

34. Хоботова Э.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. -1996. -**39**, № 6. -С. 40—42.
35. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. // Там же. -1992. -**35**, № 2. -С. 90—95.
36. Хоботова Э.Б., Горобец С.Д., Баумер В.Н. // Электрохимия. -1993. -**29**, № 2. -С. 188—193.
37. Хоботова Э.Б., Красноперова А.П. // Журн. прикл. химии. -1994. -**67**, № 11. -С. 1808—1811.
38. Cooper J.F., Muller R.H., Tobias C.W. // J. Electrochem. Soc. -1980. -**127**, № 8. -Р. 1733—1744.
39. Talbot J.V., Orlani R.A. // Electrochim. Acta. -1985. -**30**, № 10. -Р. 1277—1284.
40. Гадушко В.П., Мешко В.Д., Ковтун В.Н. // Укр. хим. журн. -1972. -**38**, № 11. -С. 1100—1103.
41. Продан Е.А., Пытлев С.И. // Докл. АН БССР. -1990. -**34**, № 4. -С. 341—344.
42. Kohler J.M.Z. // Phys. Chem. (DDR). -1989. -**270**, № 3. -S. 545—554.
43. Bassett M.R., Hudson J.L. // J. Phys. Chem. -1988. -**92**, № 24. -Р. 6963—6966.
44. Amariglio A., Benals O., Amariglio H. // J. Catal. -1989. -**118**, № 1. -Р. 164—174.
45. Deward H.D., Parmananda P., Rollins R.W. // J. Electroanal. Chem. -1991. -**306**, № 1—2. -Р. 297—300.
46. Tritsopoulos L.T., Tsotsis T.T., Webster I.A. // Surface Sci. -1987. -**191**, № 1—2. -Р. 225—238.
47. Al-Kharafi F.M., El-Tantawy I.A. // Corros. Sci. -1982. -**22**, № 1. -Р. 1—12.
48. Хоботова Э.Б., Ларин В.И. // Журн. прикл. химии. -1995. -**68**, № 3. -С. 416—420.
49. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Г.А. Бобков В.Ю. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. -Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988.
50. Breslin C.B., Macdonald D.D. // Electrochim. Acta. -1998. -**44**, № 4. -Р. 643—651.
51. Ismail K.M., El-Egamy S.S., Abdelfatah M. // J. Appl. Electrochem. -2001. -**31**, № 6. -Р. 663—670.
52. Ларин В.И., Хоботова Э.Б., Добриян М.А., Даценко В.В. // Вісн. Харк. нац. ун-ту. -2002. -№ 532. -С. 183—188.
53. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В. // Вісн. Львів. ун-ту. -2002. -№ 42, ч. 1. -С. 21—24.
54. Золотарев Е.И., Пчельников А.П., Скуратник Я.Б. и др. // Защита металлов. -1987. -**23**, № 6. -С. 922—929.
55. Золотарев Е.И., Пчельников А.П., Скуратник Я.Б. и др. // Электрохимия. -1989. -**25**, № 2. -С. 208—213.
56. Борщевский А.М., Скорчеллетти В.В., Куликова Г.А. // Защита металлов. -1977. -**13**, № 1. -С. 93—96.
57. Milosev I., Metikos-Hukovic M. // J. Appl. Electrochem. -1999. -**29**, № 3. -Р. 393—402.
58. Maciel J.M., Agostinho S.M.L. // Ibid. -2000. -**30**, № 8. -Р. 981—985.
59. Kato C., Pickering H.W. // J. Electrochem. Soc. -1982. -**129**, № 8. -Р. 321 С.
60. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В., Добриян М.А. // Укр. хим. журн. -2002. -**68**, № 5. -С. 32—35.
61. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Добриян М.А., Даценко В.В. // Вісн. Харк. нац. ун-ту. -2002. -№ 532. -С. 180—182.
62. Хоботова Э.Б., Ларин В.И., Даценко В.В. // Электрохимия. -2003. -**39**, № 7. -С. 850—852.
63. Khobotova E.B., Larin V.I., Datsenko V.V. // Russian J. Electrochem. -2003. -**39**, № 7. -Р. 769—770.

Научно-исследовательский институт химии при Харьковском национальном университете им. В.Н. Каразина

Поступила 13.09.2004

УДК 541.138

**Н.Е. Евтушенко, Ю.А. Тарасенко**

## **МОДЕЛЬ ИМПЕДАНСНОГО СПЕКТРА ДВУХ СОПРЯЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПРЕДШЕСТВУЮЩЕЙ СТАДИЕЙ АДСОРБЦИИ**

Рассчитан импедансный спектр двух сопряженных электрохимических реакций с учетом конечных скоростей адсорбции и переноса заряда в рамках модели Гельмгольца для двойного электрического слоя. Импеданс представлен в виде дробно-рационального разложения по степеням частоты, а также в виде эквивалентной схемы.

При изучении поверхностных явлений одним из важнейших методов исследования является импедансная спектроскопия. Функциональная зависимость электрохимических импедансных характеристик от частоты под действием сигналов тока малой величины позволяет описывать динамическое поведение межфазной гра-

ницы электрод—раствор. Анализ спектров электрохимического импеданса обычно проводится с помощью эквивалентных схем, которые являются структурной моделью импеданса, построенной по данным экспериментов [1—5].

Одним из достижений теории электрохимических процессов является доказательство того,

© Н.Е. Евтушенко, Ю.А. Тарасенко, 2005

что вследствие взаимной зависимости электродных процессов обычно невозможно выделить вклады каждого из них. Поэтому параметры эквивалентных схем не могут быть дискретными — взаимная связь делает их распределенными. Исключение составляют идеально поляризуемые электроды с большим избытком индифферентного электролита [6—9].

Теория импеданса, учитывающая и формирование диффузного двойного слоя, и конечную скорость электродного процесса, окончательно не разработана. В такой полной постановке задача была решена авторами работы [7] для случая катодного осаждения катионов одного вида на фоне избытка инертного электролита; случай бинарного электролита рассмотрен в [8].

В данной статье учитывается конечная скорость реакций на электроде в простейшей модели Гельмгольца двойного слоя. Рассмотрен обратимый процесс, включающий установление стационарного состояния на погруженном в раствор электроде, на котором начинают протекать две электрохимические реакции, а также последующий отклик этого электрода на возмущение внешним потенциалом малой величины.

Модель предполагает, что процессы начинаются в момент погружения электрода в электролит при отсутствии свободных электрических зарядов на поверхности электрода и в отсутствие внешнего потенциала:

$$A_i \xrightleftharpoons[V_i]{W_i} A_{iads} \quad X_i \pm ez_i, \quad i=1, 2, \quad (1)$$

$A_i$  — активные частицы в объеме электролита;  $A_{is}$  — эти же частицы в поверхностном слое вблизи электрода;  $A_{iads}$  — молекулы в адсорбированном состоянии на поверхности электрода.

Реакции с переносом заряда на электроде сопровождаются перераспределением зарядов в приповерхностном слое электролита и образованием двойного электрического слоя. В предположении, что весь скачок потенциала на границе раздела электрод/раствор сосредоточен в слое Гельмгольца с удельной емкостью  $C_{DL}$ , перераспределение зарядов в нем может быть описано так:

$$C_{DL} \frac{d\varphi}{dt} + z_1 F W_1 - z_2 F W_2 = 0. \quad (2)$$

Исключая миграционные и электрохимические процессы в объеме электролита, полагаем, что кинетическими уравнениями для процессов (1) являются уравнения диффузии молекул из объема электролита к электроду и уравнения материального баланса, учитывающие измене-

ние состояния этих молекул на электроде:

$$D_i \frac{\partial^2 n_i(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial n_i}{\partial t}; \quad J_{D_i} = V_i; \quad (3;4)$$

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = V_i - W_i; \quad \frac{d\theta_i}{dt} = W_i, \quad i=1, 2, \quad (5;6)$$

где  $J_{D_i}$ ,  $V_i$ ,  $W_i$  — потоки диффузии, скорости адсорбции и электрохимических реакций частиц  $A_i$  соответственно.

Скорости  $V_i$  и  $W_i$  представлены в виде:

$$W_2 = \frac{1}{z_2 F} \{k_2 \theta_2 e^{b(1-\beta)(\varphi-\varphi_p^{(2)})} - k_2' \Gamma_2 e^{b\beta(\varphi-\varphi_p^{(2)})}\}, \quad (9)$$

$$V_i = K_a^{(i)} (\Gamma^0 - \Gamma_1 - \Gamma_2) n_i(0,t) e^{\gamma_i \sum \Gamma_i} - K_d^{(i)} \Gamma_i e^{-\gamma_i \sum \Gamma_i}; \quad (7)$$

$$W_1 = \frac{1}{z_1 F} \{k_1 \Gamma_1 (\Theta_a^0 - \Theta_1) e^{b(1-\beta)(\varphi-\varphi_p^{(2)})} - k_1' \Theta_1 e^{b(1-\alpha)(\varphi-\varphi_p^{(1)})}\}; \quad (8)$$

где  $\varphi_p^{(1)}$  и  $\varphi_p^{(2)}$  — стандартные равновесные потенциалы частиц  $A_i$  в данном растворе;  $\Gamma^0$  — число посадочных мест на единице поверхности электрода;  $n_i^0$  — объемная концентрация активных частиц  $A_{is}$ ;  $n_i(0)$  — их концентрация в приэлектродном слое;  $\Gamma_i$  — поверхностная плотность  $A_{is}$ ;  $\Theta_a^0$  — число активных центров на единице поверхности электрода;  $n_i(0,t)$  — концентрация молекул  $A_{is}$  вблизи поверхности электрода;  $K_a^{(i)}$  и  $K_d^{(i)}$  — константы скоростей адсорбции и десорбции для частиц  $A_i$ ;  $k_i$  и  $k_i'$  — константы скоростей переноса заряда.

В соотношениях (8) и (9) полагали, что адсорбированные частицы  $A_1$  окисляются только на активных центрах электрода, а молекулы  $A_2$  восстанавливаются на всей поверхности электрода в местах их адсорбции. При решении системы уравнений (3)—(9) концентрация частиц  $A_i$  вблизи поверхности электрода представлена в виде:

$$n_i(0,t) = n_i^0 - \frac{1}{\sqrt{\pi D_i}} \int_0^t \frac{J_{D_i}(u)}{\sqrt{t-u}} du \quad (10)$$

(уравнения (10) получены из уравнений (3) и (4)).

Выражая диффузионные потоки  $J_{D_i}(u)$  в (10) через скорости появления на электроде адсорбированных частиц  $A_{iads}$  и  $X_i$ , а также используя (5) и (6), представляем уравнение (10) в виде:

Т)

$$n_i(0,t) = n_i^0 - \frac{1}{\sqrt{\pi D_i}} \int_0^t \frac{d\Gamma_i}{\sqrt{t-u}} + \frac{d\theta_i}{\sqrt{t-u}} du. \quad (11)$$

Тогда кинетическое уравнение (5) для изменения числа частиц  $A_{iads}$  на электроде представляется в виде:

$$\frac{d\Gamma_i}{dt} = K_a \theta_i \left( \Gamma^0 - \sum_{i=1}^2 \Gamma_i \right) \left[ n_i^0 - \frac{1}{\sqrt{\pi D_i}} \int_0^t \frac{d\Gamma_i}{\sqrt{t-u}} + \frac{d\theta_i}{\sqrt{t-u}} du \right] - \gamma_i \sum_{i=1}^2 \Gamma_i - K_{\partial}^{(i)} \Gamma_i - \frac{d\theta_i}{dt}. \quad (12)$$

В результате была получена система уравнений (2), (6), (8), (9) и (12), которая позволяет при известных константах скоростей адсорбции и переноса заряда найти зависимости от времени величин  $\phi$ ,  $\Gamma_i$ , и  $\theta_i$  вплоть до установления их стационарных значений.

Импедансный спектр для таких реакций был вычислен с использованием системы уравнений (2)—(9). Методом линеаризации переменных были рассчитаны отклонения величин  $\phi$ ,  $\Gamma_i$ ,  $\theta_i$  от их стационарных значений под действием внешнего возмущения, прикладываемого к электроду потенциала малой величины. Используя найденные отклонения указанных величин, вычислили ток  $\Delta i$  — отклик системы на действие приложенного потенциала  $\Delta \phi$ :

$$\Delta i = C_{DL} \frac{d\Delta \phi}{dt} + z_1 F \Delta W_1 - z_2 F \Delta W_2.$$

Представив  $\Delta i$  в виде

$$\Delta i = Z^{-1} \Delta \phi, \quad (13)$$

вычислили импеданс системы  $Z$ . Линеаризованные уравнения (2)—(6) решали с помощью интегрального преобразования Лапласа, то есть все функции, зависящие от времени (оригиналы), представлялись в виде преобразованных функций от независимой переменной  $s = j\omega$  ( $j$  — мнимая еди-

ница,  $\omega$  — круговая частота):  $\bar{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt$ .

В результате были получены следующие уравнения для преобразованных отклонений соответствующих функций от их стационарных значений:

$$\Delta \bar{n}_i \Big|_{x=0} = \frac{\Delta \bar{J}_{D_i}}{\sqrt{s D_i}}; \quad \Delta \bar{J}_{D_i} = \Delta \bar{V}_i; \\ s \Delta \bar{\Gamma}_i = \Delta \bar{V}_i - \Delta \bar{W}_i. \quad (14)$$

Из решения уравнений (14) следует, что

$$\Delta \bar{W}_1 = \frac{\Delta_1(s)}{\Delta(s)} \Delta \bar{\phi}; \quad \Delta \bar{W}_2 = \frac{\Delta_2(s)}{\Delta(s)} \Delta \bar{\phi}; \quad (15)$$

$$\Delta_1(s) = P_1(s) - Q_1(s); \quad \Delta_2(s) = P_2(s) - Q_2(s);$$

$$\Delta(s) = P(s) - Q(s).$$

Вычисленные функции  $P_i$  и  $Q_i$  имеют следующий вид:

$$P_1(s) = \left[ p(s) \frac{r_{12}}{r_{10}} - \frac{r_3 r_9}{r_7} \right] \left[ q(s) \left( 1 - \frac{r_8}{r_7 \Gamma_0 s} \right) - \frac{r_4}{\sqrt{s D_2}} + 1 \right]; \\ Q_1(s) = -r_3 \left( 1 - \frac{r_8}{\Gamma_0 s r_7} \right) \left[ \frac{r_5 r_{12}}{r_{10}} + q(s) \frac{r_9}{r_7} \right]; \\ P_2(s) = \left[ p(s) \left( 1 - \frac{r_{11}}{\theta_a^0 s} \right) \frac{1}{r_{10}} + 1 - \frac{r_1}{\sqrt{s D_1}} \right] \left[ q(s) \frac{r_9}{r_7} - \frac{r_4 r_{12}}{r_{10}} \right]; \\ Q_2(s) = \left[ \frac{r_{12}}{r_{10}} p(s) - \frac{r_3 r_9}{r_7} \right] \frac{r_5}{r_{10}} \left( 1 - \frac{r_{11}}{\theta_a^0 s} \right); \quad (16) \\ P(s) = \left[ p(s) \left( 1 - \frac{r_{11}}{\theta_a^0 s} \right) \frac{1}{r_{10}} - \frac{r_1}{\sqrt{s D_1}} + 1 \right] \cdot \left[ q(s) \left( 1 - \frac{r_8}{\gamma_0 s r_7} \right) - \frac{r_4}{\sqrt{s D_2}} + 1 \right]; \\ Q(s) = \frac{r_5}{r_{10}} \left( 1 - \frac{r_{11}}{\theta_a^0 s} \right) r_3 \left( 1 - \frac{r_8}{\Gamma_0 s r_7} \right); \\ p(s) = s \Gamma_0 - \Gamma_0 \sqrt{\frac{s}{D_1}} r_1 - r_2; \\ q(s) = s \Gamma_0 - \Gamma_0 \sqrt{\frac{s}{D_2}} r_4 - r_6.$$

В уравнении (16) все величины определяются константами скоростей адсорбции, переноса заряда и величинами, характеризующими стационарное состояние электрода:

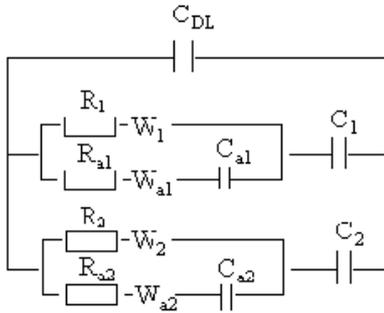
$$r_1 = K_{a_1} E_1 g_0^s; \quad E_1 = e^{\gamma_1 \Gamma_0 (g_1^s + g_2^s)}; \\ g_0^s = 1 - g_1^s - g_2^s; \quad g_i^0 = \frac{\Gamma_i^s}{\Gamma_0}; \\ r_2 = K_{a_1} E_1 n_1^s(0) (-1 + \gamma_1 \Gamma_0 g_0^s) + K_{\partial_1} E_1^{-1} (1 + \gamma_1 \Gamma_0 g_1^s); \\ r_3 = r_2 - K_{\partial_1} E_1^{-1}; \quad r_4 = K_{a_2} E_2^{-1} g_0^s; \\ E_2 = e^{\gamma_2 \Gamma_0 (g_1^s + g_2^s)}; \quad r_5 = K_{a_2} E_2 n_2^s(0) (-1 + \gamma_2 \Gamma_0 g_0^s) + \\ + K_{\partial_2} E_2^{-1} \Gamma_0 \gamma_2 g_2^s; \quad r_6 = r_5 + K_{\partial_2} E_2^{-1};$$

$$\begin{aligned}
r_7 &= \frac{\Gamma_0}{z_2 F} k'_2 e'_2; & e'_2 &= e^{\beta b(\phi^s - \phi_p^{(2)})}; \\
r_8 &= -\frac{\Gamma_0}{z_2 F} k_2 e_2; & e_2 &= (e'_2)^{\frac{1-\beta}{\beta}}; \\
r_9 &= \frac{\Gamma_0 b}{z_2 F} \left[ k_2 y^s (1-\beta) e_2 + k'_2 e'_2 \beta \right]; & y^s &= \frac{\theta_2^s}{\theta_a^s}; \\
r_{10} &= \frac{\Gamma_0 \theta_a^0}{z_1 F} e_1 k_1 (1-x^s); & x^s &= \frac{\theta_1^s}{\theta_a^0}; \\
e_1 &= e^{(1-\alpha)b(\phi^s - \phi_p^{(1)})}; & e'_1 &= e^{1-\alpha}; \\
r_{11} &= -\frac{\Gamma_0 \theta_a^0}{z_1 F} \left[ -e_1 k_1 g_1^s + k'_1 e'_1 \right]; \\
r_{12} &= \frac{\Gamma_0 \theta_a^0 b}{z_1 F} \left[ k_1 g_1^s (1-x_s) (1-\alpha) e_1 + k'_1 x_s \alpha e'_1 \right].
\end{aligned}$$

Выражение для импеданса  $Z^{-1}(s)$ , полученное из уравнения (13), может быть представлено в виде:

$$Z^{-1}(s) = C_{DL} s + \frac{Fz_1 \Delta_1(s) - Fz_2 \Delta_2(s)}{\Delta(s)}. \quad (18)$$

С учетом функциональных зависимостей



$\Delta_1(s)$ ,  $\Delta_2(s)$  и  $\Delta(s)$  (17) импеданс (18) преобразуется к виду:

$$Z(\omega) = \frac{\sum_{k=1}^9 \frac{a_k}{(\sqrt{j\omega})^{k+1}}}{b_0 + \sum_{k=1}^8 \frac{b_k}{(\sqrt{j\omega})^k}}. \quad (19)$$

Из (19) определяется поведение импеданса на больших и малых частотах:

$$Z \Big|_{\omega \rightarrow \infty} \rightarrow 0, \quad Z \Big|_{\omega \rightarrow 0} \sim \frac{1}{\omega}.$$

Разложение (19) соответствует эквивалентной схеме:

Все  $R, C, W$ -параметры схемы определяются коэффициентами  $a_k$ ,  $b_k$  спектрального разложения (19). Поскольку с помощью уравнений (16), (17) эти коэффициенты могут быть выражены через электродные характеристики (константы скоростей реакций и величины, харак-

теризующие стационарное состояние электрода), то представляется возможность находить аналитическую связь между параметрами схемы и указанными характеристиками электрода.

Как отмечено в работе [8], метод эквивалентных схем нецелесообразен для интерпретации импедансных измерений, потому что параметры схем являются не дискретными, а распределенными. Проведенный расчет показывает, что этот метод может быть полезен при анализе экспериментальных данных. Варьируя численные значения параметров схемы для наилучшего совпадения соответствующей импедансного спектра с его экспериментальными значениями, можно получить оптимальные величины всех  $R, C, W$ -параметров схемы. Подобная процедура была проделана в [10] для спектра импеданса угольного электрода при изучении реакции восстановления кислорода на нем. Аналитическая связь параметров эквивалентной схемы с характерными величинами стационарного состояния электрода, показанная в предложенной модели, позволяет определять электродные характеристики (либо соотношения между ними) непосредственно из экспериментальных данных.

**РЕЗЮМЕ.** Розглянуто процес установлення стаціонарного стану на зануреному в розчин електроді, на якому починають відбуватися дві спряжені електрохімічні реакції зі стадією адсорбції у відсутності зовнішнього потенціалу, а також наступний відгук цього електроду на збурення зовнішнім потенціалом малої величини. Обчислений імпедансний спектр електроду подано у вигляді дробно-раціонального розкладу по степеням частоти, а також у вигляді еквівалентної схеми.

**SUMMARY.** It was examined the process including the formation of stationary state on the immersed in electrolyte electrode with two conjugated electrochemical reactions with the stage of adsorption in the absence of external potential, and also the following response of this electrode to the perturbation with small magnitude of applied potential. The calculated impedance spectrum was presented as a fractionally-rational distribution according to the degrees of frequency, and also as an equivalent scheme.

1. Ian D. Raistrick // Ann. Rev. Mater. Sci. -1986. -16. -P. 343—370.
2. Ротенберг З.А. // Электрохимия. -2001. -37, № 12. -С. 1472—1477.
3. Ротенберг З.А., Грошева М.Ю., Луковцев В.П. // Там же. -2002. -38, № 2. -С. 222—228.
4. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елчин В.В. Электрохимический импеданс. -М.: Наука, 1991.
5. Stoynov Z. // Electrochimica Acta. -1990. -35, № 10.

-P. 1493—1501.

6. *Delahay P., Holub K.* // J. Electroanal. Chem. -1968. -**16**. -P. 131—137.

7. *Karasevskii A.I., Matyushov D.A., Gorodyskii A.V.* // Electrochimica Acta. -1993. -**38**, № 10. -P. 1671—1678.

8. *Григин А.П.* // Электрохимия. -1993. -**29**, № 6. -С.

737—745.

9. *Потоцкая В.В., Евтушенко Н.Е.* // Электрохимия. -1998. -**34**, № 5. -С. 513—519.

10. *Копыл С.А., Евтушенко Н.Е., Куць В.С. и др.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 4. -С. 47—51.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 27.05.2004