

Метод импедансной спектроскопии для изучения особенностей строения межфазных границ серебряного электрода

М. А. Чоба, В. А. Сафонов, Ю. К. Алешин*

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

С использованием импедансного метода исследована кинетика электровосстановления пероксодисульфат анионов на механически обновляемом серебряном электроде. Установлено, что импедансные диаграммы в области отрицательных зарядов поверхности металла могут успешно моделироваться эквивалентной схемой, состоящей из сопротивления раствора и параллельно соединенных сопротивления реакции и заменяющего емкость двойного электрического слоя элемента постоянного сдвига фазы. Проведенный в рамках рассмотренной эквивалентной схемы анализ экспериментальных данных позволил заключить, что кинетика реакции восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ на исследованном электроде удовлетворительно описывается в рамках феноменологической теории замедленного разряда.

PACS: 68.90.+g

УДК: 53.082.722.4

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, поверхностная сегрегация.

Импедансным методом исследована кинетика электровосстановления пероксодисульфатанионов на серебряном электроде. В настоящей работе эта реакция использована как тестовая для экспериментальной проверки теории (уравнения) замедленного разряда и изучения влияния строения, заряженных межфазных границ, на механизм переноса заряда от металла к аниону. Основное уравнение теории, в основу которой положено допущение, что элементарный акт реакции протекает с конечной скоростью, может быть представлено в следующем виде:

$$i = nFkc_o \exp\left(\frac{(\alpha n - z_o)F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right), \quad (1)$$

где i – плотность тока катодного процесса, c_o и z_o – концентрация и заряд реагирующих частиц, n – число электронов, участвующих в элементарной стадии, а α – коэффициент переноса заряда, а под ψ_1 следует понимать потенциал в двойном электрическом слое на расстоянии от электрода, отвечающем центру заряда реагирующей частицы в переходном состоянии. В удобное для последующей обработки экспериментальных данных уравнение (1) может быть представлено в виде:

$$\ln i + \frac{z_o F \psi_1}{RT} = \text{const} - \frac{\alpha F}{RT} (E - \psi_1). \quad (2)$$

Рассчитанные из спектров импеданса зависимости плотности тока от потенциала анализировались путем построения так называемых исправленных тафельских зависимостей (ИТЗ), т.е., в виде зависимостей $(\ln i + z_o F \psi_1 / RT)$ от $(E - \psi_1)$. Очевидно, что при достаточно больших отрицательных зарядах поверхности (иными словами, в условиях, когда на поверхности

исследуемого электрода нет адсорбции реагентов, интермедиатов или продуктов реакции), построенные из экспериментальных данных зависимости в указанных координатах, должны аппроксимироваться прямой линией с коэффициентом α .

Для измерений спектров импеданса в настоящей работе использована методика измерений на электродах с механически обновляемой *in situ* (т.е., без разрыва цепи поляризации) поверхностью. Отметим, что такой экспериментальный подход во многом решает серьезную для твердых электродов проблему получения надежных и хорошо воспроизводимых экспериментальных результатов, поскольку позволяет получить поверхность, свободную от неконтролируемых примесей. Описание специальной ячейки, снабженной устройством для обновления электродов, и особенности методики электрохимических измерений на таких электродах из отдельных металлов и сплавов можно найти в наших предыдущих работах [1]. Экспериментальные зависимости составляющих электродного импеданса $1/C\omega$ и R (где C – дифференциальная емкость, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, f – частота переменного тока в Гц, R – сопротивление) от потенциала E , а также зависимости тока от потенциала измерялись с помощью установки AUTOLAB PGSTAT 100, включающей систему FRA (Frequency Response Analyzer). На рис. 1 представлены результаты измерений спектров импеданса в растворе 0.05 М NaF (рис. 1а) и в растворе, содержащем электроактивную добавку $S_2O_8^{2-}$ анионов (рис. 1б), при разных фиксированных потенциалах в интервале от -1.6 до -1.2 В в диапазоне частот переменного тока от 0.1 до 1000 Гц (точки – экспериментальные результаты, сплошные линии – результаты расчета). Для анализа экспериментальных спектров импеданса использована программа ZVIEW2. Как следует из рис. 1, экспериментальные спектры могут быть с хорошим приближением описаны эквивалентной схемой, приведенной на вставках к этому рисунку. Данная схема состоит из сопротивления электролита

*E-mail: vovur@mail.ru

R_s и параллельно соединенных сопротивлений реакции R_{ct} и элемента постоянного сдвига фазы (CPE), который замещает емкость двойного слоя CdI. Импеданс CPE (ZCPE) может быть представлен следующим выражением [2]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^\phi}, \quad (3)$$

где T — константа, размерность которой $[\Phi \text{ см}^{-2} \text{ с}^{\phi-1}]$, ϕ — величина, связанная с углом поворота (γ) прямой линии, отвечающей на импедансной диаграмме чисто емкостному сопротивлению: $\gamma = 90^\circ(1\phi)$, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота $[\text{с}^{-1}]$, j — мнимая единица.

В случае, когда $\phi = 1$, константа T принимает значение емкости двойного электрического слоя $T \equiv C_{dl}$. В случае, когда на электроде наряду с нефарадеевским процессом протекает фарадеевская реакция (в нашем случае реакция выделения водорода — эквивалентная схема рис. 1а, или реализуется суммарный процесс, определяющий вклад в который вносит реакция электровосстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, описывающийся эквивалентной схемой, которая приведена на рис. 1б), величину \bar{C}_{dl} можно оценить, используя выражение:

$$T = \bar{C}_{dl}^\phi [R_s^{-1} + R_{ct}^{H^+ - 1}]^{1-\phi}.$$

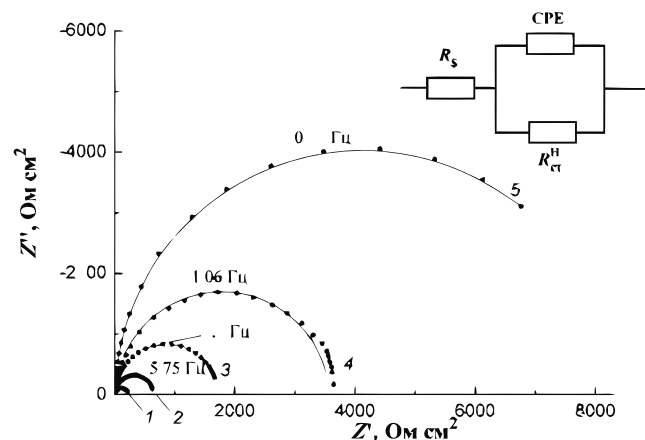


Рис. 1: Импедансные диаграммы в диапазоне частот от 0.1 до 1000 Гц, полученные при разных потенциалах на обновляемом Ag-электроде в 0.05 М растворе NaF, В: 1 — -1.6, 2 — -1.5, 3 — -1.4, 4 — -1.3, 5 — -1.2. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результаты расчета в рамках эквивалентной схемы, приведенной на вставке

Связь между рассматриваемыми сопротивлениями определяется соотношением

$$\frac{1}{R_{ct}} = \frac{1}{R_{ct}^{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} + \frac{1}{R_{ct}^{\text{H}^+}}.$$

Для количественной проверки теории замедленного разряда из экспериментальных импедансных спектров

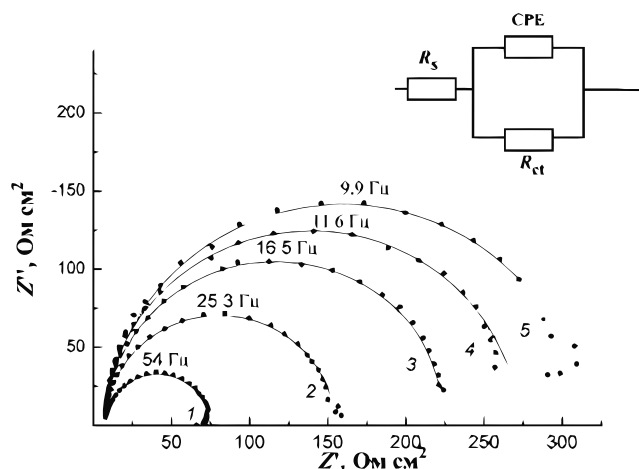


Рис. 2: Импедансные диаграммы в диапазоне частот от 0.1 до 1000 Гц, полученные при разных потенциалах на обновляемом Ag-электроде в 0.05 М NaF + 10^{-3} М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, В: 1 — -1.6, 2 — -1.5, 3 — -1.4, 4 — -1.3, 5 — -1.2. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результаты расчета в рамках эквивалентной схемы, приведенной на вставке. В схеме на вставке сопротивление R_{ct} следует рассматривать в виде параллельно включенных сопротивлений реакций выделения водорода и электровосстановления $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

и соответствующих модельных расчетов были построены зависимости скорости реакции (плотности тока) восстановления анионов $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ от потенциала с учетом поправки на эффект влияния двойного электрического слоя (т.н. исправленные тафелевские зависимости — ИТЗ). Поправка на эффект влияния двойного электрического слоя (ψ_1 -эффект). При этом мы также учли вклад, который вносит в измеряемые спектры фарадеевский процесс, связанный с реакцией выделения водорода. В этом случае, сопротивление R_{ct} следует рассматривать в виде параллельно включенных сопротивлений $R_{ct}^{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ и $R_{ct}^{\text{H}^+}$. Тогда связь между рассматриваемыми сопротивлениями будет определяться соотношением

$$\frac{1}{R_{ct}} = \frac{1}{R_{ct}^{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}} + \frac{1}{R_{ct}^{\text{H}^+}}. \quad (4)$$

Исходя из соотношения для расчета плотности тока

$$i = \frac{RT}{\alpha n F R_{ct}^{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}. \quad (5)$$

мы построили ИТЗ для реакции электровосстановления аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$. Соответствующая зависимость показана на рис. 3.

При проведении расчетов принималось, что $z_o = -2$ для аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, а $A = \sqrt{2RT\varepsilon_0\varepsilon}$. В водных растворах при 25 °С $A = 5.87$, если $[q] = \text{мкКл/см}^2$, а $[c] = \text{М}$. Значения ψ_1 при разных фиксированных зарядах пересчитывались в (ψ_1, E) -зависимости, используя значения емкости, рассчитанные из импедансных диаграмм.

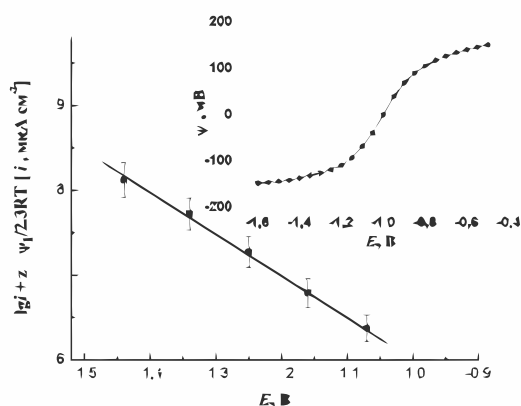


Рис. 3: Исправленная тафельская зависимость, отвечающая восстановлению анионов $S_2O_8^{2-}$ из раствора 10^{-3} М $Na_2S_2O_8 + 0.05$ М NaF на механически обновляемом Ag -электродом. Вставка — зависимость $\psi_1 - E$, рассчитанная с использованием величин емкости, полученных из импедансных диаграмм, измеренных на обновляемом Ag -электродом в растворе 0.05 М NaF

Как следует из рис. 3, поправка на ψ_1 -потенциал приводит к спрямлению рассчитанной кривой в координатах $(\lg i + \frac{z_0 F}{2.3 RT} \psi_1) - (E - \psi_1)$, наклон которой составляет $\alpha F / 2.3 RT$

Совокупность приведенных результатов позволяет заключить, что наши данные по кинетике электровосстановления $S_2O_8^{2-}$ анионов на механически обновляемом серебряном электроде при отрицательных зарядах поверхности в целом вполне удовлетворительно согласуются с основными положениями феноменологической теории замедленного разряда.

Авторы выражают благодарность РФФИ (грант № 15-03-05243) за финансовую поддержку данной работы.

- [1] Сафонов В. А., Чоба М. А., Алешин Ю. К., Булеев М. И. Известия РАН. Серия физическая. **78**. С. 253. (2014).
 [2] Safonov V. A., Choba M. A., Aleshin Yu. K., Buleev M. I. Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. **78**. P. 164. (2014).

- [3] Lasia A. Modern Aspects of Electrochemistry. B.E. Conway, J.O'M. Bockris, R.E. White (Eds.). New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers. **32**. P. 143. (1999).

Impedance spectroscopy method for studying of the peculiarities of the structure of metal/solution interface of a silver electrode

M. A. Choba, V. A. Safonov, Yu. K. Aleshin^a

Lomonosov Moscow State University
 E-mail: ^avovur@mail.ru

The kinetics of peroxodisulfate anions electroreduction on the mechanically updated silver electrode was investigated by the impedance method. It is established, that impedance diagrams of the negative charged area on the metal surface could be successfully replaced by equivalent circuit which consists from the solution resistance and reaction resistance in parallel connection with constant phase shift element replacing the capacity of double electrical layer. The experimental data analysis, carried out within the framework of represented equivalent circuit, let us conclude, that kinetics of anions $S_2O_8^{2-}$ reduction reaction on the researched electrode is adequately described in terms of the phenomenological theory of slow discharge.

PACS: 68.90.+g

Keywords: impedance spectroscopy, surface segregation.

Сведения об авторах

1. Алешин Юрий Константинович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-30-40, e-mail: vovur@mail.ru.
2. Чоба Мария Алексеевна — канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник.
3. Сафонов Виктор Алексеевич — доктор хим. наук, вед. науч. сотрудник.