

Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 21–31

Electrochemical Energetics, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 21–31

Научная статья

УДК 544.6.018.462.42;544.623;544.643.076.2;621.352.6

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОТОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. Ю. Прохоров

Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина

83114, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д. 72

Прохоров Игорь Юрьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, iprokh@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0003-2552-2684>

Аннотация. Предложен способ извлечения стандартных данных электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), таких как диаграммы Боде, Найквиста и других, из частотной зависимости полного импеданса без измерения фазы путем численного дифференцирования указанной зависимости в квадратичных координатах, названный дифференциальной электрохимической импедансной спектроскопией (ДЭИС). Выполнена экспериментальная проверка предложенного способа на примере протонных мембран на основе поливинилового спирта с протонным донором в виде сульфатированного монтмориллонита в гранулированном или диспергированном состоянии. Показано, что ДЭИС, не меняя полученных стандартной ЭИС результатов по омической проводимости мембран, легче и с большей точностью описывается классическими полукругностями. Полученные в работе значения диэлектрической проницаемости при низких частотах чрезвычайно высоки, что позволяет разрабатывать на основе высокопроводящих полимерных протонных электролитов конденсаторы с высокой удельной емкостью.

Ключевые слова: протонные полимерные электролиты, электрохимическая импедансная спектроскопия, диаграммы Найквиста, диаграммы Боде, диэлектрическая проницаемость

Для цитирования: Прохоров И. Ю. Дифференциальная электрохимическая импедансная спектроскопия полимерных протонных электролитов // Электрохимическая энергетика. 2021. Т. 21, № 1. С. 21–31. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Article

<https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>

Differential electrochemical impedance spectroscopy of the polymer proton electrolytes

I. Yu. Prokhorov

Donetsk Institute for Physics and Engineering named after A. A. Galkin

72, R. Luxemburg St., Donetsk 83114

Igor Yu. Prokhorov, iprokh@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2552-2684>

Abstract. A method of deriving standard electrochemical impedance spectroscopy (EIS) data such as Bode diagram, Nyquist diagram, and others from frequency dependence of the external impedance using numerical differentiation of the indicated dependence in quadratic coordinates is proposed, the method being named as the differential electrochemical impedance spectroscopy (DEIS). The method was tested experimentally on polyvinyl alcohol-based proton membranes doped with sulphated montmorillonite in granulated or dispersed states as an example. It is shown that DEIS data can be easier and with higher accuracy described by regular semicircles while leaving intact values of ohmic resistance. Very high values of dielectric permeability were obtained in the work enabling to develop condensers with high capacity based on highly conductive polymeric proton electrolytes.

Keywords: polymeric proton electrolytes, electrochemical impedance spectroscopy, Nyquist plots, Bode plots, dielectric permeability

For citation: Prokhorov I. Yu. Differential electrochemical impedance spectroscopy of the polymer proton electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 2021, vol. 21, no. 1, pp. 21–31 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-1-21-31>

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) является хотя и относительно молодым, но чрезвычайно востребованным методом анализа электрически активных материалов и сред, недавнее прошлое которого связано с неразрушающим контролем покрытий на металлах [1], настоящее – с ионными проводниками и топливными элементами [2, 3], а ближайшее будущее – с биологическими мембранами [4, 5] и датчиками [6, 7]. Ценность ее заключается в возможности разделения путем аппроксимации измерений эквивалентными электрическими схемами вкладов от различных процессов и явлений. В применении к ионным проводникам, в частности, ЭИС позволяет отделить сопротивление собственно проводника от сопротивлений электродов и подводящих проводов (которые можно отдельно измерять, удалив ионный проводник, или исключить с помощью мостовой схемы) и главное сопротивление передачи заряда на границах раздела электрод-ионный проводник, которые трудно оценить или измерить.

Однако информационная насыщенность импедансной спектроскопии создает и ряд трудностей в ее применении [8]. Их можно разделить на теоретические и технические. Основной теоретической трудностью обычно называют неоднозначность выбора эквивалентной схемы, что требует глубокого изначального понимания процессов, происходящих во всей электрической схеме [8]. К этой же категории можно отнести высокочастотные и низкочастотные артефакты, связанные с неправильной конструкцией экспериментальной установки, и трудности фитинга экспериментальных данных стандартными функциями с исполь-

зованием метода наименьших квадратов. Но, возможно, еще большей теоретической трудностью следует считать невозможность описания некоторых особенностей спектров ЭИС простыми электрическими схемами, что породило ряд таких представлений, как элементы постоянной фазы (constant phase elements, CPE), в том числе элементы Варбурга и др. Хотя существует немало теоретических моделей, призванных объяснить наблюдаемые отклонения (например, [9]), они остаются малоинформативными в плане получения какой-либо новой информации об ионных проводниках.

К категории технических трудностей ЭИС относится прежде всего необходимость в специальном приборе или схеме для измерения фазы, по которой определяется действительная и мнимая компоненты импеданса. Присутствие фазометра само по себе превращает импедансметр из набора стандартных приборов в уникальную и дорогую установку. Далее, измерительная ячейка, соединительные элементы и входные сопротивления, емкости и индуктивности всех приборов должны быть либо согласованы таким образом, чтобы не создавать артефактов в спектрах и не искажать их, либо скомпенсированы в мостовых схемах. Значительной технической сложностью является также оцифровка аналоговых измерений, которая обычно производится при фиксированной частоте дискретизации и приводит к разбросу показаний при развертке по частоте, особенно сильному в импульсном режиме. Учитывая желательность получения результатов в вид диаграмм Коле, Бode или Найквиста, обычно предусматривают также возможность подключения установки к персональному компьютеру с оригинальным программным обес-

печением, как это сделано в импедансметрах известных марок Metrohm Autolab (Швейцария), Gamry Instruments (США) или Electrochemical Instruments (ранее – «Элинс», РФ).

В настоящей работе предложен способ определения действительной и мнимой частей импеданса RC-контура без участия фазометра, что может быть сделано с помощью стандартного генератора и электроизмерительных приборов. Поскольку интерес к протонным мембранам на основе ПВС не уменьшается [10, 11], новый способ был проверен на ранее уже опубликованных электролитах ПВС : ММТ [12, 13], охарактеризованных с использованием фазометра.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Базовые уравнения ЭИС

По существу измерительная ячейка с блокирующими электродами и ионным проводником в форме мембраны представляет собой RC-контур, переменный ток через который идет одновременно сквозь мембрану в виде ионного тока и минуя ее в форме электромагнитных волн внутри конденсатора, образованного двумя электродами. В этом простейшем случае общее сопротивление (импеданс) Z цепи с параллельно подключенными емкостью C и омическим сопротивлением R плюс последовательным сопротивлением электродов и тоководов R_0 (рис. 1) составляет [14]:

$$Z = R_0 + \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C}, \quad (1)$$

$$\operatorname{Re}Z = R_0 + \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2}, \quad (2)$$

$$\operatorname{Im}Z = -\frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}. \quad (3)$$

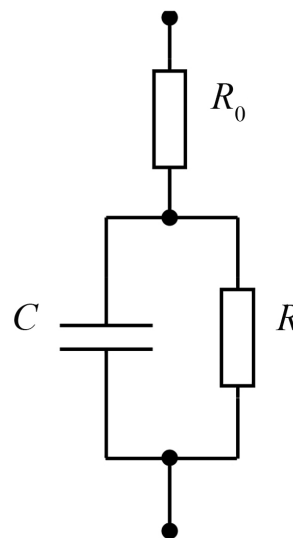


Рис. 1. Простейшая эквивалентная схема ЭИС

Fig. 1. Elementary equivalent electrochemical impedance spectroscopy (EIS) circuit

Из формул (2), (3) нетрудно получить в явном виде частотные характеристики Боде:

$$Z^2 = (\operatorname{Re}Z)^2 + (\operatorname{Im}Z)^2 = \frac{R_0^2 + \frac{(R_0 + R)^2}{\omega^2 C^2 R^2}}{1 + \frac{1}{\omega^2 C^2 R^2}}, \quad (4)$$

$$\varphi = \operatorname{arctg} \frac{\operatorname{Im}Z}{\operatorname{Re}Z} = \operatorname{arctg} \frac{\omega CR^2}{(R_0 + R) + \omega^2 C^2 R^2 R_0} \quad (5)$$

и годограф в координатах Найквиста:

$$\operatorname{Im}Z = \sqrt{\frac{R^2}{4} - \left(\frac{R}{2} + R_0 - \operatorname{Re}Z\right)^2}. \quad (6)$$

Пример теоретических диаграмм Боде, рассчитанных по формулам (2)–(4), приведен на рис. 2, а пример теоретического годографа Найквиста – на рис. 3.

Во многих случаях качественного подобию между теоретическими и экспериментальными зависимостями импеданса ячейки от частоты не наблюдается, вследствие чего подход, который позволяет извлечь необходимую информацию прямо из частотных зависимостей путем трехпараметрического фитинга, не прибегая к измерению фазы и построению диаграмм Найквиста,

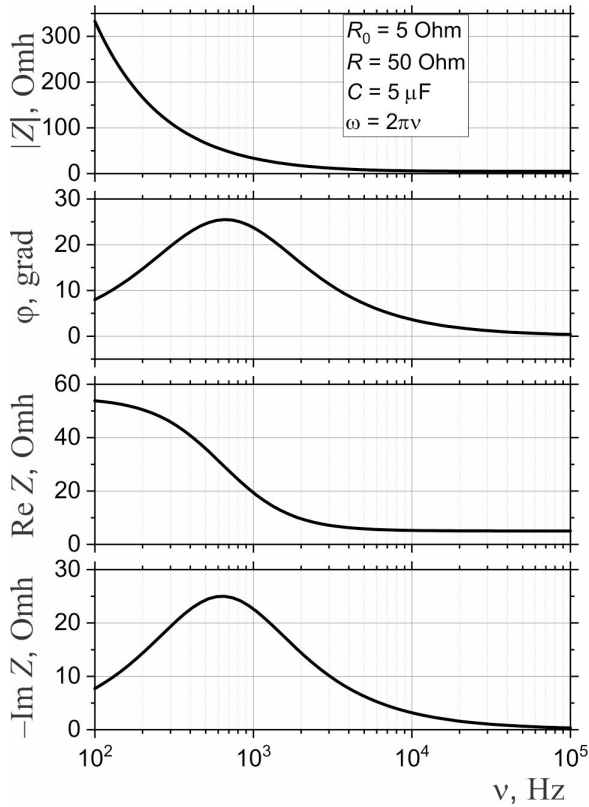


Рис. 2. Пример частотных характеристик ЭИС, рассчитанных для схемы, приведенной на рис. 1, по формулам (2)–(5) с параметрами, показанными на врезке

Fig. 2. An example of EIS frequency characteristics plotted for the circuit presented in Fig. 1 using Eqs. (2)–(5) with the values of the parameters shown in insert

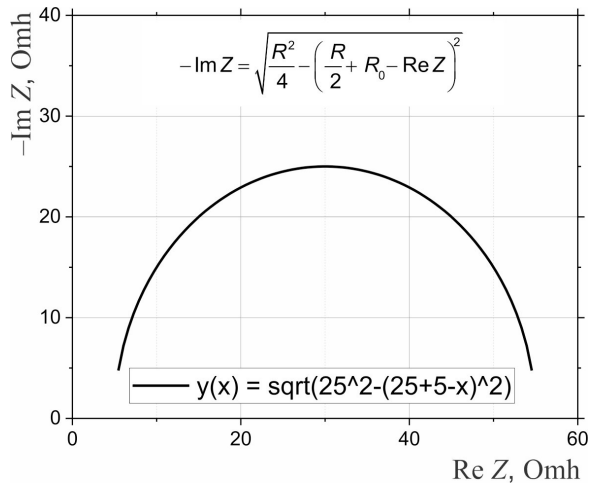


Рис. 3. Пример диаграммы Найквиста, рассчитанной для схемы, приведенной на рис. 1, по формуле (6) с параметрами, показанными на рис. 2

Fig. 3. An example of Nyquist diagram plotted for circuit presented in Fig. 1 using Eq. (6) with the values of the parameters shown in Fig. 2

нельзя считать универсальным. Кроме того, в нем могут опускаться многие особенности спектров ЭИС, такие как наличие двух и более компонент и др.

В этой связи ниже представлен иной подход, основанный на анализе частотной зависимости импеданса (4) в разных участках спектра.

Дифференциальная электрохимическая импедансная спектроскопия

Учитывая, что частоты, емкости и сопротивления в формуле (4) меняются в широких диапазонах, размером в несколько порядков каждый, целесообразно рассмотреть поведение импеданса отдельно в высокочастотной (ВЧ) и низкочастотной (НЧ) областях, характеризующихся условиями $\omega CR \gg 1$ и $\omega CR \ll 1$ соответственно. В этих случаях формула (4) упрощается:

$$Z^2 \approx \begin{cases} (R_0 + R)^2, & \omega CR \ll 1, \\ R_0^2 + \frac{(R_0 + R)^2}{\omega^2 C^2 R^2}, & \omega CR \gg 1. \end{cases} \quad (7)$$

Иными словами, при низких частотах импеданс будет стремиться к константе, представляющей собой его действительную (омическую) часть, а при высоких – будет описываться прямой линией в координатах $Z^2 - 1/\omega^2$ с наклоном $k = (1 + R_0/R)^2 / C^2$ и остатком R_0^2 . Учитывая, что экспериментально обычно обеспечивается малое входное сопротивление $R_0 \ll R$, наклон можно считать равным просто $1/C^2$.

При наличии нескольких компонент спектра, подобных показанной на рис. 3, зависимость $Z^2(1/\omega^2)$ будет представлена ломаной прямой, состоящей из нескольких прямолинейных участков с разными наборами параметров. Для определения этих параметров достаточно найти производную кривой $Z^2(1/\omega^2)$ в каждой точке $k = dZ^2/d(1/\omega^2)$

и вычислить параметры

$$\begin{aligned} -\text{Im}Z &= \frac{1}{\omega C} = \frac{\sqrt{k}}{\omega}, \\ \text{Re}Z &= \sqrt{Z^2 - k/\omega^2}, \end{aligned} \quad (8)$$

по которым можно построить как диаграмму Найквиста, так и любые другие формы представления результатов ЭИС.

Таким образом, предлагаемый метод дифференциальной электрохимической импедансной спектроскопии (ДЭИС) позволяет найти все обычно измеряемые параметры без измерения фазы (которую можно вычислить из уравнения (5)) путем обработки частотной зависимости импеданса в любой подходящей компьютерной программе, предусматривающей численное дифференцирование.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методики

Для проверки работоспособности метода ДЭИС были использованы данные, полученные ранее на протонных мембранах на основе химически сшитого поливинилового спирта (ПВС) с протонным донором в виде сульфатированного монтмориллонита (ММТ) в гранулированном («Micro») или диспергированном («Nano») состоянии. Измерения выполнялись при комнатной температуре, влажности 100%, частотах 10 Гц ÷ 300 кГц и амплитуде 10 мВ. Более подробные сведения были даны в работах [12, 13]

Частотная зависимость импеданса

Частотные зависимости импеданса приведены на рис. 4. Как уже отмечалось выше, большинство из них по форме соответствуют однокомпонентному спектру на рис. 2, и лишь кривые ПВС+10%ММТ в обеих системах отличаются. Эти же данные перестроены в координатах $Z^2 - 1/\omega^2$ на рис. 5 в двойном логарифмическом масштабе. Видно, что в таком представлении на каждой кривой можно выделить один или

несколько грубо прямолинейных участков, соответствующих компонентам спектра. Согласно уравнению (7) такие участки являются лишь приближенно прямыми, пока слагаемое R_0^2 можно считать малым, и должны иметь одинаковый наклон, равный единице.

Однако это представление непригодно для получения информации, поскольку уравнение (7) представляет собой сумму, в которой первое слагаемое R_0^2 в случае нескольких компонентов включает в себя омические сопротивления всех предшествующих компонент и, следовательно, уже не может считаться малым, и которая поэтому не логарифмируется. В линейном же

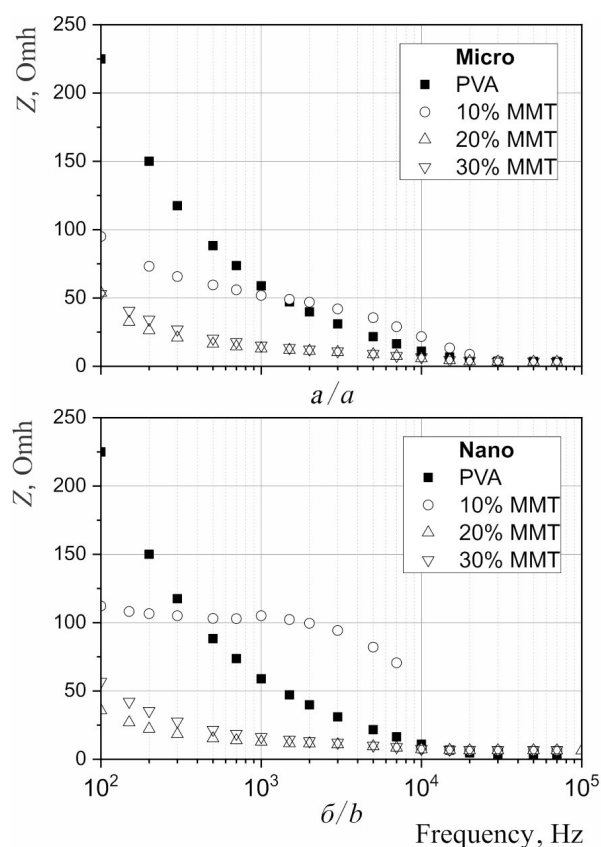


Рис. 4. Частотные зависимости импеданса для мембран ПВС : ММТ в разных структурных состояниях: a – гранулированное состояние ММТ; b – диспергированное состояние ММТ

Fig. 4. Frequency dependences of impedance for PVA : MMT membranes in different microstructural states: a – granular state MMT; b – dispersed state MMT

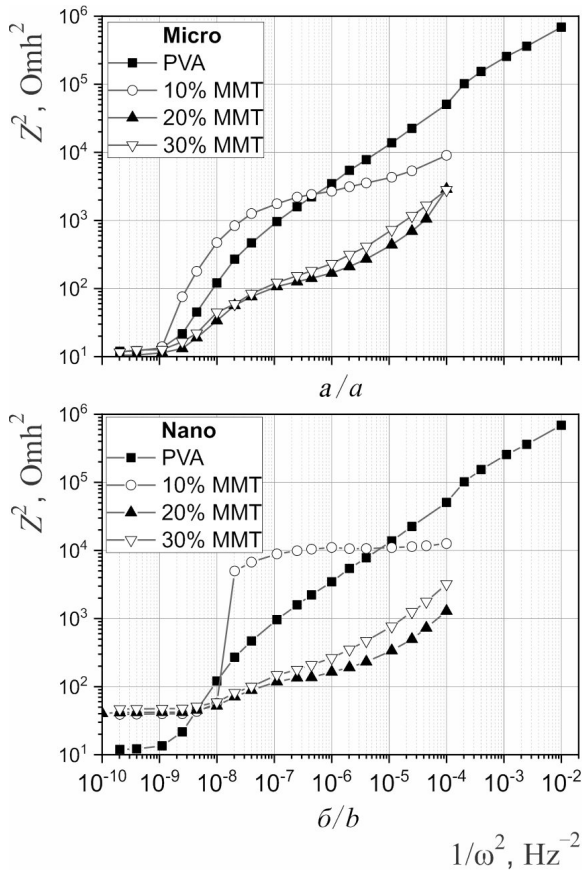


Рис. 5. Логарифмическое представление частотных зависимостей на рис. 4, перестроенных в координатах $Z^2 - 1/\omega^2$ для мембран ПВС : ММТ в разных структурных состояниях: a – гранулированное состояние ММТ; b – диспергированное состояние ММТ

Fig. 5. Logarithmic representation of frequency dependences presented in Fig. 4 plotted in Z^2 vs. $1/\omega^2$ coordinates of the impedance for PVA : MMT membranes in different microstructural states: a – granular state MMT; b – dispersed state MMT

представлении неравномерно распределенные точки на очень большом интервале не дают возможности видеть всю картину в целом и выделять на ней линейные участки.

Дифференциальные представления

Численное дифференцирование кривых рис. 5 и пересчет по формулам (7) дает действительную и мнимую части импеданса, представленные как функции частоты на рис. 6.

Поведение действительной части импеданса, как показывают два нижних модельных графика на рис. 2, малоинформативно, в то время как мнимая часть должна давать пик или пики, из которых можно найти характеристические частоты ячейки и по ним оценить омические сопротивления $R_i = 1/\omega C_i$. Однако на практике, как видно на рис. 6, лишь мембраны ПВС + 10%ММТ демонстрируют четко выраженные пики, тогда как остальные электролиты либо не обнаруживают пиков вообще, либо демонстрируют слабо выраженные размытые возвышения.

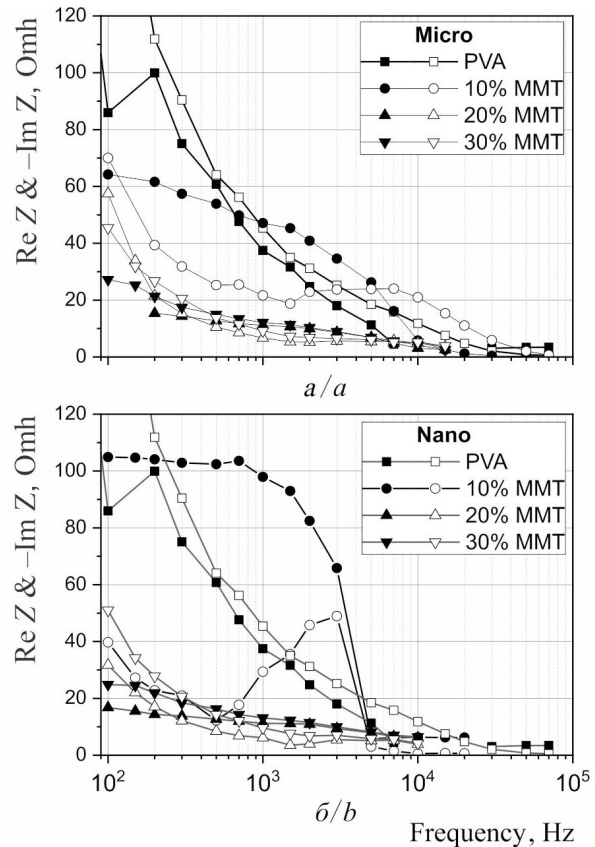


Рис. 6. Действительная (черные значки) и мнимая (белые значки) части импеданса, полученные дифференцированием и пересчетом по (7) для мембран ПВС : ММТ в разных структурных состояниях: a – гранулированное состояние ММТ; b – диспергированное состояние ММТ

Fig. 6. Real (black symbols) and imaginary (white symbols) parts of the impedance derived by differentiation and calculation using Eq. (7) of the impedance for PVA : MMT membranes in different microstructural states: a – granular state MMT; b – dispersed state MMT

Результаты расчета угла сдвига фазы φ по формуле (5), соответствующего углу диэлектрических потерь, приведены на рис. 7. Больших пиков на всех кривых не наблюдается, поскольку они, вероятно, находятся на более высоких частотах, и в целом сдвиг фазы можно считать практически постоянным и равным примерно $5 \div 8^\circ$.

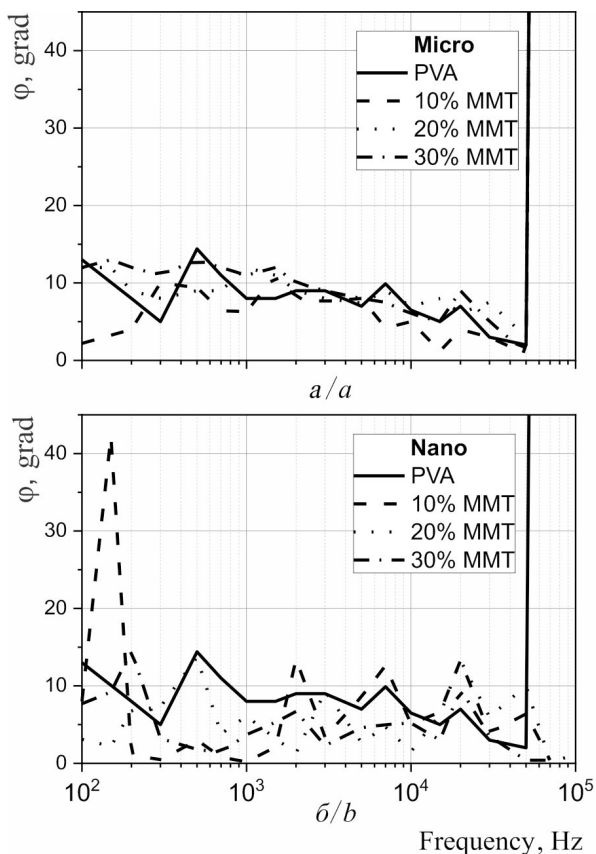


Рис. 7. Расчетный по формулам (5), (8) угол сдвига фазы (диэлектрических потерь) как функция частоты для мембран ПВС : ММТ в разных структурных состояниях: a – гранулированное состояние ММТ; b – диспергированное состояние ММТ

Fig. 7. Phase shift angle (or dielectric loss angle) calculated using Eqs. (5), (8) as a function of frequency of the impedance for PVA : MMT membranes in different microstructural states: a – granular state MMT; b – dispersed state MMT

Диаграммы Найквиста

Построение диаграмм Найквиста по результатам дифференцирования частотной зависимости полного импеданса в представлении $Z^2 - 1/\omega^2$ является основной целью

настоящей работы, так как именно такие диаграммы считаются самым информативным представлением результатов ЭИС, позволяя более или менее точно извлечь все доступные параметры с применением аппроксимации полуокружностями, как на рис. 3, или без нее. Расчетные диаграммы Найквиста приведены вместе с измеренными и аппроксимацией в первом приближении на рис. 8.

Как следует из рис. 8, годографы ЭИС и ДЭИС качественно подобны и дают количественно одинаковые результаты в отношении омического сопротивления. Таким образом, результаты ДЭИС не меняют выводов работ [12, 13] и не будут здесь обсуждаться в отношении механизмов протонной проводимости в исследуемых материалах. В то же время годографы ДЭИС лучше описываются полуокружностями, причем совершенно не нуждаются в введении каких-либо элементов постоянной фазы для уплощения этих полуокружностей.

Емкость и диэлектрическая проницаемость

Из рис. 8 также следует, что ДЭИС дает значительно более высокие значения мнимой части импеданса $\text{Im}Z$, чем ЭИС, что соответствует более низким значениям емкости C . Тем не менее, как показано на рис. 9, даже эти более низкие значения достигают при низких частотах сотен микрофард на квадратный сантиметр.

Емкость плоского конденсатора, эквивалентного измерительной ячейке, можно рассчитать по формуле

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{d}, \quad (9)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная, равная $8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость в случае вакуума ($\epsilon = 1$) $C_0 = 15.66$ пФ.

Если площадь электродов $S = 1.77$ см² и расстояние между ними (равно средней толщине мембраны) $d = 100$ мкм, то нормированная на C_0 величина емкости равна ϵ .

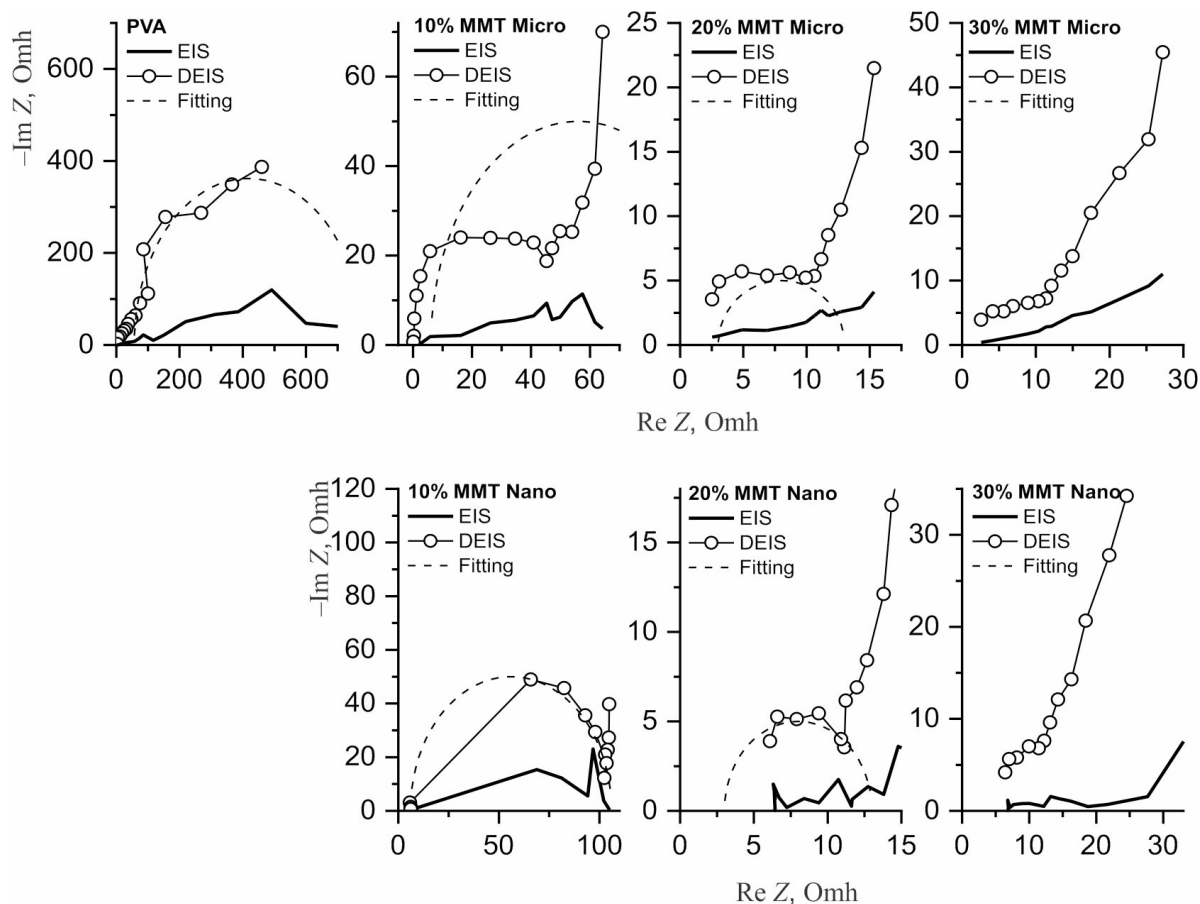


Рис. 8. Диаграммы Найквиста для мембран ПВС : ММТ, полученные методами ЭИС и ДЭИС
 Fig. 8. Nyquist diagrams for PVA : MMT membranes plotted using EIS or DEIS data

Эти значения представлены теми же экспериментальными точками, относящимися к правой оси. Максимальные значения емкости и проницаемости наблюдаются у электролита ПВС + 20% ММТ «Nano» с наименьшим омическим сопротивлением (ср. рис. 8) и достигают 300 мкФ и $2 \cdot 10^7$ единиц соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из вышеприведенных результатов, предлагаемый метод ДЭИС позволяет, используя любой работающий в диапазоне частот 100 Гц – 100 кГц генератор сигналов с фиксированной амплитудой, в том числе портативный DDS генератор, и мультиметр для измерения силы переменного тока в указанном диапазоне частот, получать частотную зависимость импеданса,

в том числе в полевых условиях, и обрабатывать ее на компьютере с использованием подходящего программного обеспечения и приведенных в данной работе формул с построением любых желаемых характеристик и определением важнейших электрохимических параметров любых материалов или объектов.

Устранение необходимости в измерении сдвига фазы не только делает методику доступной для более широкого круга пользователей, но и позволяет использовать ее как основу для разработки портативных приборов со встроенным дифференцированием, пересчетом и автоматической разверткой по частоте для вывода на дисплей готовых электрохимических спектров. Такие приборы могут найти применение при неразрушающем контроле металлоконструкций, диагностике биологических и ме-

дицинских объектов, в том числе *in situ*, определении состава жидких и газообразных сред, проверке состояния полупроводниковых приборов, включая фотоэлектрические, и электрохимических устройств и т. д.

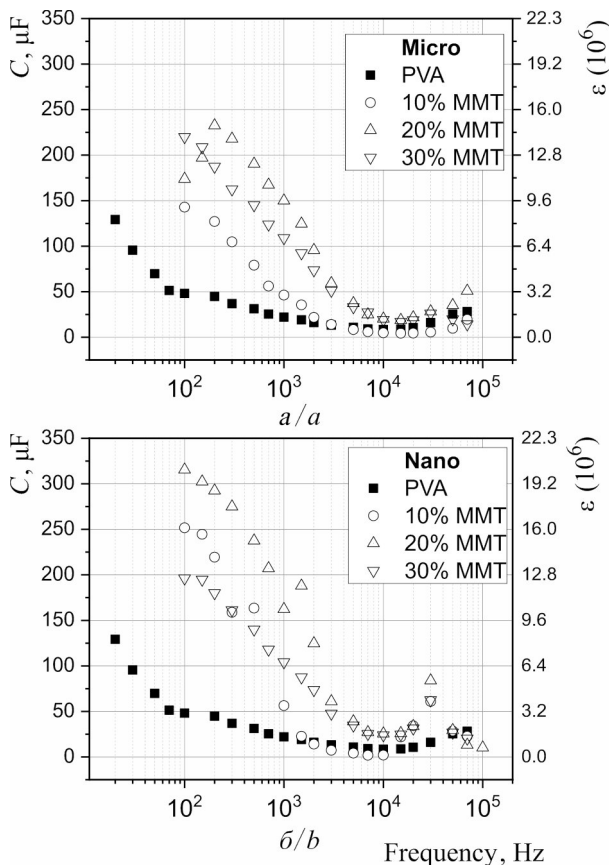


Рис. 9. Емкость C измерительной ячейки и относительная диэлектрическая проницаемость ϵ электролитов ПВС : ММТ по данным ДЭИС в разных структурных состояниях: a – гранулированное состояние ММТ; b – диспергированное состояние ММТ

Fig. 9. Capacitance C of the tested cell and relative dielectric capacitance ϵ of PVA electrolytes : MMT derived from DEIS in different microstructural states: a – granular state MMT; b – dispersed state MMT

Значительный интерес представляет также тот факт, что исключение фазометрии позволяет описывать годографы простыми полуокружностями без СРЕ. Из этого следует, что повсеместно наблюдаемые искажения годографов связаны не с какими-либо особенностями структуры материала, а с аппаратными ограничениями фазометров в применении к электрохимическим ячейкам.

Физическая сущность этих ограничений заключается, по-видимому, в том, что приборы или интегральные схемы, разработанные для контроля электронных процессов, пытаются использовать для измерения процессов в ионных проводниках. Все фазометры неявно основаны на не обоснованном, но достаточно хорошо выполняющемся в электронных приборах предположении, согласно которому резистивные компоненты электрических цепей не вызывают задержки или опережения тока относительно напряжения, в то время как емкостные компоненты создают опережение, а индуктивные – задержку тока. Таким образом, технически измерение фазы сводится к измерению времени отставания или опережения переменного тока относительно напряжения.

Однако в ионных приборах ввиду малой скорости движения ионов по сравнению с электронами, а также конечной скорости электрон-ионного обмена ток через чисто резистивные ионные приборы может существенно отставать от напряжения, т. е. вести себя подобно индуктивности. В результате суммарный сдвиг фазы уменьшается, оставаясь обычно в целом емкостным, что проявляется в уменьшенных по сравнению с чисто емкостными значениях отрицательной мнимой части импеданса, т. е. в уплощенных годографах, что и трактуется как элемент постоянной фазы.

Из вышеизложенного следует, что искажение полуокружностей должно быть тем сильнее, чем меньше скорость движения ионов, т. е. ионная проводимость. В электролитах с высокой ионной проводимостью СРЕ должны быть практически незаметными.

Важным результатом настоящей работы являются полученные высокие значения диэлектрической проницаемости исследуемых электролитов, обеспечивающие большую удельную емкость конденсаторов на их основе. Как было показано выше, эти параметры увеличиваются с ростом ионной проводимости. Поэтому дальнейшее совершен-

ствование полимерных электролитов позволило бы создать не только топливные ячейки и электролизеры, но и суперконденсаторы, способные накапливать и быстро высвободить большое количество энергии.

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ извлечения стандартных данных ЭИС, таких как диаграммы Боде, Найквиста и других, из частотной зависимости полного импеданса без измерения фазы путем численного дифференцирования указанной зависимости в квадратичных координатах и приведения результатов дифференцирования к желаемому виду. В этой связи предложенный способ назван дифференциальной электрохимической импедансной спектроскопией (ДЭИС).

2. Выполнена экспериментальная проверка предложенного способа на примере опубликованных ранее данных по протонным мембранам на основе химически сшитого поливинилового спирта (ПВС) с протонным донором в виде сульфатированного монтмориллонита (ММТ) в гранулированном («Micro») или диспергированном («Nano») состоянии. Показано, что ДЭИС, не меняя полученных стандартной ЭИС результатов по омической проводимости мембран, легче и с большей точностью описывается классическими полуокружностями.

3. Полученные в работе значения диэлектрической проницаемости при низких частотах чрезвычайно высоки, что позволяет разрабатывать на основе высокопроводящих полимерных протонных электролитов конденсаторы с высокой удельной емкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications / ed. by E. Barsoukov, J. R. Macdonald. 2nd ed. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons Inc., 2005. 595 p. <https://www.doi.org/10.1002/0471716243>
2. Di Noto V., Piga M., Giffin G. A., Pace G. Broadband electric spectroscopy of proton conducting SPEEK membranes // *J. Membrane Sci.* 2012. Vol. 390–391. P. 58–67. <https://www.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.049>
3. Touhami S., Mainka J., Dillet J., Ait Hammou Taleb S., Lottin O. Transmission line impedance models considering oxygen transport limitations in polymer electrolyte membrane fuel cells // *J. Electrochem. Soc.* 2019. Vol. 166, iss. 15. P. F1209–F1217. <https://www.doi.org/10.1149/2.0891915jes>
4. Krukiewicz K. Electrochemical impedance spectroscopy as a versatile tool for the characterization of neural tissue : A mini review // *Electrochem. Comm.* 2020. Vol. 116. Article 106742. <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106742>
5. Jocsak I., Vegvari G., Vozary E. Electrical impedance measurement on plants : A review with some insights to other fields // *Theor. Exp. Plant Physiol.* 2019. Vol. 31, iss. 3. P. 359–375. <https://www.doi.org/10.1007/s40626-019-00152-y>
6. Chang B.-Y., Park S.-M. Electrochemical impedance spectroscopy // *Annual Review of Analytical Chemistry.* 2010. Vol. 3. P. 207–229. <https://www.doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>
7. Balasubramani V., Chandreleka S., Subba Rao T., Sasikumar R., Kuppusamy M. R., Sridhar T. M. Review – Recent advances in electrochemical impedance spectroscopy based toxic gas sensors using semiconducting metal oxides // *J. Electrochem. Soc.* 2020. Vol. 167, iss. 3. Article 037572. 17 p. <https://www.doi.org/10.1149/1945-7111/ab77a0>
8. Anderson E. L., Bühlmann P. Electrochemical impedance spectroscopy of ion-selective membranes : Artifacts in two-, three-, and four-electrode measurements // *Anal. Chem.* 2016. Vol. 88, iss. 19. P. 9738–9745. <https://www.doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02641>
9. Jorcin J.-B., Orazem M. E., Pebere N., Tribollet B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy // *Electrochimica Acta.* 2006. Vol. 51, iss. 8–9. P. 1473–1479. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>
10. Wong C. Y., Wong W. Y., Loh K. S., Daud W. R. W., Lim K. L., Khalid M., Walvekar R. Development of poly(vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application : A review // *Polymer Reviews.* 2020. Vol. 60, iss. 1. P. 171–202. <https://www.doi.org/10.1080/15583724.2019.1641514>
11. Altaf F., Gill R., Batoool R., Drexler M., Alamgir F., Abbas G., Jacob K. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application // *European Polymer J.* 2019.

Vol. 110. P. 155–167. <https://www.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.027>

12. Прохоров И. Ю. Роль структурных состояний ионных доноров в протонпроводящих мембранах на основе поливинилового спирта // Электрохимическая энергетика. 2017. Т. 17, № 2. С. 89–98. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-89-98>

13. Прохоров И. Ю. Механизмы протонной проводимости в высокоизбирательных мембранах

с гранулированным донором // Электрохимическая энергетика. 2017. Т. 17, № 3. С. 159–169. <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-159-169>

14. Емельянова Ю. В., Морозова М. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С. Импедансная спектроскопия : теория и применение : учеб. пособие / под общ. ред. Е. С. Буяновой. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2017. 156 с.

REFERENCES

1. Barsoukov E., Macdonald J. R., eds. Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications. 2nd ed. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons Inc., 2005. 595 p. <https://www.doi.org/10.1002/0471716243>

2. Di Noto V., Piga M., Giffin G. A., Pace G. Broadband electric spectroscopy of proton conducting SPEEK membranes. *J. Membrane Sci.*, 2012, vol. 390–391, pp. 58–67. <https://www.doi.org/10.1016/j.memsci.2011.10.049>

3. Touhami S., Mainka J., Dillet J., Ait Hammou Taleb S., Lottin O. Transmission line impedance models considering oxygen transport limitations in polymer electrolyte membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, iss. 15, pp. F1209–F1217. <https://www.doi.org/10.1149/2.0891915jes>

4. Krukiewicz K. Electrochemical impedance spectroscopy as a versatile tool for the characterization of neural tissue : A mini review. *Electrochem. Comm.*, 2020, vol. 116, article 106742. <https://www.doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106742>

5. Jocsak I., Vegvari G., Vozary E. Electrical impedance measurement on plants : A review with some insights to other fields. *Theor. Exp. Plant Physiol.*, 2019, vol. 31, iss. 3, pp. 359–375. <https://www.doi.org/10.1007/s40626-019-00152-y>

6. Chang B.-Y., Park S.-M. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2010, vol. 3, pp. 207–229. <https://www.doi.org/10.1146/annurev.anchem.012809.102211>

7. Balasubramani V., Chandreka S., Subba Rao T., Sasikumar R., Kuppusamy M. R., Sridhar T. M. Review – Recent advances in electrochemical impedance spectroscopy based toxic gas sensors using semiconducting metal oxides. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, iss. 3, article 037572. 17 p. <https://www.doi.org/10.1149/1945-7111/ab77a0>

8. Anderson E. L., Bühlmann P. Electrochemical impedance spectroscopy of ion-selective membranes : Artifacts in two-, three-, and four-electrode measurements. *Anal. Chem.*, 2016, vol. 88, iss. 19,

pp. 9738–9745. <https://www.doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02641>

9. Jorcin J.-B., Orazem M. E., Pebere N., Tribollet B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, iss. 8–9, pp. 1473–1479. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.128>

10. Wong C. Y., Wong W. Y., Loh K. S., Daud W. R. W., Lim K. L., Khalid M., Walvekar R. Development of poly(vinyl alcohol)-based polymers as proton exchange membranes and challenges in fuel cell application : A review. *Polymer Reviews*, 2020, vol. 60, iss. 1, pp. 171–202. <https://www.doi.org/10.1080/15583724.2019.1641514>

11. Altaf F., Gill R., Batoool R., Drexler M., Alamgir F., Abbas G., Jacob K. Proton conductivity and methanol permeability study of polymer electrolyte membranes with range of functionalized clay content for fuel cell application. *European Polymer J.*, 2019, vol. 110, pp. 155–167. <https://www.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.027>

12. Prokhorov I. Yu. Role of ionic donor's structural state in polyvinyl alcohol based proton conducting membranes // *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical Energetics], 2017, vol. 17, iss. 2, pp. 89–98 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-89-98>

13. Prokhorov I. Yu. Mechanisms of proton conduction in highly selective membranes with granulated protonic donor // *Elektrokhimicheskaya energetika* [Electrochemical Energetics], 2017, vol. 17, iss. 3, pp. 159–169 (in Russian). <https://www.doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-3-159-169>

14. Emelyanova Y. V., Morozova M. V., Mikhailovskaya Z. A., Buyanova E. S. *Impedansnaya spektroskopiya : teoriya i primeneniye : ucheb. posobie. Pod obshch. red. E. S. Buyanovoi* [Impedance Spectroscopy : Theory and Applications. Total ed. E. S. Buyanova]. Ekaterinburg, Izdatel'stvo Ural'skogo universiteta, 2017. 156 p.