

铁离子(II/III)/Nafion膜体系的阻抗分析

叶建辉

(厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要 对 Fe(II/III)离子在 Nafion 膜中的电荷传输以及在溶液扩散层中的传质过程进行了理论上的分析, 利用小幅度阶跃电位作为激励信号的阻抗测量法测定了该体系的阻抗并求出了 Fe(II/III)离子在膜中的扩散系数和标准速度常数。同时讨论了电极电位和支持电解质浓度对体系阻抗的影响。实验的结果与理论推导的结果相一致。

关键词 Nafion 膜 铁离子 电荷传输 扩散 阻抗测量

研究聚合物膜中的电荷传输是聚合物膜修饰电极研究领域中的一个重要课题^[1]。阶跃电位时间电流法常用于研究离子在膜中的运动规律, 但大幅度的阶跃电位对某些体系可能产生聚合物膜结构的变化^[2]以及离子在膜中较显著的迁移作用^[3]。目前, 应用阻抗法研究 Nafion 膜涂层电极的报导较少^[4,5]。Rubinstein 等人^[6]报导了联吡啶钌络合物离子嵌入 Nafion 膜电极的交流阻抗谱并对其进行了数值模拟, 然而他们所引用的是由 Ho^[7]等人假定电极反应发生在膜/溶液界面时推导出的阻抗表达式, 这与离子交换聚合物(Nafion)膜电极的电荷传递反应发生在电极/膜界面的事实不相符。本文作者曾对该体系的实轴阻抗进行了理论推导并分析了实验结果^[8]。

本文根据铁离子/Nafion膜电极的实际体系, 从理论上推导了该体系的法拉第阻抗, 并应用小幅度阶跃电位为激励信号的阻抗测量法^[9], 测定了铁离子在 Nafion 膜中扩散系数和电极表面上的标准速度常数, 讨论了电极电位和支持电解质对体系阻抗的影响。

1 实验部分

Nafion 膜从 0.05(质量分数)EW1100 Nafion 异丙醇溶液 (Du Pont 公司) 制备。方法是将用异丙醇稀释的 0.025 Nafion 溶液均匀地复盖在研究电极表面并让其自然挥发, 然后于 60°C 烘箱中干燥一小时。这样制备的 Nafion 膜厚度为 1.2 μm。

所用的药品均为分析纯。溶液均用三次蒸馏水配制。电解池采用三电极体系, 研究电极为铂电极 (0.28 cm²), 辅助电极为大面积铂片, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 文中的电位均指相对于 SCE。研究电极分别经 7 μm, 3 μm 和 1 μm 抛光粉抛光成镜面, 置于丙酮中用超声波洗净。所用的仪器为带 IEEE488 接口的记忆存储暂态记录仪 (Analog Data Acquisition

1991-02-27 收到初稿, 1991-08-18 收到修改稿。

Memory, Mcene Maurer, Switzland), 暂态记录仪通过 IEEE488 接口与 PDP11 微机系统相联接。Fortran 语言编写的软件用于数据采集, Laplace 变换和 Fourier 变换, 并用 KERMIT 软件传送至中型 VAX/VMX 计算机上运算和作图。所有的暂态实验均可在此系统上进行。

2 结果与讨论

2.1 体系法拉第阻抗的理论推导

$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}/\text{Nafion}$ 膜电极的实际体系示意图和等效电路图如图 1 所示。假定 Nafion 的磺酸根离子均匀地分布在膜中, 并可被阳离子中和, 而溶液中的阴离子不进入膜中^[10]。 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 离子在膜中的传质主要靠扩散作用, 迁移和自然对流作用可略^[10,11]。从阶跃电位法测量的 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 离子在 Nafion 膜中的扩散系数约为 $10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 而在水溶液中的约为 $10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 离子在 Nafion 膜中的电荷传输以离子扩散为主^[12], 故把膜中的厚度折算至溶液中的 Nernst 扩散层厚度中并以 δ 表示。电极电位控制在 $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ 电对的标准电位 ($E = 0.433 \text{V}$) 处, 则解扩散方程的边界条件为

$$c_0(\delta, t) = c_0^* \quad c_R(\delta, t) = c_R^* \quad (1)$$

$$D_O \frac{c_O(x, t)}{x} \Big|_{x=0} = -D_R \frac{c_R(x, t)}{x} \Big|_{x=0} = -\frac{i(t)}{nF} \quad (2)$$

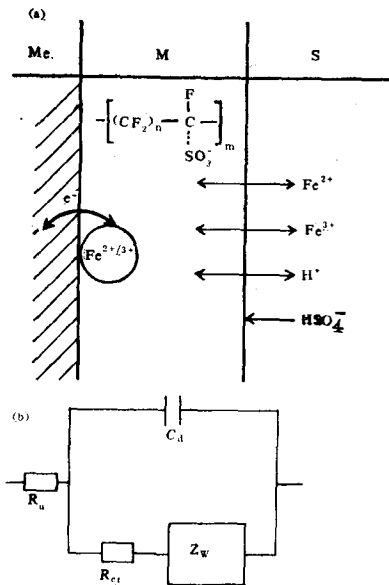


图 1 (a) $\text{Fe}(\text{I}/\text{II})/\text{Nafion}$ 膜电极体系示意图, (b) 相应于 (a) 的等效电路图

Fig.1 (a) Representation of the electrode (Me) coated with the Nafion (M) in contact with the electrolyte (S). (b) The proposed equivalent circuit of (a) R_u is uncompensated resistance, C_d double layer capacitance, R_{ct} charge transfer resistance, Z_w Warburg impedance (membrane + solution)

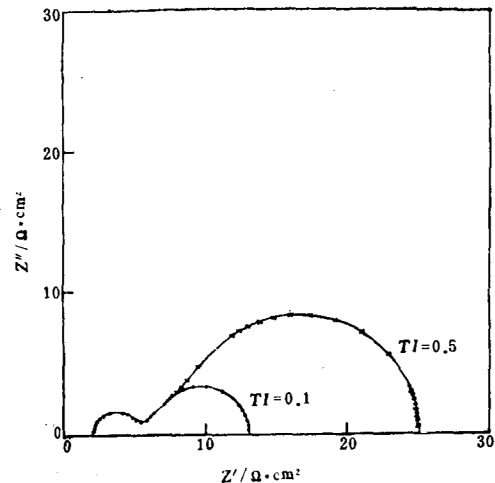


图 2 等效电路的虚轴阻抗 Nyquist 图
Fig.2 Imaginary axis impedance Nyquist plot for the equivalent circuit with $R_u = 2.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $C_d = 20.0 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, $R_{ct} = 3.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $\rho_l = 10.0 \Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{\frac{1}{2}}$

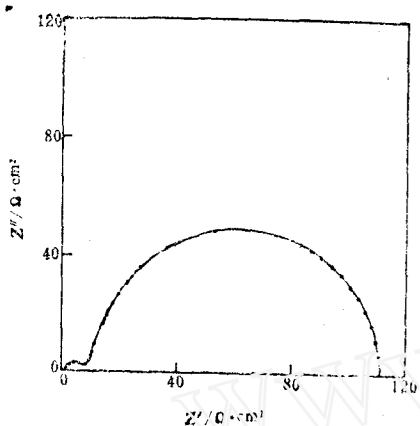


图3 Nafion膜电极在含 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的虚轴阻抗 Nyquist 图

Fig.3 Imaginary axis impedance Nyquist plot of Nafion coated electrode in $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solution containing $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. $E = 0.433 \text{ V}$

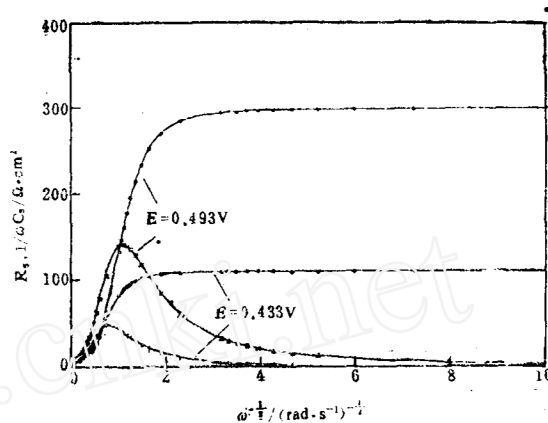


图4 电极电位对 Nafion 膜电极的 Randles 图的影响
Fig.4 Effects of electrode potentials on Randles' plot of Nafion coated electrode. (a) Imaginary axis impedance, (b) real axis impedance. The electrolyte is the same as in Fig. 3. Electrode potentials as indicated in the Figure

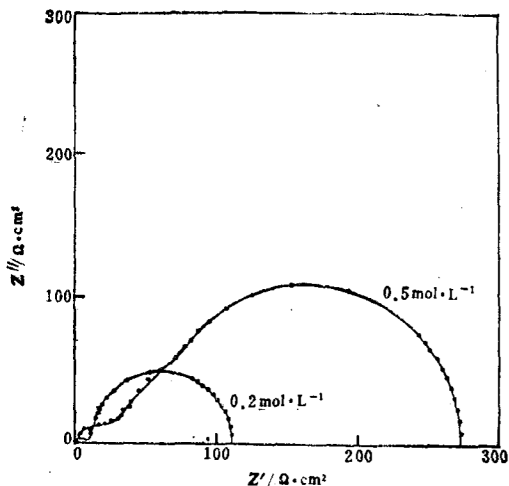


图5 Nafion膜电极的虚轴阻抗 Nyquist 图
电解质溶液为含 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的 H_2SO_4 溶液
Fig.5 Imaginary impedance Nyquist plot of Nafion coated electrode in H_2SO_4 solution containing $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. The concentrations of H_2SO_4 , as indicated in the figure, $E = 0.433 \text{ V}$

初始条件为

$$c_{\text{O}}(x, 0) = c_{\text{O}}^* \quad c_{\text{R}}(x, 0) = c_{\text{R}}^* \quad (3)$$

式中 $c_{\text{O}}^*, c_{\text{R}}^*$ 分别为 $\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ 离子的本体浓度。

应用 Laplace 变换和初始条件求解扩散方程则得浓度项分布 $\bar{c}_{\text{O}}(x, s)$ 和 $\bar{c}_{\text{R}}(x, s)$

$$\bar{c}_O(x, s) = \frac{\bar{c}_O^*}{s} + \bar{A}_O(s) \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_O}} x\right) + \bar{B}_O(s) \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_O}} x\right) \quad (4a)$$

$$\bar{c}_R(x, s) = \frac{\bar{c}_R^*}{s} + \bar{A}_R(s) \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_R}} x\right) + \bar{B}_R(s) \exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x\right) \quad (4b)$$

式中 s 为复数, $s = \sigma + j\omega$, D_O 和 D_R 分别为 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 的扩散系数, $\bar{A}_O(s)$, $\bar{B}_O(s)$, $\bar{A}_R(s)$, $\bar{B}_R(s)$ 为待定系数。

由式(1)、(2)和(4)则得浓度项分布

$$\bar{c}_O(x, s) = \frac{c_O^*}{s} + \frac{i(s)}{nF\sqrt{D_O}s} \frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_O}} x\right) - \exp\left(-2\sqrt{\frac{s}{D_O}} \delta\right) \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_O}} x\right)}{1 + \exp\left(-2\sqrt{\frac{s}{D_O}} \delta\right)} \quad (5a)$$

$$\bar{c}_R(x, s) = \frac{c_R^*}{s} - \frac{i(s)}{nF\sqrt{D_R}s} \frac{\exp\left(-\sqrt{\frac{s}{D_R}} x\right) - \exp\left(-2\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta\right) \exp\left(\sqrt{\frac{s}{D_R}} x\right)}{1 + \exp\left(-2\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta\right)} \quad (5b)$$

由于使用的阶跃电位很小 ($< 5 \text{ mV}$), 故 $i-\eta$ 方程可线性化为

$$\bar{\eta}(s) = \frac{RT}{nF} \left[\frac{\bar{c}_O(0, s)}{c_O^*} - \frac{\bar{c}_R(0, s)}{c_R^*} + \frac{i(s)}{i_0} \right] \quad (6)$$

结合式(5)和(6)可得复数平面上的法拉第阻抗为

$$Z_F(s) = \frac{\bar{\eta}(s)}{i(s)} = R_{ct} + \frac{RT}{n^2 F^2} \left[\frac{1}{\sqrt{D_O} c_O^*} \tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D_O}} \delta\right) + \frac{1}{\sqrt{D_R} c_R^*} \tanh\left(\sqrt{\frac{s}{D_R}} \delta\right) \right] \frac{1}{s} \quad (7)$$

上述式中 n, F, R, T 为通常所代表的意义, R_{ct} 为电荷传递电阻, \tanh 为正切抛物线函数。

在虚轴 ($s = j\omega$) 上进行 Laplace 变换所得的阻抗称虚轴阻抗 $Z_F(j\omega)$,

$$Z_F(j\omega) = R_{ct} + \frac{RT}{n^2 F^2} \left\{ \frac{1}{\sqrt{D_O} c_O^*} \frac{\sinh(2U_O) + \sin(2U_O)}{\cosh(2U_O) + \cos(2U_O)} + \frac{1}{\sqrt{D_R} c_R^*} \frac{\sinh(2U_R) + \sin(2U_R)}{\cosh(2U_R) + \cos(2U_R)} \right. \\ \left. - \left[\frac{1}{\sqrt{D_O} c_O^*} \frac{\sinh(2U_O) - \sin(2U_O)}{\cosh(2U_O) + \cos(2U_O)} + \frac{1}{\sqrt{D_R} c_R^*} \frac{\sinh(2U_R) - \sin(2U_R)}{\cosh(2U_R) + \cos(2U_R)} \right] \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \right\} \quad (8)$$

式中 $U_O = \sqrt{\frac{\omega}{2D_O}} \delta$, $U_R = \sqrt{\frac{\omega}{2D_R}} \delta$. \sinh 和 \cosh 分别为正弦和余弦抛物线函数。

当频率较高时, 膜中的扩散层远比 δ 小, 即 $\delta \gg \sqrt{\frac{D}{2\omega}}$ (设 $D = D_O = D_R$), 体系法拉第虚轴阻抗为

$$Z_F(j\omega) = R_{ct} + \frac{RT}{n^2 F^2} \left\{ \left[\frac{1}{\sqrt{D_O} c_O^*} + \frac{1}{\sqrt{D_R} c_R^*} \right] - j \left[\frac{1}{\sqrt{D_O} c_O^*} + \frac{1}{\sqrt{D_R} c_R^*} \right] \right\} \frac{1}{\sqrt{2\omega}} \quad (9)$$

式(9)与正弦波电位为激励信号推导出的交流阻抗表达式完全一致, 而当频率较低时, 即 $\delta \ll \sqrt{\frac{D}{2\omega}}$, 体系法拉第虚轴阻抗为

$$Z_F(j\omega) = R_{ct} + \frac{RT\delta}{n^2F^2} \left[\frac{1}{D_0c_0^*} + \frac{1}{D_Rc_R^*} \right] - j \frac{RT}{n^2F^2} \left[\frac{1}{D_0c_0^*} + \frac{1}{D_Rc_R^*} \right] \frac{\omega\delta^3}{3} \quad (10)$$

当 $\omega \rightarrow 0$ 时,法拉第阻抗 $Z_F(j\omega)_{\omega \rightarrow 0}$ 称为膜电极的极化电阻,它正比于扩散层的厚度 δ 。图2显示了 δ 对阻抗谱图的影响, $\rho_I = \frac{RT}{n^2F^2} \left[\frac{1}{\sqrt{D_0c_0^*}} + \frac{1}{\sqrt{D_Rc_R^*}} \right] \frac{1}{\sqrt{2}}$, $TI = \sqrt{\frac{1}{2D_0}}\delta = \sqrt{\frac{1}{2D_R}}\delta$ 。低频半圆弧直径正比于 δ 。

2.2 Fe(II/III)/Nafion膜体系的阻抗谱图分析

2.2.1 扩散系数 D 和标准速率常数 $k^{\circ'}$ 的估算:图3显示了电极电位为 $E = 0.433\text{ V}$ 时的Fe(II/III)/Nafion膜体系的虚轴阻抗谱图。谱图可分为动力学控制的高频小半圆弧区,膜中扩散控制的45度Warburg阻抗区和溶液中传质控制的低频大半圆弧区,这与理论上推导的方程式所预计的结果相一致(图2)。从高频小圆弧区可求出电极双层电容 $C_d (= 45\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$ 和电荷传递反应电阻 $R_{ct} (= 4.8\ \Omega\cdot\text{cm}^2)$,由 R_{ct} 可得标准速率常数($k^{\circ'} = nF(c_0^*)^{(1-\alpha)}(c_R^*)^\alpha i_0$)。从阶跃电位时间电流实验中已知 Fe^{2+} , Fe^{3+} 离子在Nafion膜中的浓度均为 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ [3]。假定电荷传递系数为 $\alpha = 0.5$,从Warburg阻抗区所得的Randles图的两条直线截距之差和斜率求出标准速率常数 $k^{\circ'} = 1.1 \times 10^{-3}\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和扩散系数 $D = 2.9 \times 10^{-7}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2.2.2 电极电位的影响:图4显示了电极电位对阻抗谱图的作用。低频区域的半圆弧也是电极电位的函数,它表征了膜/溶液界面溶液相一侧中Nernst层厚度的大小。电极电位偏离 $E^{\circ'}$ 越大,则低频大圆弧的直径(即低频恒定值)越大,它的增大使得45度的Warburg阻抗变得不显著。考虑整个频率区域阻抗谱图的Randles图可以发现一个有趣的现象。虚轴阻抗的虚部经过一个极大值后趋于零,这意味着离子从膜中向膜外转移的有界现象,即所谓的薄层效应,它与时间电流法测量的结果相一致[1]。虚轴阻抗的实部在低频时为一恒定值,即膜电极的极化电阻 $Z_F(j\omega)_{\omega \rightarrow 0}$,它表征了溶液相中扩散层的厚度,实验结果与理论推导的结果一致(式10)。

2.2.3 支持电解质浓度的影响:支持电解质浓度的改变将使膜中 Fe^{2+} , Fe^{3+} 离子浓度分布发生变化,因而体系阻抗将会改变。图5显示了Nafion膜电极在含 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Fe}^{2+}$, Fe^{3+} 的两种浓度支持电解质浓度中的阻抗谱图。膜电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的两个半圆弧比在 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的要大。高频半圆弧大表明在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中膜中含较少 Fe^{2+} , Fe^{3+} 离子而导致交换电流密度的降低,而在 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中阻抗谱图低频半圆弧比在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中小的原因在于膜中较多的铁离子补偿了由于电极表面电化学反应所消耗的铁离子,因而溶液中的扩散层变薄,这种浓度效应与电极电位的相似。

参 考 文 献

- 1 Murray R W, Chemically Modified Electrodes in Electroanalytic Chemistry, edited by Bard, Allen J., Vol.12, New York, Marcel Dekker, 1984, 191
- 2 Doblhofer K, Braun H, Lange R. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 206: 93
- 3 Ye J H, Doblhofer K. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1988, 92: 1271
- 4 Armstrong R D, Lindholm B, Sharp M. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 200: 69

- 5 Lindholm B, Sharp M, Armstrong R D. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 235, 169
- 6 Rubinsrein I, Rishpon J, Gottesfeld S. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133, 729
- 7 Ho C, Raistrick I D, Huggins R A. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, 127, 343
- 8 Ye J H, Doblhofer K. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 272, 29
- 9 Ye J H, Doblhofer K. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 261, 11
- 10 叶建辉. 全国首届青年化学学者学术交流会, 厦门. 1990, 11. 物—31
- 11 Bard Allen J, Faulkner L R. *Electrochemical, Methods*, New York, John Willey and Sons, 1980
- 12 叶建辉, 田昭武. 第五届全国电化学会议, 济南. 1989, 10, 3B04

IMPEDANCE ANALYSIS OF Fe(II/III) IONS/NAFION FILM COATED ELECTRODE SYSTEM

Ye Jianhui

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

ABSTRACT

The charge transport of Fe(II/III) ions within the Nafion film and in solutions has theoretically been derived. The diffusion coefficients and standard rate constants of Fe(II/III) ions in the film were evaluated to be $2.9 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ and $1.1 \times 10^{-3} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$, respectively, by analyzing the system impedance based on the small amplitude potential step. Obtained value of $k^{\circ'}$ is less than an order of magnitude to uncoated electrodes, which is correlated with large diffusion rate of Fe(II/III) ions within the Nafion film. Effects of electrode potentials and concentrations of supporting electrolytes on the system impedances have been discussed. Results are reasonably agreed with theoretical derivations.

Keywords: Nafion film, Iron ions, Charge transport, Diffusion, Impedance measurement