

П. В. ЧУЛКИН, Г. А. РАГОЙША

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В современной электрохимии широко используют два подхода для разделения кинетических и диффузионных составляющих фарадеевской части электрохимического отклика электрода — гидродинамический и импедансно-спектроскопический. Гидродинамические методы основаны на исследовании зависимостей электрохимического отклика от параметров, характеризующих динамику раствора электролита вблизи поверхности электрода. Наиболее разработанным из гидродинамических методов является вольтамперометрия на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ). В этом методе, в дополнение к обычному для вольтамперометрии управляющему параметру — величине потенциала, используется вращение электрода, которое позволяет контролировать вклад диффузионной составляющей за счет изменения толщины диффузионного слоя у поверхности диска при изменении скорости вращения ВДЭ [1]. Однако сама толщина диффузионного слоя при этом обычно остается неизвестной, и вольтамперометрические методы не всегда позволяют отделить вклад емкости двойного электрического слоя от фарадеевской части отклика.

Более глубокую и содержательную информацию о составляющих электрохимического отклика, по сравнению с вольтамперометрией, дает электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) [2]. В методе ЭИС отклик электрохимической системы на переменном токе исследуют как функцию частоты переменноточкового воздействия небольшой амплитуды, обычно налагаемой на контролируруемую постоянную величину потенциала. Поскольку разные составляющие электрохимического отклика имеют разный характер частотных зависимостей, то анализ спектров ЭИС с использованием специальных компьютерных программ, дает возможность выделить вклады разных процессов и объектов на межфазной границе. Составляющие электрохимического отклика, разделенные путем анализа спектров ЭИС, далее могут быть исследованы как функции разных переменных, изменяемых в электрохимическом эксперименте.

Соединение ЭИС с гидродинамическими методами для одновременного использования преимуществ обоих подходов возможно [3], однако из-за сложности и длительности процесса получения и анализа спектров ЭИС с использованием традиционных ЭИС спектрометров и программ анализа спектров, ко времени начала данной работы в литературе отсутствовала информация об использовании импедансной спектроскопии с гидродинамическим контролем для изучения зависимостей компонентов фарадеевского отклика от величины потенциала в потенциодинамических условиях.

Потенциодинамический режим исследования частотных характеристик электрохимического отклика, реализованный в методе потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии (ПДЭИС) [4, 5] существенно расширил возможности классической импедансной спектроскопии, путем предоставления электрохимикам аналогов циклических вольтамперметрических кривых, характеризующих в данном случае отдельно двойной электрический слой, межфазный перенос заряда, процессы диффузии, адсорбции и т. д. при циклическом сканировании потенциала [6, 7]. Соединяя в данной работе ПДЭИС с ВДЭ, мы предполагали реализовать дополнительные возможности анализа составляющих электрохимического отклика электродов с контролируемой толщиной диффузионного слоя, за счет получения и представления в наглядной форме компонентов электрохимического отклика как функций потенциала, сканируемого в процессе записи ПДЭИС спектра. Полученные впервые потенциодинамические зависимости сопротивления межфазного переноса заряда и параметров диффузионного импеданса ВДЭ, действительно, оказались информативными и наглядно продемонстрировали значительные и нетривиальные по характеру изменения, происходящие с составляющими электрохимического отклика в условиях одновременного гидродинамического и потенциодинамического контроля.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочих электродов использовали дисковые стеклоуглеродные (GC) и платиновые электроды диаметром 5 мм (Pine Instruments). В качестве тестовой реакции использовали обратимые окислительно-восстановительные превращения в системе $K_3[Fe(CN)_6] / K_4[Fe(CN)_6]$. Основная часть эксперимента выполнена на стеклоуглеродном электроде, так как его меньшая каталитическая активность, по сравнению с Pt, обеспечивала более удобные условия для одновременного мониторинга сопротивления переноса заряда и диффузионного импеданса методом ПДЭИС. Электроды полировали суспензией Al_2O_3 с размером частиц 0,05 мкм (AKPOLISH, Pine Instruments).

Для контроля гидродинамических условий использовали оборудование фирмы Pine Instruments (система прецизионного контроля скорости вращения электрода AFMSRCE и трехэлектродная электрохимическая ячейка AFCELL2). Потенциалы измеряли относительно хлорсеребряного электрода ($AgCl/Ag$ в насыщенном растворе KCl), а в качестве вспомогательного электрода использовали платинированный платиновый электрод ЭТП-02 с большой поверхностью и, соответственно, малым импедансом, что позволяло не учитывать импеданс вспомогательного электрода при анализе эквивалент-

ных схем исследуемой электрохимической системы. Запись и анализ спектров ПДЭИС проводили с использованием спектрометра ПДЭИС, разработанного в БГУ [8].

При записи спектров ПДЭИС нижняя граница частот была ограничена величиной 0,5 Гц, в связи с потенциодинамическим характером спектров. Для проверки эквивалентной схемы в более широком частотном диапазоне были получены спектры импеданса в потенциостатических условиях с использованием спектрометра Gamry EIS300. Спектры ЭИС стационарных систем анализировали с использованием программы EIS Spectrum Analyser (EISSA) [9]. Данная программа написана на основе алгоритмов анализа спектров импеданса, реализованных в спектрометре ПДЭИС [10] и представляет собой вариант анализатора, адаптированного к условиям получения и анализа спектров стационарной ЭИС. Обе программы обеспечивали возможность контроля соответствия экспериментальных данных эквивалентным схемам, а также оценку релевантности каждого из параметров эквивалентной схемы. Спектры, полученные как в потенциодинамических, так и в потенциостатических условиях, соответствовали эквивалентным схемам, приведенным в следующем разделе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вращение электрода приводит к существенному изменению спектров ПДЭИС (рис. 1), что, как будет показано далее, является следствием изменения вкладов сопротивления переноса заряда R_{ct} и импеданса диффузии в фарадеевский импе-

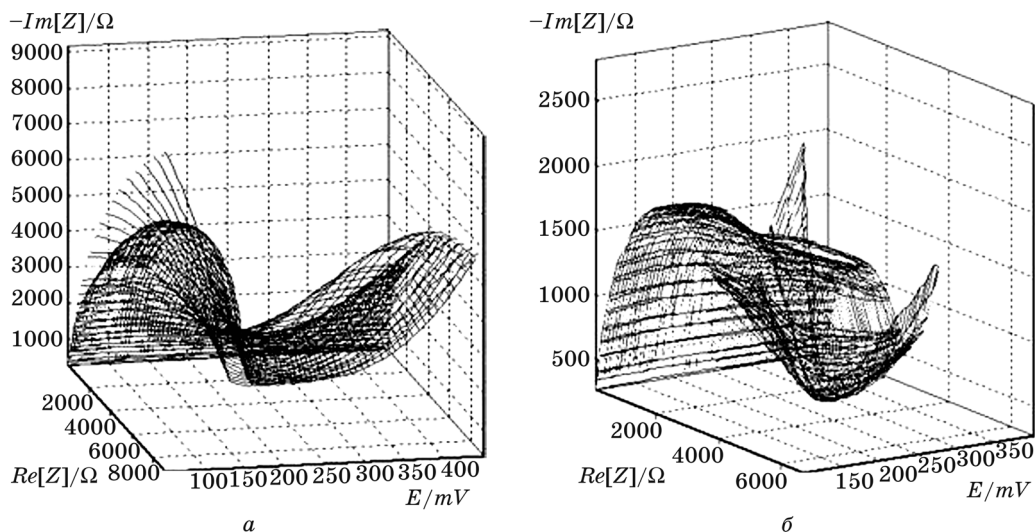


Рис. 1. ПДЭИС спектры, полученные на стеклоуглеродном дисковом электроде в растворе, содержащем 0,5 ммоль/л $K_3[Fe(CN)_6]$, 1,5 ммоль/л $K_4[Fe(CN)_6]$ и 0,5 моль/л KCl
a — без вращения; *б* — при скорости вращения 100 об./мин.

Трехмерная поверхность сложной формы в данных спектрах сформирована большим количеством двумерных спектров импеданса ($-Im[Z] = f(Re[Z])$, сложенных вдоль оси E . Линии в трехмерном спектре, направленные вдоль оси E , соединяют точки, соответствующие одинаковым частотам в двумерных спектрах

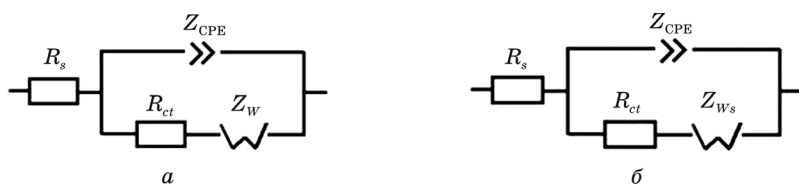


Рис. 2. Эквивалентные схемы электрохимического импеданса при протекании реакции в условиях полубесконечной диффузии на неподвижном электроде (а) и диффузии в слое конечной толщины на вращающемся электроде (б)

данс. Причиной данных изменений является изменение характера диффузионного импеданса при переходе от условий неограниченной «полубесконечной» диффузии на стационарном электроде к диффузии в слое ограниченной толщины на вращающемся электроде. Как известно из теории вращающегося дискового электрода [11], толщина диффузионного слоя в последнем случае определяется толщиной неподвижного (относительно электрода) слоя жидкости, увлекаемого вращающимся электродом, и эта величина уменьшается с увеличением скорости вращения электрода.

На рис. 2 показаны эквивалентные электрические схемы потенциостатических «срезов» ПДЭС спектров ($-Im[Z] = f(Re[Z])$, где $-Im[Z]$ — мнимая часть импеданса, $Re[Z]$ — действительная часть импеданса), полученных на стационарном и вращающемся дисковых электродах. Спектры стационарного электрода во всех потенциостатических «срезах» ПДЭС спектра соответствуют обобщенной эквивалентной схеме Рэндлса с емкостью двойного электрического слоя, представляемой элементом постоянной фазы, импеданс которого

$$Z_{CPE} = Q_{dl}^{-1} (j\omega)^{-n}, \quad (1)$$

где j — мнимая единица, ω — круговая частота, Q_{dl} — параметр, физический смысл которого определяется величиной показателя степени n . В данном случае величина n была незначительно меньше 1, что соответствовало случаю электрической емкости неидеально однородной поверхности. Использование в эквивалентной схеме Z_{CPE} , вместо электрической емкости, обеспечивало более точное выделение из суммарного импеданса составляющих фарадеевского импеданса, рассматриваемых в данной работе.

Анализ спектров показал, что вращение электрода приводит к трансформации элемента Варбурга Z_W (рис. 2, а), соответствующего неограниченной диффузии, в «ограниченный» элемент Варбурга Z_{W_s} (рис. 2, б), соответствующий диффузии в слое ограниченной толщины на поверхности вращающегося электрода. Последний элемент, как будет показано далее (уравнение 3), характеризуется двумя параметрами, один из которых, W_{sp} , аналогичен коэффициенту Варбурга стационарного электрода, а второй коэффициент, W_{sc} , равен отношению толщины диффузионного слоя к квадратному корню из коэффициента диффузии (уравнение 5). Поскольку вращение электрода определяет толщину диффузионного слоя, то измерение Z_{W_s} на электроде с контролируемой частотой вращения открывает путь к определению как коэффициента диффузии, так и толщины диффузионного слоя.

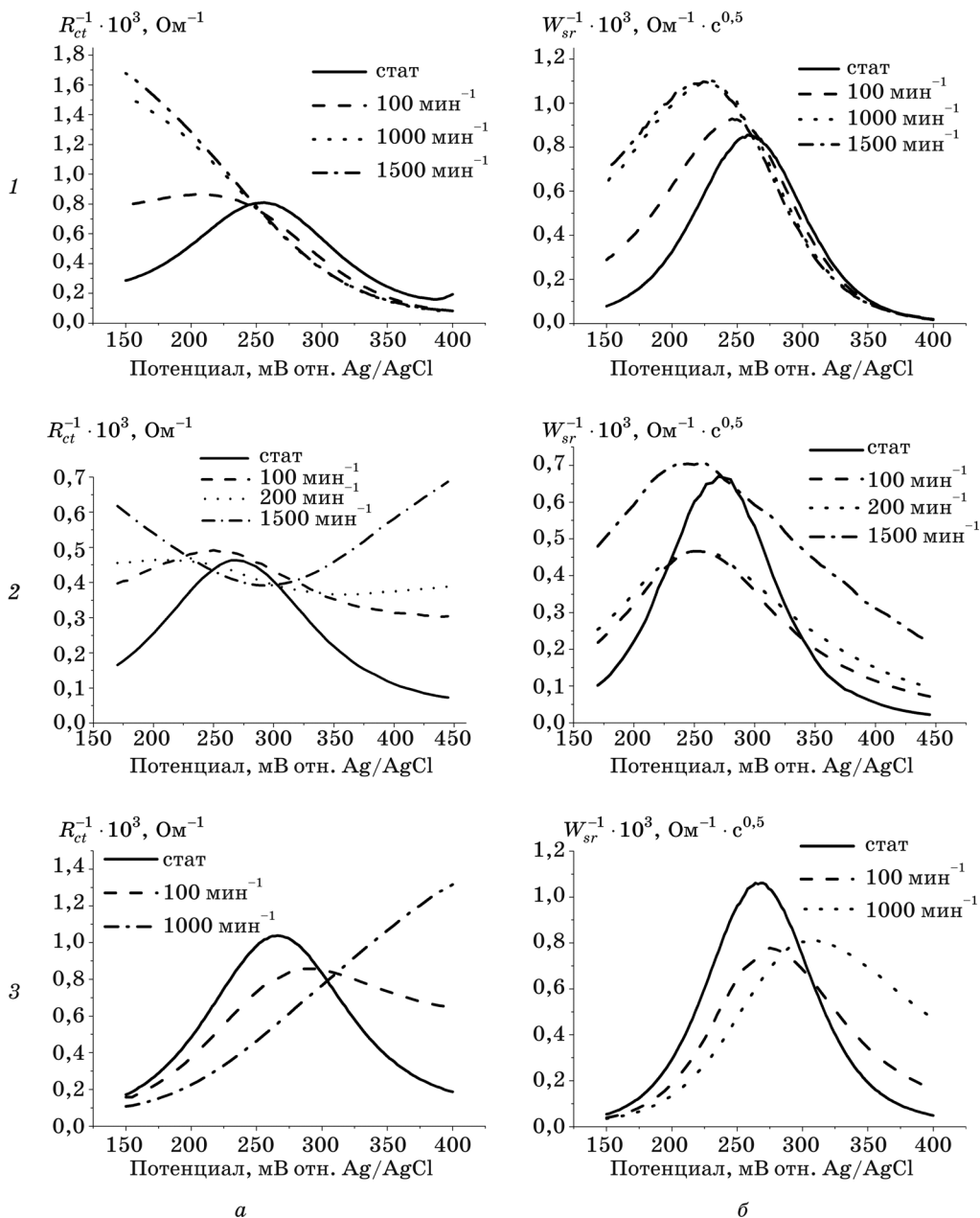


Рис. 3. Зависимости обратных величин сопротивления переноса заряда, R_{ct}^{-1} (а) и коэффициента диффузионного импеданса Варбурга, W_{sr}^{-1} (б) на стационарном и вращающемся дисковом стеклоуглеродном электроде при разных концентрациях окисленной и восстановленной форм в растворе:
 I — 2,0 ммоль/дм³ $K_3[Fe(CN)_6]$; 2 — 1,0 ммоль/дм³ $K_3[Fe(CN)_6]$ и 0,872 ммоль/дм³ $K_4[Fe(CN)_6]$;
 3 — 1,74 ммоль/дм³ $K_4[Fe(CN)_6]$

На рис. 3 показаны определенные из спектров ПДЭИС зависимости от потенциала обратных величин сопротивления переноса заряда и коэффициента Варбурга, W_{sr} , при разных скоростях вращения и составах электролита. Интересно отметить, что вращение электрода приводит к сильному изменению характерных для стационарного электрода зависимостей с максимумами и даже к трансформации максимума R_{ct}^{-1} в минимум при высокой скорости вращения электрода в растворе, содержащем $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$. Потенциодинамические кривые составляющих фарадеевского импеданса вращающегося дискового электрода, таким образом, достаточно специфичны, что делает их удобной графической характеристикой данного типа объектов. Далее мы рассмотрим возможности, предоставляемые количественным анализом диффузионной составляющей фарадеевского импеданса вращающегося электрода.

Введем следующие обозначения:

- C_{Os} — концентрация окисленной формы у поверхности;
- C_{Rs} — концентрация восстановленной формы у поверхности;
- C_O — концентрация окисленной формы в объеме раствора;
- C_R — концентрация восстановленной формы в объеме раствора;
- D_O — коэффициент диффузии окисленной формы;
- D_R — коэффициент диффузии восстановленной формы;
- D — усредненный коэффициент диффузии;
- E — значение потенциала в данный момент;
- E^0 — стандартный электродный потенциал;
- E_p — равновесный электродный потенциал;
- S — площадь электрода;
- d — толщина диффузионного слоя.

Импеданс Варбурга, обусловленный диффузией в слое ограниченной толщины d с пропускающей границей, определяется следующим уравнением [12]:

$$Z_W = \frac{RT}{n^2 F^2 C_{Os} S \sqrt{j\omega D_O}} \operatorname{th} \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_O}} d \right) + \frac{RT}{n^2 F^2 C_{Rs} S \sqrt{j\omega D_R}} \operatorname{th} \left(\sqrt{\frac{j\omega}{D_R}} d \right), \quad (2)$$

которое может быть преобразовано в более простое выражение

$$Z_W = \frac{W_{sr}}{\sqrt{j\omega}} \operatorname{th} \left(W_{sc} \sqrt{j\omega} \right) \quad (3)$$

в случае равенства коэффициентов диффузии окисленной и восстановленной форм или при использовании усредненного коэффициента диффузии

$$D = \frac{2D_O D_R}{D_O + D_R}. \quad (4)$$

Соответственно

$$W_{sc} = \frac{d}{\sqrt{D}}. \quad (5)$$

Вследствие небольшого различия коэффициентов диффузии комплексных анионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, использование упрощенного диффузионного элемента, характеризуемого двумя параметрами W_{sr} и W_{sc} , для описания пространственно ограниченной диффузии в эквивалентной схеме вращающегося дискового электрода обеспечило приемлемое соответствие экспериментальных данных модели при анализе спектров импеданса вращающегося электрода. Параметры диффузионного импеданса, полученные таким путем экспериментально из спектров импеданса, были далее проанализированы с учетом их фактической зависимости от двух коэффициентов диффузии:

$$W_{sr} = \frac{RT}{\sqrt{2n^2 F^2 S}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_O C_{O_s}}} + \frac{1}{\sqrt{D_R C_{R_s}}} \right), \quad (6)$$

где W_{sr} зависит от поверхностных концентраций окисленной и восстановленной форм, которые, в свою очередь, зависят от потенциала E .

Для расчета коэффициентов диффузии D_O и D_R уравнение (6) представляли в форме линейной зависимости $y = a x + b$.

$$\frac{\sqrt{2n^2 F^2 S}}{RT} = g, \quad \frac{1}{C_{O_s} W_{sr}} = x, \quad \frac{1}{C_{R_s} W_{sr}} = y,$$

$$y = -\sqrt{\frac{D_R}{D_O}} x + g\sqrt{D_R},$$

$$a = -\sqrt{\frac{D_R}{D_O}}, \quad b = g\sqrt{D_R}.$$

Поверхностные концентрации C_{O_s} и C_{R_s} , входящих в уравнение (6), представляли в виде зависимостей от объемных концентраций и потенциала, применяя к уравнению диффузии Фика преобразование Лапласа, с учетом граничных условий полубесконечной диффузии:

$$C_{O_s} = \frac{C_O \xi \theta + C_R \theta}{1 + \xi \theta}, \quad C_{R_s} = \frac{C_O \xi + C_R}{1 + \xi \theta}, \quad (7)$$

где θ и ξ — экспоненциальные функции, определение которых аналогично введенному в работе [12]: $\theta = e^{\frac{nF}{RT}(E-E^0)}$, $\xi = e^{\frac{nF}{RT}(E_p-E^0)}$.

Величину E_p , входящую в выражение для ξ , определяли по положению минимума на зависимости коэффициента Варбурга от потенциала на дисковом электроде без вращения, а E^0 вычисляли, используя уравнение Нернста:

$$E^0 = E_p - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{O_s}}{C_{R_s}}. \quad (8)$$

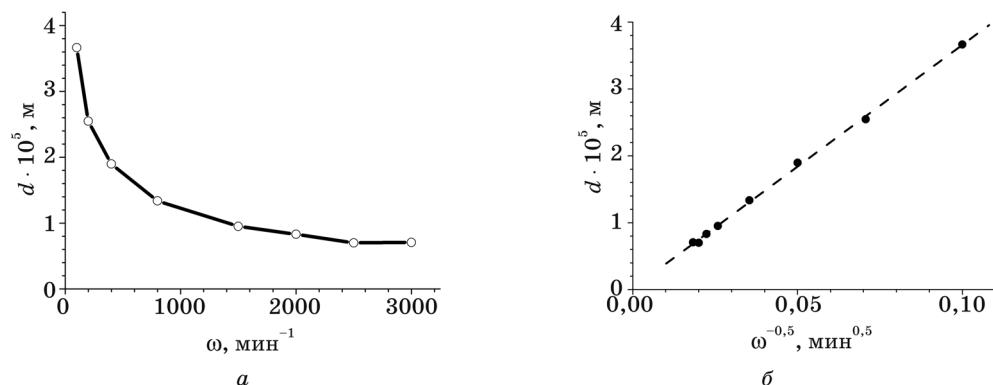


Рис. 4. Зависимость толщины диффузионного слоя от скорости вращения (а) и спрямление зависимости в координатах Левича (б)

В результате выполнения измерений и вычислений нами получены следующие результаты:

$$D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = 4,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}, D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 5,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1},$$

которые близки к литературным данным, приведенным в работе [13]. Следует отметить, что в литературе приводились разные значения коэффициентов диффузии, например в работе [14] приведены следующие значения $D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = 6,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Разброс литературных данных свидетельствует о сложности определения коэффициентов диффузии и подтверждает необходимость новых экспериментальных методов, позволяющих определять этот важный параметр в электрохимических системах.

Еще один важный для электрохимии параметр — толщина диффузионного слоя d на поверхности вращающегося дискового электрода, рассчитана из параметра W_{sc} диффузионного импеданса (уравнение (5)) с использованием величины коэффициента диффузии, усредненной в соответствии с выражением (4). Зависимость полученной величины d от скорости вращения электрода показана на рис. 4, а. Спрявление данной зависимости в координатах $d = f(\omega^{-0.5})$, косвенно подтверждает правильность рассчитанных коэффициентов диффузии, так как линейный характер данной зависимости следует из теории Левича [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые получены потенциодинамические зависимости параметров фарадеевского импеданса, характеризующих межфазный перенос заряда и массоперенос в редокс-системе $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на вращающемся дисковом электроде. Совместное использование потенциодинамической электрохимической импедансной спектроскопии и вращающегося дискового электрода позволило разработать удобный метод исследования зависимости

сопротивления переноса заряда и параметров диффузионного импеданса от скорости вращения и потенциала электрода, позволяющий определять значения коэффициентов диффузии электроактивных частиц и толщину диффузионного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bard A. J., Faulkner L. R.* Electrochemical methods. Fundamentals and applications, 2nd ed. Wiley, 2001. 833 p.
2. Impedance spectroscopy / Ed. by J. R. Macdonald, E. Barsoukov. Wiley-Interscience, 2005. 595 p.
3. *Orazem M. E., Tribollet B.* Electrochemical Impedance Spectroscopy. Wiley, 2008. 560 p.
4. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* // Electrochim. Acta, 2005. Vol. 50. P. 1553—1563.
5. *Ragoisha G. A.* // Electrochemical Dictionary / Ed. by A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz. Electrochemical Dictionary, Springer, 2008. P. 542—543.
6. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* // Electrochem. Commun. 2003. Vol. 5. P. 392—395.
7. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* // Electrochemistry: New Research / Ed. by M. Nunez. Nova Science Publ.: New York, 2005. P. 51—75.
8. *Ragoisha G. A., Bondarenko A. S.* // Solid State Phenom. 2003. 90—91. P. 103—108.
9. *Bondarenko A. S., Ragoisha G. A.* EIS Spectrum Analyser. (Электронный ресурс: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser>).
10. *Bondarenko A. S., Ragoisha G. A.* // Progress in Chemometrics Research / Ed. by A. L. Pomerantsev. Nova Science Publ.: New York, 2005. P. 89—102.
11. *Levich V. G.* Physicochemical Hydrodynamics. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, 1962.
12. *Lasia A.* Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry / Ed. by B. E. Conway, J. Bockris, R. E. White. Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York, 1999. Vol. 32. P. 143—248.
13. *Gabrielli C., Keddad M., Rousseau P., Vivier V.* // Proc. of COMSOL Multiphys. Conf. Paris, 2005.
14. *Holze R.* Experimental Electrochemistry: A laboratory Textbook. Wiley, 2009. 242 p.