R(x,t) = c^*, \quad c_O(x,t) = 0 \quad (4)$$

$$t > 0, \quad D \left[\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = -D \left[\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \frac{i}{anFA} \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial c_R(x,t)}{\partial x} \right)_{x=d} = - \left(\frac{\partial c_O(x,t)}{\partial x} \right)_{x=d} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{c_O(0,t)}{c_R(0,t)} = \exp \left[\frac{anF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (7)$$

$$c_R(x,t) + c_O(x,t) = c^* \quad (8)$$

用 Laplace 变换解式 (3) 可得

$$c_O(0,t) = \frac{1}{d} \int_0^t \left(\frac{i}{anFA} \right) \theta_3(o|b(t-z)) dz \quad (9)$$

$$c_R(0,t) = c^* - \frac{1}{d} \int_0^t \left(\frac{i}{anFA} \right) \theta_3(o|b(t-z)) dz \quad (10)$$

式中 $\theta_3(o|u) = L^{-1} [S^{-1/2} \coth(S^{1/2})]$ 称 theta 函数^[6], 由式 (7)、(9)、(10) 得

$$\int_0^t \left(\frac{i}{anFA} \right) \theta_3(o|b(t-z)) dz = dc^* \left\{ 1 + \exp \left[\frac{-anF}{RT} (E - E^0) \right] \right\}^{-1} \quad (11)$$

对上式进行 Laplace 变换得

$$L \left(\frac{i}{anFA} \right) = \frac{c^* D}{d} \left\{ (bS)^{-1/2} \tanh \left(\frac{S}{b} \right)^{1/2} SL[B(t)] \right\} \quad (12)$$

式中 A 为电极面积,

$$B(t) = [1 + \exp(-\xi)]^{-1} \quad (13)$$

$$\xi = \left[\frac{anF}{RT} (E - E^0) \right] \quad (14)$$

$$b = D / d^2 \quad (15)$$

根据 Laplace 变换法原理, 有以下关系

$$SL[B(t)] = L \left[\frac{dB(t)}{dt} \right] + B(0) \quad (16)$$

由此式 (12) 变为

$$L\left[\frac{i}{anFA}\right] = \frac{c^*D}{d} \left\{ (bS)^{-1/2} \tanh\left(\frac{S}{b}\right)^{1/2} \right\} L\left[\frac{dB(t)}{dt}\right] + \frac{c^*D}{d} \left\{ (bS)^{-1/2} \tanh\left(\frac{S}{b}\right)^{1/2} \right\} B(0) \quad (17)$$

对式 (17) 进行 Laplace 反变换得

$$\frac{i}{anFA} = \frac{c^*D}{d} \theta_2(o|bt)B(0) + \frac{c^*D}{d} \int_0^t \theta_2(o|b(t-z))dB(z) \quad (18)$$

式中

$$B(0) = \left\{ 1 + \exp\left[-\frac{anF}{RT}(E_i - E^0)\right] \right\}^{-1} = B_0 \quad (19)$$

$\theta_2(o|u)$ 为 theta 函数^[6]。下文为了便于表达, 因此以 B_0 代表 $B(0)$

示差脉冲伏安法中电位与时间的波形如图 1。

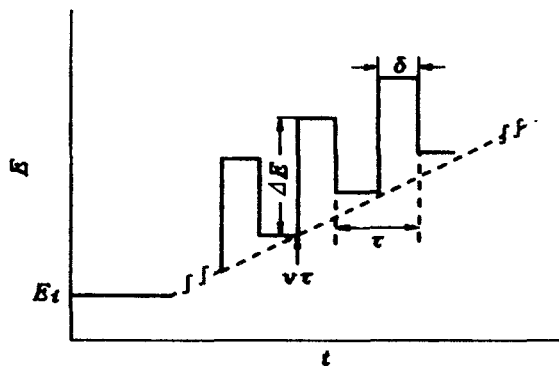


图 1 示差脉冲伏安法的电位 (E) 与时间 (t) 关系

τ 为脉冲周期持续时间, ΔE 为脉冲电位幅度, δ 为脉冲电流采样时间, v 为扫描速率, E_i 为起始电位

第 K 个脉冲, 即 $K\tau < t < (K+1)\tau - \delta$ 时

$$B(t) = B_K = \left\{ 1 + \exp\left[-\frac{anF}{RT}(E_i + Kv\tau - E^0)\right] \right\}^{-1} \quad (20)$$

代入式 (18) 并根据黎曼-斯提勒杰斯积分公式进行积分得到^[7](令 $i = i_1$)

$$\begin{aligned} \frac{i_1 d}{anFADc^*} = & B_0 \theta_2(o|bt) + \sum_{j=1}^K \{ \theta_2(o|b(t-j\tau)) [B_{j\tau} - B_{(j-1)\tau}'] \\ & + \theta_2(o|b[t-(j\tau-\delta)]) \cdot [B_{(j-1)\tau}' - B_{(j-1)\tau}] \} \end{aligned} \quad (21)$$

同理, 当 $(K+1)\tau - \delta \leq t \leq (K+1)\tau$ 时

$$B(t) = B_{K'} = \left\{ 1 + \exp\left[-\frac{anF}{RT}(E_i + Kv\tau + \Delta E - E^0)\right] \right\}^{-1} \quad (22)$$

所得电流 i 令其等于 i_2 , 可得

$$\begin{aligned} \frac{i_2 d}{anFADc^*} = & B_0 \theta_2(o|bt) + \sum_{j=1}^K \{ \theta_2(o|b(t-j\tau)) [B_{j\tau} - B_{(j-1)\tau}'] \\ & + \theta_2(o|b[t-(j\tau-\delta)]) \cdot [B_{(j-1)\tau}' - B_{(j-1)\tau}] \} \end{aligned}$$

$$+ \theta_2(o|b[t - (K+1)\tau + \delta]) \cdot [B_{K\tau} - B_{K\tau}] \quad (23)$$

式 (21), (23) 中右边第二项为 $(B_{j\tau} - B'_{(j-1)\tau})$ 电位区间内有关电流因素的累加, 第三项则为 $[B'_{(j-1)\tau} - B_{(j-1)\tau}]$ 电位区间内有关电流因素的累加. 式 (23) 中右边第四项为第 K 个脉冲 $(B'_{K\tau} - B_{K\tau})$ 电位区间内有关电流项. B_0 为 $K=0$ 也即 $t=0$ 时的值. 注意到 i_1 和 i_2 都是分别在相应的电位区间的后期采样, $t=(K+1)\tau - \delta$, 令示差脉冲电流为 Δi , 其值等于 $i_2 - i_1$, 于是由式 (21), (23) 可得聚苯胺薄膜电极上示差脉冲伏安法可逆波方程式

$$\Delta i = ab(Q_r)_m X_{(K,v,\Delta E,b,\tau,\delta)} \quad (24)$$

式中

$$(Q_r)_m = nFA\Delta c \quad (25)$$

$$X_{(K,v,\Delta E,b,\tau,\delta)} = B_0(f_2 - f_1) + \sum_{j=1}^K \{ (f_2 - f_{j1}) [B_{j\tau} - B'_{(j-1)\tau}] + (f_{j3} - f_{j2}) [B'_{(j-1)\tau} - B_{(j-1)\tau}] \} + f_K [B_{K\tau} - B_{K\tau}] \quad (26)$$

式中

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= \theta_2(o|b(K+1)\tau - \delta) & f_2 &= \theta_2(o|b(K+1)\tau) \\ f_{j1} &= \theta_2(o|b[(K+1-j)\tau - \delta]) & f_{j2} &= \theta_2(o|b[(K+1-j)\tau]) \\ f_{j3} &= \theta_2(o|b[(K+1-j)\tau + \delta]) & f_K &= \theta_2(o|b\delta) \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

$$Q_2(o|bu) = \begin{cases} [\pi bu]^{-1/2} (0 < u < 0.12) \\ 2\exp[-(\pi^2/4)bu] + 2\exp[-(9\pi^2/4)bu] (u > 0.12) \end{cases}$$

PANI 膜氧化反应的电量 $[(Q_r)_m]$ 与聚合总电量 Q_T^P 之间有如下关系^[1]

$$(Q_r)_m = kQ_T^P \quad (28)$$

k 为实验常数, 决定于聚合方法和条件. 合并式 (24), (28) 可得 Δi 与 Q_T^P 的关系式

$$\Delta i = abkQ_T^P X_{(K,v,\Delta E,b,\tau,\delta)} \quad (29)$$

对于式 (24) 和 (29) 可作如下讨论, 为了便于书写, 下文以 X 代表 $X_{(K,v,\Delta E,b,\tau,\delta)}$.

1.1 示差脉冲伏安曲线峰电流 (Δi_p) 方程式

根据式 (26) 计算得到图 2 对称峰形曲线, 其极大值称为 Δi_p , 令式 (20), (22) 中

$$\exp\left[-\frac{anF}{RT}(E_i - E^0 + Kv\tau)\right] = \phi_K \quad (30)$$

$$\sigma = \exp\left[-\frac{anF}{RT}\Delta E\right] \quad (31)$$

将式 (24) 或 (29) Δi 对 E 求导, 并使 $\frac{d}{dE}(\Delta i) = 0$, 可得

$$\phi_K = \frac{1}{\sigma} \quad (32)$$

$$\phi_{K+1} = \frac{\rho}{\sigma} = \exp\left[\frac{1}{2}\frac{anF}{RT}v\tau\right] / \sigma \quad (33)$$

$$K = (E^0 - E_i - \frac{1}{2}\Delta E) / v\tau \quad (34)$$

由式(24), (29)和(32)~ (34)得到峰电流表达式

$$\Delta i_p = ab(Q_T)_m \Delta X_p \quad (35)$$

和

$$\Delta i_p = abkQ_T^p \Delta X_p \quad (36)$$

式中

$$\Delta X_p = B_0(f_2 - f_1) + B_1 \sum_{j=1}^K [(f_{j2} - f_{j1}) + B_2(f_{j3} - f_{j2})] + B_1 f_K \quad (37)$$

$$B_1 = \frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \quad (38)$$

$$B_2 = (\sigma^2 - \rho) / [(\sigma + \rho)(1 - \sigma)] \quad (39)$$

由不同的 ΔE 及 Q_T^p 借式(29)和(36)计算得到的 Δi_p 值(表1). 彼此非常接近, 相对偏差为0.12%, 说明式(35)和(36)是正确的.

1.2 Δi_p 与 ΔE 的关系

由图2可以看到 ΔE 不仅影响 Δi_p 的高度, 而且影响峰宽和峰电位. 当 ΔE 较小时与 Δi_p 成正比关系, 结果见图3和图5.

1.3 峰电位 E_p 与脉冲振幅 ΔE 的关系

根据式(34)可知

$$E_p = E^{0'} - \frac{1}{2} \Delta E \quad (40)$$

1.4 半峰宽 ($W_{1/2}$) 与 ΔE 的关系

根据式(24)和(29)可以计算得不同 ΔE 时的 $W_{1/2}$, 结果见表1. 参照文献^[8]. 可得 $W_{1/2}$ 的计算公式为

$$W_{1/2} = \frac{RT}{anF} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - M}}{1 - \sqrt{1 - M}} \quad (41)$$

式中

$$\begin{cases} M = 4H^2 / B^2 \\ B = [2(1 + H)^2 - (1 + H^2)] \\ H = \exp\left(\frac{anF}{2RT} \Delta E\right) \end{cases} \quad (42)$$

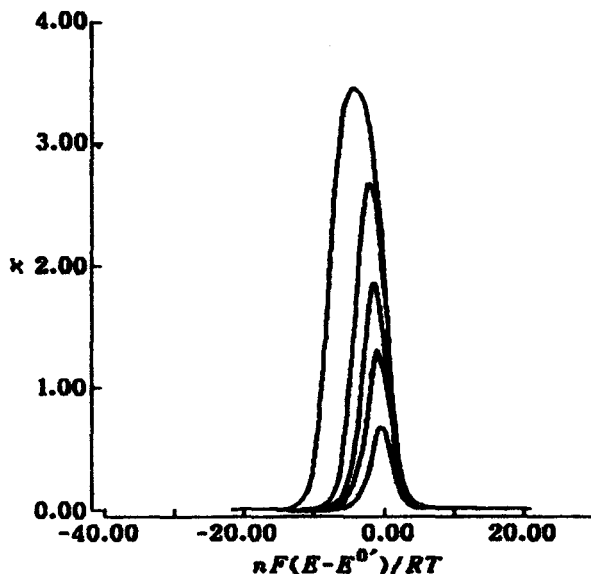


图2 X 与 ΔE 的关系

$n=2, a=1, b=0.171s^{-1}, V=0.01V/s, \delta=50ms,$
 $\tau=0.55s$. 曲线自下而上 $\Delta E=10, 20, 30, 50, 100mV$

2 实验

2.1 仪器

F78 脉冲极谱分析仪(复旦大学科教仪器厂), 3036 型 X-Y 记录仪(四川仪表四厂), 恒电流仪(自制), 501 型超级恒温器(上海实验仪器总厂), 台阶测试仪(惠普公司)(Alpha-step 200(HP)), 6JA 型干涉显微镜(上海光学仪器厂), 极谱仪和 X-Y 记录仪的电流和电位

灵敏度及有关参数均经过校正.

工作电极为铂圆盘电极, 面积为 $7.39 \times 10^{-3} \text{cm}^2$, 表面经抛光处理^[1], 对电极为铂丝, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), H 型电解池, 外加夹层水套, 可控制温度在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

2.2 试剂

苯胺标准溶液, 分析纯的苯胺经减压蒸馏纯化, 取无色透明的纯苯胺馏分配成一定浓度的溶液, 底液为 $10 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$, 由 A.R. 级试剂配制.

2.3 方法

PANI 膜的制备: 电极经抛光处理和超声波 (或硝酸) 清洗, 并在 $-0.15 \sim 1.30 \text{V}$ (vs. SCE, 下同) 进行循环扫描极化处理, 然后和恒电流仪相连接, 试液为 $1.09 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 苯胺和 $2.0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$, 事先通入纯 N_2 15min 除氧, 接通电源并控制一定强度的电流和时间进行电化学聚合, 由 i 和 t 可计算得 Q_f^p . 经台阶测试仪和干涉显微镜两种方法测得 Q_f^p 分别为 $25, 50 \text{mC} / \text{cm}^2$ 的 d 分别为 1.12 和 $2.24 \times 10^{-5} \text{cm}$, 不同部位厚度差仅为 1% , 符合薄膜电极要求, 用扫描电镜测得的 PANI 图像证实具有紧密均匀的结构.

示差脉冲伏安曲线: 上述 PANI 膜电极用蒸馏水洗净后, 放在 $10.0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ 底液中在 $-0.15 \sim 0.65 \text{V}$ 范围内作循环伏安扫描, 待伏安曲线达到稳定后进行记录, 参照文献^[1]可求得 $(Q_f)_m$ 值. 在同一溶液中, 在上述相同电位范围内利用脉冲极谱仪测定示差脉冲伏安曲线.

3 结果

3.1 不同 Q_f^p PANI 膜的示差脉冲伏安曲线

图 3 为 Q_f^p 等于 25 和 $50 \text{mC} / \text{cm}^2$ 的示差脉冲伏安曲线, 其峰形对称, 说明不存在充电电流, 与理论预示相一致.

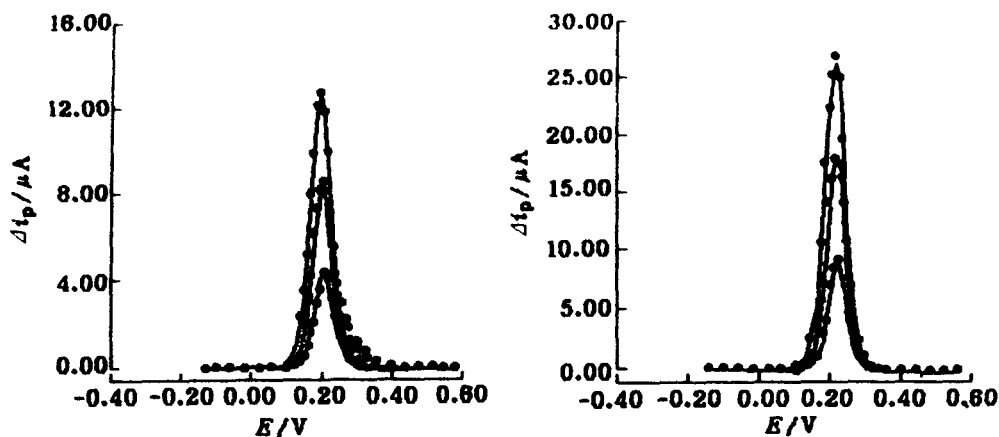


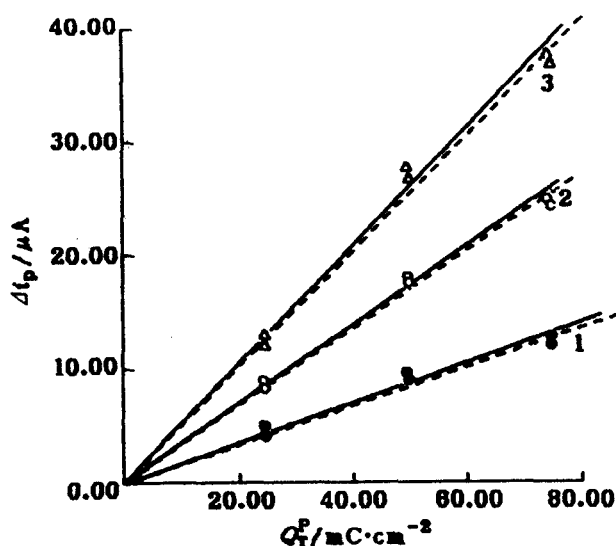
图 3 不同 Q_f^p 示差脉冲理论和实验伏安曲线

$Q_f^p = 25 \text{mC} / \text{cm}^2$ $Q_f^p = 50 \text{mC} / \text{cm}^2$

$\tau = 0.75 \text{s}$, $V = 10 \text{mV} / \text{s}$, 曲线自下而上 ΔE 为 $10, 20, 30 \text{mV}$, —— 理论值, 实验值

3.2 Δi_p 与 Q_f^p 的关系

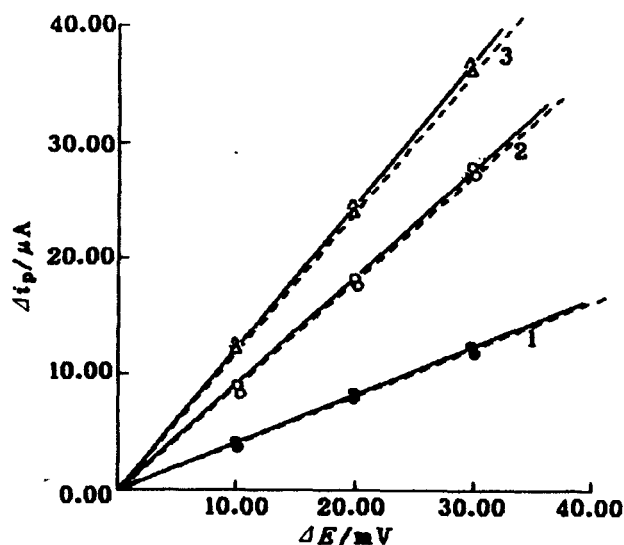
图 4 为 ΔE 取值 $10, 20, 30 \text{mV}$ 测得的 Δi 与 Q_f^p 的关系, 两者呈正比关系, 与式 (36) 相符合.

图4 Δi_p 与 Q_p^p 关系

曲线(1)~(3) ΔE 为 10, 20, 30mV, $V = 10\text{mV/s}$, $\tau = 0.75\text{s}$, — 实验曲线, ——理论曲线

3.3 Δi_p 与 ΔE 的关系

测得 Q_p^p 为 25 和 50mC/cm^2 PANI 膜 Δi_p 与 ΔE 之间呈正比关系如图 5 所示, 与式 (36) 相符.

图5 Δi_p 与 ΔE 关系

曲线(1)~(3) Q_p^p 为 25, 50, 75mC/cm^2 , — 实验曲线, ——理论曲线

3.4 半峰宽 ($W_{1/2}$) 的测定

不同 ΔE 测得的 $W_{1/2}$ 值列在表 1 中, 它与式 (29) 理论值很接近.

3.5 a 值的测定

根据 $W_{1/2}$ 的实验值由式 (41) 可计算得 a 值为 0.75, 文献^[1]氧化波的 $n=2$, 还原波的 $n=1$. 由于示差脉冲伏安法的电流受氧化和还原反应的共同影响, 因此其 an 值应介于 1 和 2 之间, 因此求得 an 值 $2 \times 0.75 = 1.50$ 是完全合理的.

表 1 有关参量的理论和实验值

Q_p^0 (mC/cm ²)	ΔE (mV)	$\Delta i(\mu A)$			$E_p(V)$		$W_{1-2}(mV)$			a	b (s ⁻¹)	$(Q_p)_m(mC/cm^2)$	
		实验值	式(29) 计算值	式(36) 计算值	实验值	式(40) 计算值	实验值	式(36) 计算值	式(41) 计算值			式(28) 计算值	式(24) 拟合值
25	10	4.20	4.23	4.25	0.210	0.210	63.0	62.6	62.8	0.73	0.823	2.95	2.90
	20	8.20	8.20	8.18	0.205	0.205	64.0	63.8	64.0	0.73	0.820	2.95	2.92
	30	12.2	12.2	12.2	0.200	0.220	67.0	66.5	66.8	0.73	0.821	2.95	2.91
50	10	9.00	9.02	9.03	0.220	0.220	60.0	60.2	60.0	0.76	0.786	5.90	5.81
	20	18.1	18.1	18.1	0.215	0.215	62.0	61.4	61.6	0.76	0.783	5.90	5.80
	30	27.5	27.5	27.5	0.210	0.210	64.0	64.1	64.2	0.76	0.785	5.90	5.82
75	10	12.2	12.2	12.2	0.220	0.220	75.0	74.7	74.8				
	20	24.3	24.2	24.2	0.215	0.215	76.0	75.6	75.9				
	30	36.7	34.5	34.5	0.210	0.210	78.0	77.7	77.9				

$V = 10 \text{ mV/s}$, $\tau = 0.7 \text{ s}$, $\delta = 60 \text{ ms}$, $n = 2$, $\Delta E = 10 \sim 30 \text{ mV}$.

3.6 E' 的测定

由不同的 ΔE 测定其 E_p 值, 再由式 (40) 求得 E' 为 0.220 V , 该值包含膜电极的标准电极电位以及掺杂反应等因素在内.

3.7 实验曲线与理论曲线的比较

将 a , E' 求得的结果以及有关的实验参数代入式 (24)、(29), 当 b 为一定值时 (表 1), 理论曲线与实验曲线两者很好地吻合 (图 3), 充分证实了本文理论的正确性.

根据 b 值及其相应的膜厚度实验值 (1.12 和 $2.24 \times 10^{-5} \text{ cm}$) 由式 (15) 可以计算得扩散系数 D 值依次为 $1.03 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $3.94 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$. Lacroix 等^[9]用计时库仑法测得 $d = 0.500 \times 10^{-5} \text{ cm}$ PANI 膜在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中 D 为 $1.9 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, $d = 1.00 \times 10^{-5} \text{ cm}$ PANI 在 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 中 $D = 1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, Oyama 等^[10]测得 $d = 3.6 \times 10^{-5} \text{ cm}$ PANI 在 $\text{pH} = 1$ 的溶液中 $D = 1.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, Nechtschein^[11]用电导法测得 $D = 4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, 与本文结果相接近.

参考文献

- 1 尹 斌, 孙 强, 张祖训, 高等学校化学学报, **1994**, 15(8), 1140.
- 2 王利祥, 王佛松, 应用化学, **1990**, 7(5), 1.
- 3 景遐斌, 唐劲松, 王 英, 雷良才, 王宝枕, 王佛松, 中国科学(B辑), **1990**, 15.
- 4 唐劲松, 詹瑞云, 倪少儒, 景遐斌, 王宝枕, 王佛松, 化学物理学报, **1989**, 2, 140.
- 5 LaCroix, J. C.; Kanazawa, K. K.; Diaz, A. F., *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, 136, 1308.
- 6 Roberts, G. E.; Kaufman, H., "Table of Laplace Transforms", W. B. Saunders Company, Philadelphia, 1966, P. XXV 11.
- 7 B. И. 斯米尔诺夫著, 宋正译, 高等数学教程, 第五卷, 第一分册, 北京, 人民教育出版社, **1959**, 第5页.
- 8 张祖训, 南京大学学报(自然科学版), **1988**, 24, 285.
- 9 Lacroix J. C.; Diaz, A. F., *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, 135, 1457.
- 10 Oyama, N.; Chiba, K.; Ohsaka, T., *Chem. Soc. Jpn. Chem. Lett.*, **1983**, 1759.
- 11 Nechtschein, M.; Santier, C.; Travers, J. P.; Chroboczek, J.; Alix, A.; Ripert, M., *Synth. Met.*, **1987**, 18, 311.

Investigations on Reversible Wave Theory of Differential Pulse Voltammetry at Polyaniline Thin Film-Coated Electrodes

Yin, Bin Zhang, Zu-Xun*

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008)

Abstract A theoretical equation describing the reversible wave in differential pulse voltammetry at polyaniline thin film-coated electrodes is derived in this paper. That is

$$\Delta i = abkQ_T^P X_{(K, \nu, \Delta E, b, \tau, \delta)}$$

where a is the electron transfer coefficient, its value is $0.5 \sim 1$, $b = D/d^2$ (D is the diffusion coefficient in film, d is the film thickness), k is the constant of experiment, Q_T^P is the charge of polymerization, X is the function of these parameters K , ν , ΔE , b , τ , δ , and is calculated numerically. The equation is verified already and experimental results are in good agreement with the theoretical.