

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.01.034>

УДК 530.1;544.6.018.2; 544.636/.638

В.В. Потоцька¹, О.І. Гічан², І.М. Скриптурн¹, А.О. Омельчук¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

² Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

E-mail: gichan@meta.ua

Вплив товщини приелектродного шару на дифузійний імпеданс

Представлено членом-кореспондентом НАН України А.О. Омельчуком

Показано, що зі збільшенням товщини дифузійного шару Нернста імпеданс приелектродного шару зростає. Дано кількісну оцінку фазового кута дифузійного імпедансу залежно від частоти при різних значеннях товщини дифузійного шару. Встановлено, що дифузія обумовлює запізнення за фазою відносно струму зміни поверхневої концентрації електроактивних частинок.

Ключові слова: імпедансна спектроскопія, осцилюючий дифузійний шар, дифузійний шар Нернста, масоперенос, фазовий кут, дифузійний імпеданс.

Моделі дифузійного імпедансу Варбурга приелектродного шару обмеженої товщини були запропоновані в роботах [1–7]. В основу розрахунків дифузійного імпедансу Варбурга була покладена дифузійна модель Нернста [1, 3] з припущенням, що транспорт відбувається виключно шляхом дифузії в шарі електроліту завтовшки d з коефіцієнтом дифузії D . Дифузійний імпеданс Варбурга описується формулою

$$Z_{FLW} = \sigma \frac{th\sqrt{j\omega d^2 / D}}{\sqrt{j\omega d^2 / D}} \quad [1],$$

де σ – постійна Варбурга; $\omega = 2\pi f$; f – частота; $j = \sqrt{-1}$. В області високих частот

$$th\sqrt{j\omega d^2 / D} \approx 1$$

і рівняння для Z_{FLW} переходить у рівняння класичного імпедансу Варбурга

$$Z_W = \sigma_W \frac{1}{\sqrt{j\omega}},$$

де σ_W – постійна Варбурга для випадку напівобмеженої дифузії.

У роботі [6] була запропонована теоретична модель, яка описує властивості узагальненого дифузійного імпедансу дифузійних шарів обмеженої товщини, що мають низькочас-

тотну дисперсію. Зокрема, показано, що граничні умови не впливають на імпеданс в області частот, більших за характеристичну частоту $\omega_d = D/d^2$. У діапазоні низьких частот відгук системи є комбінація об'ємних і граничних властивостей шару.

На сьогодні залишаються актуальними дослідження дифузійного імпедансу Варбурга в паливних елементах [5, 8–10] та в електрохімічних системах з плівковими електродами [6].

Метою даного повідомлення є аналіз впливу товщини дифузійного шару Нернста на дифузійний імпеданс Варбурга та встановлення природи зсуву фаз між змінним струмом і поверхневою концентрацією електроактивних частинок, яка безпосередньо залежить від нього.

Теоретична частина. Нехай на плоскій міжфазній поверхні відбувається лише одна оборотна реакція $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M^0$ (випадок електролізу на електродах з великою перенапругою виділення водню при відсутності у розчині домішок кисню). Для окисно-відновних процесів концентраційні зміни при гальваностатичному режимі поляризації в приелектродному шарі завтовшки d можна знайти, розв'язуючи систему диференціальних рівнянь

$$\frac{\partial c_{\text{ox}}}{\partial t} = D_{\text{ox}} \frac{\partial^2 c_{\text{ox}}}{\partial x^2}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_{\text{red}}}{\partial t} = D_{\text{red}} \frac{\partial^2 c_{\text{red}}}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Прийmemo за початкові та граничні умови такі:

$$c_{\text{ox}}(x, 0) = c_{\text{ox}}^0, \quad c_{\text{red}}(x, 0) = c_{\text{red}}^0, \quad (3)$$

$$c_{\text{ox}}(d, t) = c_{\text{ox}}^0, \quad c_{\text{red}}(d, t) = c_{\text{red}}^0. \quad (4)$$

При $x = 0$ та $t > 0$ іншою граничною умовою буде

$$-D_{\text{ox}}(\partial c_{\text{ox}} / \partial x)_{x=0} = I / nF, \quad (5)$$

де I – густина змінного струму; n – заряд іонів металу; F – постійна Фарадея,

$$D_{\text{ox}}(\partial c_{\text{ox}} / \partial x)_{x=0} + D_{\text{red}}(\partial c_{\text{red}} / \partial x)_{x=0} = 0.$$

Дифузійний імпеданс окисно-відновної реакції. У разі накладання змінного струму $I = \text{Re}\{\tilde{i} \exp(j\omega t)\}$, де \tilde{i} – амплітуда коливань змінного струму, $j = \sqrt{-1}$, розподіл концентрацій у приелектродному шарі для гармонічних процесів можна описати рівняннями

$$c_{\text{ox}}(x, t) = c_{\text{ox}}^0 + \text{Re}\{\tilde{c}_{\text{ox}} \exp(j\omega t)\}, \quad (6)$$

$$c_{\text{red}}(x, t) = c_{\text{red}}^0 + \text{Re}\{\tilde{c}_{\text{red}} \exp(j\omega t)\}.$$

Фазори концентрацій окисненої та відновленої форм на поверхні електрода $x = 0$ визначаються формулами

$$\tilde{c}_{\text{ox}}^s = \frac{\tilde{i}}{nF\sqrt{j\omega D_{\text{ox}}}} \frac{\text{sh}[\sqrt{j\omega / D_{\text{ox}}} d]}{\text{ch}[\sqrt{j\omega / D_{\text{ox}}} d]} = \frac{\tilde{i}}{nF\sqrt{j\omega D_{\text{ox}}}} \text{th}\sqrt{j\omega / D_{\text{ox}}} d, \quad (7)$$

$$\tilde{c}_{\text{red}}^s = -\frac{\tilde{i}}{nF\sqrt{j\omega D_{\text{red}}}} \frac{\text{sh}[\sqrt{j\omega / D_{\text{red}}} d]}{\text{ch}[\sqrt{j\omega / D_{\text{red}}} d]} = -\frac{\tilde{i}}{nF\sqrt{j\omega D_{\text{red}}}} \text{th}\sqrt{j\omega / D_{\text{red}}} d. \quad (8)$$

Для повністю оборотної рівноважної електрохімічної стадії поверхнева концентрація частинок задовольняє рівняння Нернста [11]:

$$\eta = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}^s}{c_{\text{ox}}^0} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{red}}^s}{c_{\text{red}}^0}.$$

Тут $c_{\text{ox}}^s, c_{\text{red}}^s$ – поверхневі концентрації частинок; R – універсальна газова константа; η – перенапряга.

Якщо $\eta = \text{Re}\{\tilde{\eta}e^{j\omega t}\}$, фазор перенапряги має вигляд

$$\tilde{\eta} = \frac{RT}{nF} \left[\frac{\tilde{c}_{\text{ox}}^s}{c_{\text{ox}}^0} - \frac{\tilde{c}_{\text{red}}^s}{c_{\text{red}}^0} \right]. \quad (9)$$

Дифузійний імпеданс системи визначається як

$$Z = \frac{\tilde{\eta}}{i} = Z_{\text{ox}} + Z_{\text{red}}.$$

Підставляючи (7), (8) у (9), отримуємо

$$Z = \frac{RT}{(nF)^2} \left[\frac{1}{c_{\text{ox}}^0 \sqrt{j\omega D_{\text{ox}}}} \text{th} \sqrt{j\omega / D_{\text{ox}}} d + \frac{1}{c_{\text{red}}^0 \sqrt{j\omega D_{\text{red}}}} \text{th} \sqrt{j\omega / D_{\text{red}}} d \right]. \quad (10)$$

Виділяючи активну та реактивну частини дифузійного імпедансу (10), отримуємо

$$Z_{\text{ox}} = \text{Re}[Z_{\text{ox}}] - j\text{Im}[Z_{\text{ox}}] = \sigma_{\text{ox}} \frac{(\text{sh}x + \sin x) - j(\text{sh}x - \sin x)}{x(\text{ch}x + \cos x)}, \quad (11)$$

$$\sigma_{\text{ox}} = \frac{RT}{(nF)^2} \frac{d}{c_{\text{ox}}^0 D_{\text{ox}}}, \quad (12)$$

$$x = 2d \sqrt{\frac{\omega}{2D_{\text{ox}}}}, \quad (13)$$

$$Z_{\text{red}} = \text{Re}[Z_{\text{red}}] - j\text{Im}[Z_{\text{red}}] = \sigma_{\text{red}} \frac{(\text{sh}y + \sin y) - j(\text{sh}y - \sin y)}{y(\text{ch}y + \cos y)}, \quad (14)$$

$$\sigma_{\text{red}} = \frac{RT}{(nF)^2} \frac{d}{c_{\text{red}}^0 D_{\text{red}}}, \quad (15)$$

$$y = 2d \sqrt{\frac{\omega}{2D_{\text{red}}}}. \quad (16)$$

Фазовий кут можна розрахувати за формулою

$$\phi = -\text{arctg} \frac{\text{Im}[Z]}{\text{Re}[Z]} = -\text{arctg} \left[\frac{\text{sh}x - \sin x}{\text{sh}x + \sin x} \right]. \quad (17)$$

Формули (11)–(17) описують дифузійний імпеданс Варбурга приелектродного шару обмеженої товщини за умови перебігу окисно-відновного процесу на електроді.

Поверхневі концентрації окиснених та відновлених частинок при поляризації змінним струмом. Дифузія обумовлює запізнення за фазою відносно струму зміни концентрації електроактивних частинок на поверхні електрода. Розглянемо природу цього процесу. Під-

ставляючи (7), (8) у (6) та виділяючи реальну частину, знаходимо концентрацію c_{ox}^s на поверхні. Якщо $D_{\text{ox}} = D_{\text{red}} = D$, отримуємо

$$c_{\text{ox}}^s = \frac{\tilde{i}}{nF} \frac{d}{D} \left[\frac{1}{x} \frac{\text{sh}x + \sin x}{(\text{ch}x + \cos x)} \cos \omega t + \frac{1}{x} \frac{\text{sh}x - \sin x}{(\text{ch}x + \cos x)} \sin \omega t \right].$$

Оскільки

$$p \cos A + q \sin A = r \sin(A + \theta), \quad p = \frac{\text{sh}x + \sin x}{x(\text{ch}x + \cos x)}, \quad q = \frac{\text{sh}x - \sin x}{x(\text{ch}x + \cos x)},$$

$$r = \sqrt{p^2 + q^2} = \frac{\sqrt{2}(\text{sh}^2 x + \sin^2 x)^{1/2}}{x(\text{ch}x + \cos x)}, \quad \sin \theta = p/r, \quad \cos \theta = q/r,$$

концентрація c_{ox}^s частинок на поверхні та фазовий зсув θ визначатиметься за формулами

$$\theta = \arcsin \frac{\sin x + \text{sh}x}{\sqrt{2}[\text{sh}^2 x + \sin^2 x]^{1/2}}, \quad (18)$$

$$c_{\text{ox}}^s = \frac{\tilde{i}}{nF} \frac{d}{D} r \sin(\omega t + \theta), \quad (19)$$

$$x = 2d \sqrt{\frac{\omega}{2D}}. \quad (20)$$

Аналогічні розрахунки можна провести для поверхневої концентрації c_{red}^s частинок

$$c_{\text{red}}^s = -\frac{\tilde{i}}{nF} \frac{d}{D} r \sin(\omega t + \theta).$$

Фазовий зсув між струмом та концентрацією, яка змінюється під його дією, буде визначатися виразом (18). Фазовий кут залежить від частоти змінного струму ω , товщини дифузійного шару Нернста d та коефіцієнта дифузії D . В області високих частот, як і для випадку напівобмеженої дифузії, $\theta = 45^\circ$ [12].

Для модельних розрахунків використані такі значення параметрів системи: $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$; $d = \{5 \cdot 10^{-4}; 10^{-3}; 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}\}$.

Імпеданс Z_{ox} був нормований на величину

$$\sigma_{\text{ox}} = \frac{RT}{(nF)^2} \frac{d_0}{c_{\text{ox}}^0 D_{\text{ox}}}, \quad d_0 = 10^{-3} \text{ см}, \quad \tilde{Z}_{\text{ox}} = \frac{Z_{\text{ox}}}{\sigma_{\text{ox}}} = \frac{d}{d_0} [\text{Re}(\tilde{Z}_{\text{ox}}) - j \text{Im}(\tilde{Z}_{\text{ox}})].$$

Чисельні розрахунки виконані з використанням математичного пакета Mathematica™.

Результати та їх обговорення. За умови $\omega = 0$ загальний імпеданс системи визначається формулою

$$Z(\omega = 0) = \sigma_W = \frac{RT}{(nF)^2} d \left[\frac{1}{c_{\text{ox}}^0 D_{\text{ox}}} + \frac{1}{c_{\text{red}}^0 D_{\text{red}}} \right],$$

де σ_W – постійна Варбурга. У випадку $D_{\text{ox}} = D_{\text{red}} = D$ маємо

$$Z(\omega = 0) = \sigma_W = \frac{RT}{(nF)^2} \frac{d}{D} \left[\frac{1}{c_{\text{ox}}^0} + \frac{1}{c_{\text{red}}^0} \right].$$

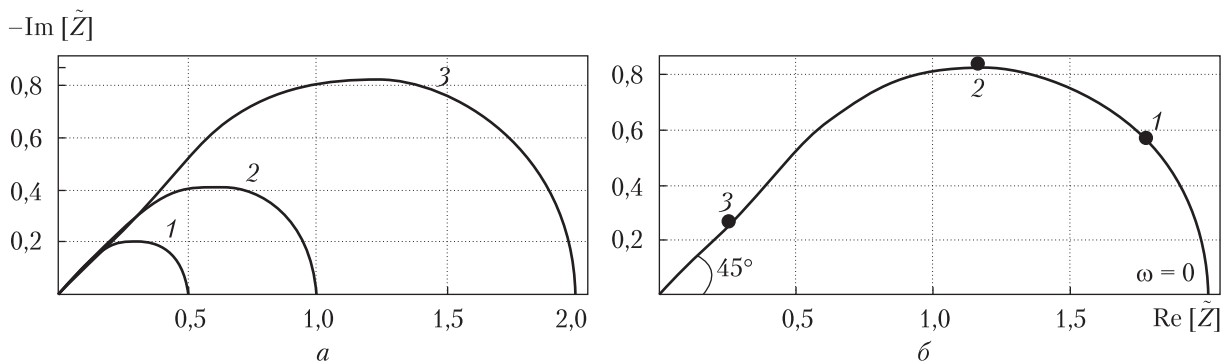


Рис. 1. Діаграми Найквіста нормованого дифузійного імпедансу окиснених частинок, $\tilde{Z} = Z / \sigma_{\text{ок}}$: *a* – для різних значень *d*, см: 1 – $5 \cdot 10^{-4}$; 2 – 10^{-3} ; 3 – $2 \cdot 10^{-3}$; *b* – для різних значень $\lambda = d / d_f$: 1 – 2,78, 2 – 1,594, 3 – 1 при $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см

За заданої умови ($\omega = 0$) класичний імпеданс Варбурга $Z(\omega = 0) = \infty$, що не має фізичного змісту.

На рис. 1 наведені відомі [1, 3] діаграми Найквіста дифузійного імпедансу Варбурга обмеженої товщини $\tilde{Z} = Z / \sigma_{\text{ок}}$, нормованого на величину $\sigma_{\text{ок}}$, для окиснених частинок, розраховані за формулою (11) при різних товщинах дифузійного шару Нернста *d*. Діаграма Найквіста у даному випадку має вигляд зрізаного півкола. Його площа зростає із збільшенням товщини дифузійного шару Нернста.

На рис. 1, *b* показана діаграма Найквіста для $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см. За умови $\omega = 0$ дифузійний імпеданс відповідає активному опору системи, а зсув фаз між струмом та потенціалом дорівнює нулю.

Ефективна товщина осцилюючого дифузійного шару, на яку поширюється вплив граничних умов, визначається формулою

$$d_f = \sqrt{\frac{D}{\omega}}$$

Якщо $d_f \gg d$, то умови поляризації поверхні електрода змінюються повільно, в системі встановлюється квазістаціонарний дифузійний режим і масоперенос встигає реагувати на їхні зміни. Іони металу, що утворюються під час анодного періоду, можуть досягати границі стаціонарного дифузійного шару Нернста та необоротно переходити в об'єм.

Точка 1 (див. рис. 1, *b*) відповідає значенню $\lambda = d / d_f = 1$. Фазовий кут при цьому становить $\phi = 17,958^\circ$. Точка $\lambda = 1$ є дуже важливою. Частота в цій точці дорівнює характеристичній частоті системи $\omega_d = D / d^2$. У даному випадку характеристична частота – це частота, на якій товщина осцилюючого дифузійного шару збігається з товщиною дифузійного шару Нернста. Якщо частота, більша за характеристичну (вліво від точки $\lambda = 1$), товщина осцилюючого дифузійного шару зменшується, і в області частот, значно більших за характеристичну частоту $\omega \gg \omega_d$, граничні умови не впливають на імпеданс, що узгоджується з результатами роботи [6].

Точка 1 фіксується на таких частотах: $\omega \approx 20$ рад/с для $d = 5 \cdot 10^{-4}$ см, $\omega \approx 5$ рад/с для $d = 10^{-3}$ см і $\omega \approx 1,25$ рад/с для $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см.

Точка 2 відповідає максимальному значенню уявної частини дифузійного імпедансу і дорівнює радіусу півкола на діаграмі Найквіста. У цій точці фазовий кут $\phi = 35,653^\circ$, $\lambda = 1,594$. Її положення також визначається товщиною дифузійного шару Нернста та частотою, що набуває таких значень: $\omega \approx 50,813$ рад/с для $d = 5 \cdot 10^{-4}$ см, $\omega \approx 12,703$ рад/с для $d = 10^{-3}$ см і $\omega \approx 3,176$ рад/с для $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см.

Точка 3 відповідає максимальному значенню фазового кута $\phi = 46,6^\circ$, $\lambda = d / d_f = 2,78$. Це співвідношення залишається сталим для всіх значень товщини дифузійного шару Нернста. Положення точки 3 залежить лише від частоти та співвідношення $\lambda = d / d_f$. Так, наприклад, для $d = 5 \cdot 10^{-4}$ см $\omega \approx 154,18$ рад/с, для $d = 10^{-3}$ см $\omega \approx 38,55$ рад/с, а для $d = 2 \cdot 10^{-3}$ см $\omega \approx 9,64$ рад/с. Після проходження точки 3 фазовий кут $\phi = 45^\circ$ і більше не змінюється, а в області високих частот спостерігається класична залежність імпедансу Варбурга від частоти.

При $\omega \rightarrow \infty$ дифузійний імпеданс переходить у класичний імпеданс Варбурга.

Криві залежності $-\text{Im} \tilde{Z}(\omega)$ від $\log \omega$ для різних значень d мають виразний максимум, який зі збільшенням товщини дифузійного шару Нернста зростає. Із зменшенням d відбувається не лише зменшення максимальних значень уявної частини нормованого імпедансу $-\text{Im} \tilde{Z}(\omega)$, але й їхній зсув у бік більш високих частот. Якщо $\omega > 10^4$ рад/с, уявна частина імпедансу практично дорівнює нулю ($d_f \ll d$).

Була проаналізована залежність дійсної частини нормованого дифузійного імпедансу $\text{Re}(\tilde{Z}(\omega))$ від частоти для різних значень товщини дифузійного шару d . В області низьких частот величина $\text{Re}(\tilde{Z}(\omega))$ має максимальне постійне значення, в області середніх частот різко зменшується та прямує до нуля, якщо $\omega > 10^4$ рад/с. Це свідчить на користь того, що в області частот $\omega > 10^4$ рад/с дифузія електроактивних частинок практично не впливає на швидкість електродної реакції.

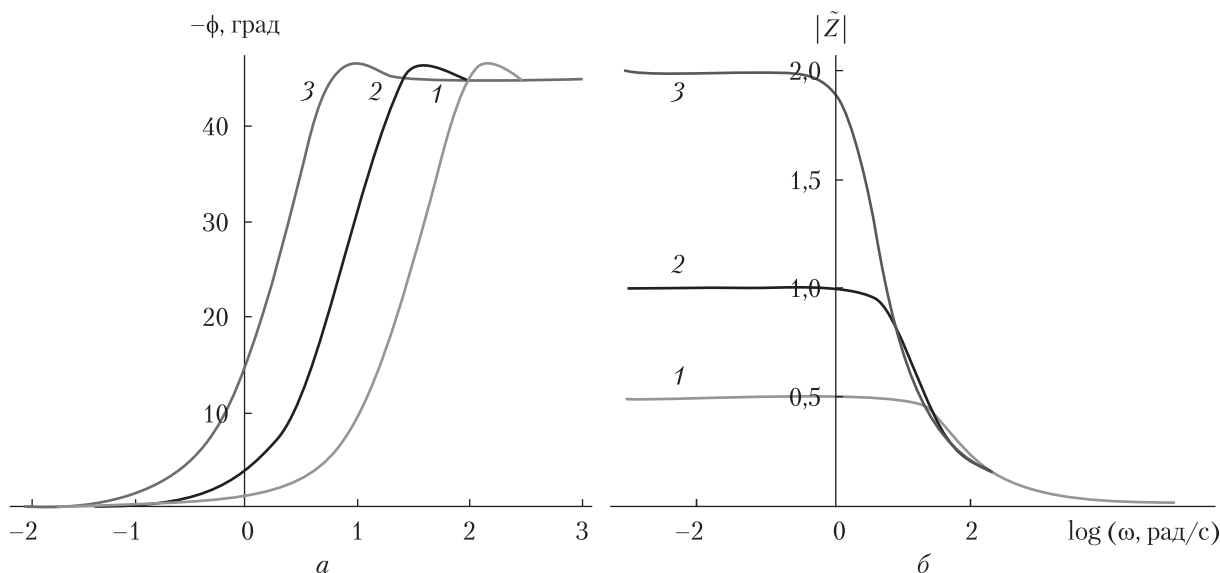


Рис. 2. Залежність фазового кута ϕ , град (а) та модуля нормованого дифузійного імпедансу $|\tilde{Z}|$ (б) від $\log(\omega, \text{рад/с})$ для різних значень d , см: 1 – $5 \cdot 10^{-4}$; 2 – 10^{-3} ; 3 – $2 \cdot 10^{-3}$

На рис. 2 показано діаграми Боде системи, що моделюється. За заданих граничних умов фазовий кут зростає зі збільшенням частоти від нуля до максимального значення ($\lambda = d / d_f \approx 2,78$, $\phi = 46,6^\circ$), потім зменшується і набуває постійного значення ($\phi = 45^\circ$), як і у випадку класичного імпедансу Варбурга. Зсув максимуму для різних значень d залежно від частоти показано на рис. 2, а. На рис. 2, б наведено залежність модуля нормованого дифузійного імпедансу Варбурга $|\tilde{Z}|$ від $\log \omega$. Модуль нормованого дифузійного імпедансу Варбурга прямує до нуля, якщо $\omega > 10^4$ рад/с.

Одним із доказів того, що в області частот, більших за $1 \cdot 10^4$ рад/с, дифузійний імпеданс дорівнює нулю, є результати досліджень з електрохімічного полірування на змінному струмі [13].

Таким чином, у приелектродному шарі електрохімічної системи, де на плоскій поверхні відбувається лише одна оборотна електродна реакція $M^{n+} + ne^- \rightleftharpoons M^0$, швидкість якої контролюється дифузією, під дією змінного електричного струму формується осцилюючий дифузійний шар завтовшки $d_f = \sqrt{D/\omega}$ (D – коефіцієнт дифузії, $\omega = 2\pi f$ – кутова частота). Якщо ефективна товщина цього шару d_f набагато більша за товщину дифузійного шару Нернста d ($d_f \gg d$), то в такій системі встановлюється квазістаціонарний дифузійний режим і масоперенос встигає реагувати на зміни умов поляризації електродної поверхні. Іони металу, що утворюються під час анодного періоду, можуть досягати границі стаціонарного дифузійного шару Нернста та переходити в об'єм електроліту.

При певній частоті $d / d_f = 1$. У цій точці товщина осцилюючого дифузійного шару дорівнює товщині дифузійного шару Нернста, а частота збігається з характеристичною частотою системи

$$\omega_d = \frac{D}{d^2}.$$

Якщо $\omega \rightarrow \infty$, дифузійний імпеданс переходить у класичний імпеданс Варбурга.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Drossbach P., Schulz J. Elektrochemische untersuchungen an kohleelektroden –I. Die Überspannung des Wasserstoffs. *Electrochim. Acta*. 1964. **9**. P. 1391–1404. doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(64\)85018-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(64)85018-0)
2. Franceschetti D.R., Macdonald J.R., Buck R.P. Interpretation of finite-length-Warburg-type impedances in supported and unsupported electrochemical cells with kinetically reversible electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1991. **138**, № 5. P. 1368–1371 doi: <https://doi.org/10.1149/1.2085788>
3. Jacobsen T., West K. Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochim. Acta*. 1995. **40**. P. 255–262. doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)E0192-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0192-3)
4. Bisquert J., Compte A. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *J. Electroanal. Chem.* 2001. **499**. P. 112–120. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00497-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00497-6)
5. Gabano J. D., Poinot T., Huard B. Bounded diffusion impedance characterization of battery electrodes using fractional modeling. *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.* 2017. **47**. P. 164–177. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2016.11.016>
6. Bisquert J., Garcia-Belmonte G., Fabregat-Santiago F., Bueno P.R. Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion. *J. Electroanal. Chem.* 1999. **475**. P. 152–163. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00346-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00346-0)
7. Lelidis I., Macdonald J.R., Barbero G. Poisson–Nernst–Planck model with Chang-Jaffe, diffusion, and ohmic boundary conditions. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. **49**. 025503. 11 pp. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/2/025503>

8. Nielsen J., Hjelm J. Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM: YSZ cathodes. *Electrochim. Acta.* 2014. **115**. P. 31–45. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.053>
9. Schönleber M., Uhlmann C., Braun P., Weber A., Ivers-Tiffée E. A consistent derivation of the impedance of a lithium-ion battery electrode and its dependence on the state-of-charge. *Electrochim. Acta.* 2017. **243**. P. 250–259. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.009>
10. Jacobsen T., Hendriksen P.V., Koch S. Diffusion and convection impedance in solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta.* 2008. **53**. P. 7500–7508. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.019>
11. Феттер К. Электрoхимическая кинетика. Москва: Химия, 1967. 856 с.
12. Takemori Y., Kambara T., Senda M., Tachi I. Alternating current chronopotentiometry – reversible electrode process. *J. Phys. Chem.* 1957. **61**. P. 968–969. doi: <https://doi.org/10.1021/j150553a029>
13. Городыський А.В., Юденкова І.Н., Іщенко Н.А. Влияние частот переменного тока на электрoхимическое полирование углеродистой стали. *Укр. хим. журн.* 1982. **48**. С. 1105–1107.

Надійшло до редакції 21.09.2017

REFERENCES

1. Drossbach, P. & Schulz, J. (1964). Elektrochemische untersuchungen an kohleelektroden –I. Die Überspannung des Wasserstoffs. *Electrochim. Acta.*, 9, pp. 1391-1404. doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(64\)85018-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(64)85018-0)
2. Franceschetti, D. R., Macdonald, J. R. & Buck, R. P. (1991). Interpretation of finite-length-Warburg-type impedances in supported and unsupported electrochemical cells with kinetically reversible electrodes. *J. Electrochem.Soc.*, 138, No. 5, pp. 1368-1371. doi: <https://doi.org/10.1149/1.2085788>
3. Jacobsen, T. & West, K. (1995). Diffusion impedance in planar, cylindrical and spherical symmetry. *Electrochim. Acta.*, 40, No. 2, pp. 255-262. doi: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)E0192-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)E0192-3)
4. Bisquert, J. & Compte, A. (2001). Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion. *J. Electroanal. Chem.*, 499, pp. 112-120. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00497-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00497-6)
5. Gabano, J. D., Poinot, T. & Huard, B. (2017). Bounded diffusion impedance characterization of battery electrodes using fractional modeling. *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul.*, 47, pp. 164-177. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2016.11.016>
6. Bisquert, J., Garcia-Belmonte, G., Fabregat-Santiago, F. & Bueno, P. R. (1999). Theoretical models for ac impedance of finite diffusion layers exhibiting low frequency dispersion. *J. Electroanal. Chem.*, 475, pp. 152-163. doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(99\)00346-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(99)00346-0)
7. Lelidis, I., Macdonald, J. R. & Barbero, G. (2016). Poisson–Nernst–Planck model with Chang-Jaffe, diffusion, and ohmic boundary conditions. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 49, 025503. doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/2/025503>
8. Nielsen, J. & Hjelm, J. (2014). Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM: YSZ cathodes. *Electrochim. Acta.*, 115, pp. 31-45. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.053>
9. Schönleber, M., Uhlmann, C., Braun, P., Weber, A. & Ivers-Tiffée, E. (2017). A consistent derivation of the impedance of a lithium-ion battery electrode and its dependency on the state-of-charge. *Electrochim. Acta.*, 243, pp. 250-259. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.009>
10. Jacobsen, T., Hendriksen, P.V., Koch, S. (2008). Diffusion and convection impedance in solid oxide fuel cells. *Electrochim. Acta.*, 53, pp. 7500-7508. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.019>
11. Vetter, K.J. (1961). *Elektrochemische Kinetik*. Berlin: Springer.
12. Takemori, Y., Kambara, T., Senda, M. & Tachi, I. (1957). Alternating current chronopotentiometry – reversible electrode process. *J. Phys. Chem.*, 61, pp. 968-969. doi: <https://doi.org/10.1021/j150553a029>
13. Gorodyskii, A. V., Yudenkova, I. N. & Ischenko, N. A. (1982). Influence of alternative current frequencies on electrochemical polishing of carbon steel. *Ukr. khim. zhur.*, 48, pp. 1105-1107 (in Russian).

Received 21.09.2017

В.В. Потоцька¹, О.І. Гічан², І.М. Скриптуни¹, А.А. Омельчук¹

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

² Інститут хімії поверхності ім. А.А. Чуйко НАН України, Київ
E-mail: gichan@meta.ua

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПРИЭЛЕКТРОДНОГО СЛОЯ НА ДИФФУЗИОННЫЙ ИМПЕДАНС

Показано, что с увеличением толщины диффузионного слоя Нернста импеданс приэлектродного слоя возрастает. Приведена количественная оценка фазового угла диффузионного импеданса в зависимости от частоты при разных значениях толщины диффузионного слоя. Установлено, что диффузия обуславливает запаздывание по фазе относительно тока изменения поверхностной концентрации электроактивных частиц.

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, осциллирующий диффузионный слой, диффузионный слой Нернста, массоперенос, фазовый угол, диффузионный импеданс.

V.V. Pototskaya¹, O.I. Gichan², I.N. Skryptun¹, A.A. Omel'chuk¹

¹ Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

² Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: gichan@meta.ua

INFLUENCE OF A NEAR-ELECTRODE LAYER THICKNESS ON THE DIFFUSION IMPEDANCE

It is shown that the impedance of a near-electrode layer increases with the thickness of the Nernst diffusion layer. A qualitative estimation of the phase angle of the diffusion impedance depending on the frequency at different diffusion layer thicknesses is obtained. It is shown that the diffusion is a reason for a delay in the phase of changes in the surface concentration of species with respect to the current.

Keywords: impedance spectroscopy, oscillatory diffusion layer, Nernst diffusion layer, mass transfer, phase angle, diffusion impedance.