

2021-10-28

Recommended Citation

Lei Cheng, Pu-Xuan Yan, You-Jun Fan, Hua-Hong Zou, Hong-Liang. Mathematical Expression and Quantitative Analysis of Impedance Spectrum on the Interface of Glassy Carbon Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(5): 518-528.

Spectrum on the Interface of Glassy Carbon Electrode

DOI: Glassy carbon electrode (GCE) is a common basic electrode for various electrochemical sensors, and the detection properties are determined by its interfacial characteristics. In this paper, we established an equivalent circuit including electrolyte resistance (R_{el}), charge-transport resistance (R_{ct}), diffusion impedance (R_{d} , C_{d}), electrochemical (oxidation/reduction) reaction impedance (R_{R} , C_{R}), surface adsorption impedance (R_{ads} , C_{ads}), double-layer capacitance (C_{DL}), and derived the mathematical expression for the equivalent circuit. The R_{el} and C_{DL} are contributed by inactive ions in electrolyte to produce non-faradaic impedance, while the R_{ct} and R_{R} are contributed by the active ions of redox reaction in electrolyte to produce faradaic impedance. The R_{ct} directly corresponds to the electrode potential (E) of the reaction, which represents the difficulty of electrode reaction. When the potential E is the only state variable in impedance spectrum of electrode reaction, that is, there is only one time constant in the impedance spectrum, the R_{ct} can represent the whole Faraday impedance of the system. However, when the electrode reaction is also affected by other variables such as diffusion, surface film or surface adsorption ion coverage, the Faraday impedance of the system also includes the impedance produced by the diffusion impedance and the changes of the surface film (R_{R} , C_{R}) and the coverage of the surface absorbed ions caused by electrochemical reaction (R_{ads} , C_{ads}). The impedance spectrum of the electrode system in different states were simulated by changing the five parameters of the mathematical expression. The contribution of different factors to the impedance spectrum of GCE was revealed. Finally, the impedance spectra of bare/modified GCE in potassium ferricyanide solution were analyzed by the mathematical model. The fitting results are in good agreement with the experimental data. Based on the parameters obtained by fitting, the changes of the electrode surface characteristic before and after modifications were quantitatively compared and analyzed. The charge transport resistance increases from 5827.8 Ω to 25104.3 Ω , and the diffusion conductance of Fe^{3+}/Fe^{2+} ions on the electrode surface also increases by an order of magnitude. However, there is no significant difference with the double-layer capacitance and the frequency dispersion coefficient. The surface of the modified electrode remains electrically neutral. The aggregation state and oxidation-reduction mechanism of Fe^{3+}/Fe^{2+} on the electrode surface are the same as those on the bare GCE surface.

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss5/10>

This Protocol is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

[Protocol]

DOI: 10.13208/j.electrochem.200821

Http://electrochem.xmu.edu.cn

玻碳电极界面的阻抗谱数学表达及定量分析

程 蕾*, 闫普选, 樊友军, 邹华红, 梁 宏

(广西师范大学化学与药学院, 省部共建药用资源化学与药物分子工程国家重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 玻碳电极(GCE)是各类电化学传感器常用的基础电极,其界面特征直接影响检测性能。本文详细考察了电极体系的电化学反应,针对 GCE 传感界面,探讨了一个等效电路中电解质电阻、电荷输运电阻、扩散阻抗、电化学反应(氧化/还原)反应阻抗、表面吸附阻抗和双电层电容等电学元件的物理意义,并给出了对应的数学模型。通过改变模型中 5 个参数值,模拟了不同状态下的阻抗谱,分析了电极系统各参数对 GCE 阻抗谱的贡献规律。最后,采用该数学模型对裸 GCE 和修饰 GCE 在铁氰化钾溶液中的阻抗谱进行分析,拟合结果与实验数据吻合度高;基于拟合获得参数,定量对比分析了修饰前后电极表面的特征变化。

关键词: 玻碳电极;阻抗谱;等效电路;界面特征;介电弛豫

1 引言

电化学传感器以各类修饰电极为传感界面,通过界面与待测物质结合或反应产生电化学反应,实现定性、定量分析,是痕量分析检测领域的热点,在生物大分子分析领域显示出巨大的应用潜力^[1]。玻碳电极(GCE)具有宽广的电势窗口、良好的化学和机械稳定性^[2],而且基于内部结构缺陷,易于在表面引入特殊官能团从而影响电极的表面扩散、脱附等行为,可为传感界面电化学反应提供理想的微环境。近年来,研究者采用大量不同组成、形貌的纳米材料对 GCE 进行修饰,有效提升电极界面的催化性和电化学反应的转化率,成功构建了各类酶传感器、基因传感器、细胞传感器、免疫传感器等生物电化学传感器^[3]。常见的纳米材料有导电聚合物、纳米碳材料、纳米金属粒子以及各类复合纳米材料等^[4],不同材料修饰 GCE 产生的检测效果不同。例如,对多巴胺等儿茶酚胺类物质的电化学反应分析,过氧化聚吡咯/铜纳米粒子^[5](LOD = 0.00018 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、碳纳米管^[6](LOD = 0.015 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、石

墨烯^[7](LOD = 1.5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、金纳米粒子^[8](LOD = 34.97 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、氧化镁纳米粒子^[9](LOD = 0.2 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、纳米氢氧化镍/碳纳米管/全氟磺酸复合材料^[10](LOD = 0.003 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、氧化铜/碳纳米管复合材料^[11](LOD = 0.04 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、ZIF-8/石墨烯复合材料^[12](LOD = 0.035 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)等修饰 GCE 后,都可不同程度的提升多巴胺检测过程的灵敏度,降低检测限,扩大检测范围,减少干扰。不同材料修饰 GCE 后表现出不同的传感性能,但是这些差异产生的机制仍不够明晰,对电极界面表面吸附、双电层电容、电荷输运、氧化还原反应、离子扩散状态等微观特征的研究缺乏有效、可靠的分析工具。

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)常用于研究电极与电解质之间的界面现象^[13,14]。其中,等效电路法是分析 EIS 的常用方法。通常将电极体系看作一个等效电路,通过测定交流阻抗谱(不同频率扰动信号下体系阻抗的实部、虚部、模值和相位角),模拟等效电路中各有

引用格式: Cheng L, Yan P X, Fan Y J, Zou H H, Liang H. Mathematical expression and quantitative analysis of impedance spectrum on the interface of glassy carbon electrode. *J. Electrochem.*, 2021, 27(5): 518-528.

效元件的数值并解析这些元件的电化学含义,从而实现电极表面特性及体系电化学反应的分析。

构建合适的等效电路,解析各元件的实际意义,对于准确分析拟合曲线意义重大^[15]。基于 Nyquist图的半圆弧和低频区域斜线特征,研究者通常会选择 Randles 等效电路进行模拟。Randles 电路由电解质电阻、双电层电容、电荷传输电阻以及 Warburg 阻抗组成,在 GCE 表面动力学过程以及质量传递过程的分析方面取得广泛应用^[6],但改性电极表面结构复杂,Randles 电路的 4 个电学元件常不能准确描述电极实际反应的过程,模拟误差较大。在实际电极体系中,固体电极表面双电层的阻抗行为与等效电容有偏离,存在弥散效应,而且电极反应产生的法拉第阻抗受到电极电位、电极表面状态(电极表面氧化膜厚度、电极表面吸附粒子覆盖度)和反应粒子活度等状态变量影响,只用电荷传输电阻以及 Warburg 阻抗无法准确描述电极过程的法拉第阻抗^[17]。近期研究人员构建了各种改良等效电路,可对电极体系的实测阻抗谱进行精确拟合,包括用恒相位角元件(CPE)替代双电层电容^[18,19]或 Warburg 阻抗^[20],以及用代表不同物理意义的电荷传输电阻和双电层电容的串、并联复合元件,构建各种复杂的等效电路^[21]。尽管改良等效电路可以模拟分析一些电极体系的反应过程,但是电极反应的动力学模型与等效电路之间不是唯一对应关系,一个电极体系可以使用多个等效电路进行模拟,而且复杂等效电路中一些有效元件的物理意义并不明确。数学模型法可以解决等效电路法的缺陷,数学模型中的各个参数具有明确的物理意义,一个数学模型可涵盖多个等效电路,确定阻抗谱对应的数学模型比确定一个等效电路要容易的多,而且一个 ESI 谱只与一个数学模型中的一组参数值唯一对应,可从 ESI 测量中得到准确、有用的电极过程动力学信息。同时,数学模型法在实际处理中操作简单,一旦确定了数学模型,便可从阻抗平面中的圆弧或直线上选取相应的数据点进行处理,求得参数的初始值后再求取参数的最佳估算值。

综上所述,根据电极系统与电极过程的特点,结合阻抗基本条件及一些动力学规律,建立有明确物理意义的数学模型,对 EIS 技术分析 GCE 界面特征有较大的理论和实际操作意义。本文在

Heiduschkat P 提出的经典电路模型^[22]的基础上,详细考察了包括电解质电阻、双电层电容、电荷传输电阻、扩散阻抗(Warburg 阻抗)、电化学反应(氧化/还原)反应阻抗、表面吸附阻抗等有效元件在等效电路中的作用,解析了各元件的物理意义和数学表达,详细推导出了对应的数学模型。结合阻抗实部和虚部与频率关系曲线,通过数学模型中的 5 个参数值描述了等效电路中电荷传输电阻、Warburg 阻抗、双电层电容、氧化还原电阻等因素对体系总阻抗的影响规律。通过裸 GCE 在铁氰化钾溶液中的阻抗行为进行验证,该数学模型能非常准确的描述玻碳电极的阻抗响应。在此基础上进一步分析了离子液体改性石墨烯与 ZIF-8 复合材料(IL-GRO/ZIF-8)修饰的 GCE 在铁氰化钾溶液中的电化学反应,定量对比分析了 IL-GRO/ZIF-8 复合材料修饰电极前后传感界面电化学反应的变化,深入研究了修饰电极的性能并验证了该数学模型的可靠性。

2 实验

2.1 试剂与仪器

醋酸锌、二甲基咪唑(美国 Sigma-Aldrich 公司); H_2SO_4 、 NaNO_3 、胍、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸([Bmim][BF₄])、乙醇、铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、氯化钾(国药集团化学试剂有限公司)。所有试剂均未经进一步处理直接使用。实验用水为二次去离子水。阻抗谱在 PARSTAT 4000A 电化学工作站(美国普林斯顿应用研究)进行测试。

2.2 复合材料修饰玻碳电极的制备方法

离子液体改性石墨烯与 ZIF-8 的复合材料(IL-GRO/ZIF-8)修饰玻碳电极(GCE)的制备方法参见本课题组发表的论文^[22]。首先,将 0.134 g 醋酸锌; $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 5.3333 g 二甲基咪唑分别溶解到 15 mL 和 25 mL 去离子水中。然后将 56 μL IL-RGO 悬浮液加入到上述醋酸锌水溶液中,搅拌 3 分钟。随后再加入二甲基咪唑水溶液,搅拌 5 分钟。上述反应混合溶液放置 48 小时后,离心 10 分钟($5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)并用去离子水洗涤 3 次,得到的产物在 60 °C 下真空干燥 48 小时,得到 IL-GRO/ZIF-8。

2.3 实验计算方法

以玻碳电极为基础的的电化学传感器体系可以用等效电路来描述,常用的等效电路主要考虑电解质电阻、双电层电容、电荷传输电阻以及扩散

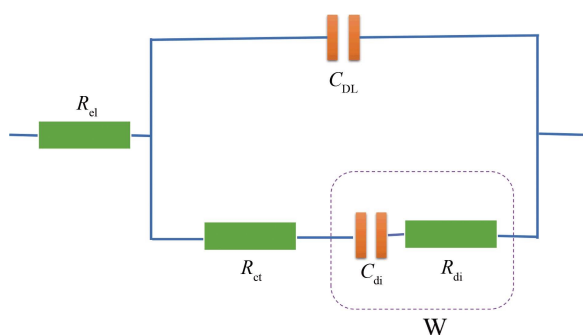


图 1 Randles 电路, R_{el} -电解质电阻, R_{ct} -电荷运输电阻, W -扩散阻抗, C_{DL} -体系的双层电容。(网络版彩图)

Figure 1 Randles equivalent circuit. R_{el} -Electrolyte resistance, R_{ct} -Charge transport resistance, W -Diffusion impedance, C_{DL} -Double layer capacity. (color on line)

阻抗等电学元件,经典的 Randles 等效电路如图 1 所示。

玻碳电极体系的阻抗行为受多种贡献机制影响,本文参照 Heiduschka P 课题组的研究工作^[22],考虑了电解质电阻、电荷运输电阻、离子扩散、电化学反应(氧化/还原)反应、表面吸附和双电层电容等 6 个因素,对应的等效电路如图 2 所示。相比较于经典的 Randles 电路,图 2 等效电路增加了电化学反应引起的电极表面氧化膜(R_r, C_r)和表面吸附离子覆盖度变化(R_{ads}, C_{ads})所产生的阻抗响应。

R_{el} 和 C_{DL} 由电解质中不发生氧化还原反应的非活性离子贡献,产生非法拉第阻抗。 R_{ct} 和 R_R 由电解质中发生氧化还原反应的活性离子贡献,产生法拉第阻抗,其中 R_{ct} 直接对应于反应的电极电位(E),代表了电极反应的难易程度,任何电极反应都是有阻力的。当电极反应阻抗谱中,电位 E 是唯一的状态变量时,即阻抗谱上只有一个时间常数时, R_{ct} 可以代表体系的整个法拉第阻抗。但是当电极反应还受扩散、表面膜或者表面吸附离子的覆盖度等其它变量影响,体系的法拉第阻抗还包括扩散阻抗和电化学反应引起的电极表面膜(R_r, C_r)和表面吸附离子的覆盖度变化产生的阻抗(R_{ads}, C_{ads})。在实际应用过程中,吸附作用通常比较小,而且体系中需要抑制出现吸附现象(在 $C-V$ 曲线中很好确定),因此本体系的阻抗计算暂不考虑吸附的影响。

在图 2 等效电路中 6 个电学元件和相关数学公式的基础上^[22],详细描述数学模型的推导过程和各参数物理意义。通过电路阻抗的计算方法可计

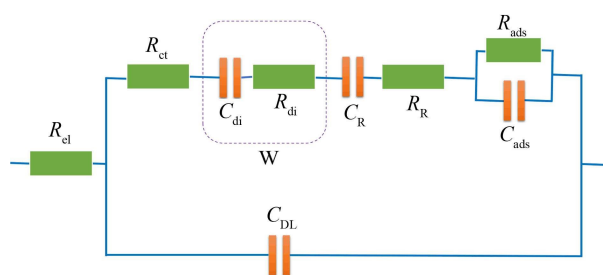


图 2 玻碳电极体系等效电路^[22]。 R_{el} -电解质电阻(电解液中不发生化学反应的非活性离子在电场作用下迁移产生的电阻), R_{ct} -电荷运输电阻, W -扩散阻抗(C_{di} 和 R_{di} 分别为扩散电容和扩散电阻), C_R 和 R_R 分别为电化学反应(氧化/还原)引起的电容和电阻(体系处于电荷转移控制或者电极修饰比较复杂条件下,电极表面成膜引起的电容和电阻), C_{ads} 和 R_{ads} 为表面吸附或者其他表面过程相关的电容和电阻, C_{DL} 为体系的双电层电容。(网络版彩图)

Figure 2 The equivalent circuit of GCE. R_{el} -Electrolyte resistance, R_{ct} -Charge transport resistance, W -Diffusion impedance (C_{di} : Diffusion capacitance, R_{di} : Diffusion resistance), C_R, R_R -Capacitance and resistance caused by electrochemical reaction (oxidation/reduction), C_{ads}, R_{ads} -Capacitance and resistance associated with surface adsorption or other surface processes, C_{DL} -Double layer capacity. (color on line)

算电路的电阻和电容。等效电路的上半部分(暂不考虑吸附作用)用法拉第值 R_f 和 C_f 来表示:

$$R_f = R_{ct} + R_{di} + R_R \quad (1)$$

$$1/\omega C_f = 1/\omega C_{di} + 1/\omega C_R \quad (2)$$

其中, ω 是角频率(测试频率 f 与角频率 ω 的关系是 $\omega = 2\pi f$), 等效电路上半部分的法拉第阻抗为:

$$Z_f = R_f + 1/j\omega C_f \quad (3)$$

其中, $j = (-1)^{1/2}$, 因此等效电路总的阻抗(包含等效电路的下半部分-双电层电容):

$$Z_t = R_{el} + Z_f/(1+j\omega Z_f C_{DL}) \quad (4)$$

公式(3)带入公式(4),化简分出实部和虚部,得:

$$Z_t = R_{el} + \frac{\omega C_f^2 R_f - j(C_f + C_{DL} + \omega^2 C_{DL}^2 C_f R_f^2)}{\omega[(C_{DL} + C_f)^2 + \omega^2 C_{DL}^2 C_f^2 R_f^2]} \quad (5)$$

在可逆体系中, Warburg 阻抗是半无限扩散阻抗。这个阻抗的实部与虚部数据完全一致,在阻抗复平面图上表现一条倾斜角为 45° 的直线,因此 $R_{di} = 1/\omega C_{di}$ 。当溶液中仅存在一个氧化还原电对(redox couple)时,扩散阻抗的表达式^[23]为:

$$R_{di} = 4RT \cosh^2(\xi/2) / [n^2 F^2 A c (2\omega D)^{1/2}] = 1/\omega C_{di} \quad (6)$$

其中, R 为气体常数, T 为开式温度, n 为转移电子

数, F 为法拉第常数, A 为电极面积, c 为溶液浓度, D 为扩散系数。

方程(6)中的电势

$$\xi = nF(E_{dc} - E^{1/2})/RT \quad (7)$$

其中, E_{dc} 为电极电势, $E^{1/2}$ 为标准电势, 该值可以通过 $C-V$ 曲线获得。

因此, 这个可逆体系总的阻抗(相当于是体系的低频阻抗):

$$Z_t = R_{ct} + R_{di} + 1/j\omega C_{di} \quad (8)$$

在准可逆体系中, 电荷传输电阻 R_{ct} 与电荷传输的非均匀速度常数 (heterogeneous velocity constant of charge transfer) k_{sh} 和对称因子 α 有关:

$$R_{ct} = 4RT \cosh(\xi/2) / [n^2 F^2 \lambda A c D^{1/2} F(t)] \quad (9)$$

其中,

$$\lambda = k_{sh} (e^{(\alpha-1)\xi} + e^{\alpha\xi}) / D^{1/2} \quad (10)$$

$$F(t) = 1 + [(1-\alpha)e^{-\xi} - \alpha] e^{\lambda 2t} \operatorname{erfc}(\lambda t^{1/2}) \quad (11)$$

考虑到 Warburg 阻抗与频率的关系, 这里用 Warburg 系数 σ 表示, 根据方程(6), 可以表示为:

$$R_{di} = 1/\omega C_{di} = \sigma/\omega^{1/2} \quad (12)$$

对比方程(6)和(9)得到 R_{di} 和 R_{ct} 的关系, 结合方程(12), 对于准可逆体系

$$\sigma = R_{ct} \lambda / 2^{1/2} = \frac{4RT \cosh^2(\xi/2)}{n^2 F^2 A c (2D)^{1/2} F(t)} \quad (13)$$

因此, 对于一个准可逆体系, 在受扩散控制情况下, 到达电极表面的反应物都能快速反应完全, 因此 C_R 和 R_R 可以忽略, 根据公式(4), 其总的阻抗为:

$$Z_t = R_{ct} + (R_{ct} + R_{di}) / [1 + j\omega(R_{ct} + R_{di})C_{DL}] \quad (14)$$

将(12)带入(14)

$$Z_t = R_{ct} + (R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2}) / [1 + j\omega(R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2})C_{DL}] \quad (15)$$

将实部与虚部分开, 得到

$$Z_t = R_{ct} + \frac{R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2} - j[\omega C_{DL}(R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2}) + \sigma\omega^{1/2}(1 + \sigma C_{DL}\omega^{1/2})]}{(1 + \sigma C_{DL}\omega^{1/2})^2 + \omega^2 C_{DL}^2 (R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2})^2} \quad (16)$$

对于实际测得的阻抗谱, 采用方程(16)进行拟合, 可以获得 R_{ct} , R_{di} , σ , C_{DL} 等 4 个参数, 从方程(13)中可以看出 $\sigma = R_{ct} \lambda / 2^{1/2}$, 由此可得到体系 λ 的值。

值得一提的是, 对于固态电极, 复阻抗上的半

圆常常是扁平的, 圆心在 x 轴以下, 这种现象与频率弥散相关(氧化/还原产生的离子、电子等具有不同的时间常数), 频率弥散可以用恒相位元件(constant phase element) Z_{CPE} 来表示^[24]

$$Z_{CPE} = 1/A_0(j\omega)^\varphi \quad (17)$$

A_0 是个常数。图 3 给出了不同 φ 的阻抗谱, φ 可以用来表示体系的频率弥散。由图 3 可知:

$$\varphi = 1 - 2\theta/\pi \quad (18)$$

回到方程(4), 考虑电荷转移频率弥散的影响, 总的阻抗可以表示为:

$$Z_t = R_{ct} + Z_f / [1 + Z_f C_{DL}(j\omega)^\varphi] \quad (19)$$

$$Z_t = R_{ct} + (a_1 - ja_2)/b \quad (20)$$

$$\text{令 } h = \varphi\pi/2,$$

$$a_1 = \omega^2 C_f^2 R_f + C_{DL} \cos(h) \omega^\varphi (\omega^2 C_f^2 R_f^2 + 1) \quad (21)$$

$$a_2 = \omega C_f + C_{DL} \sin(h) \omega^\varphi (\omega^2 C_f^2 R_f^2 + 1) \quad (22)$$

$$b = 2C_{DL} C_f \omega^\varphi [\sin(h) + \omega C_f R_f \cos(h)] + C_{DL}^2 (\omega^2)^\varphi (\omega^2 C_f^2 R_f^2 + 1) + \omega^2 C_f^2 \quad (23)$$

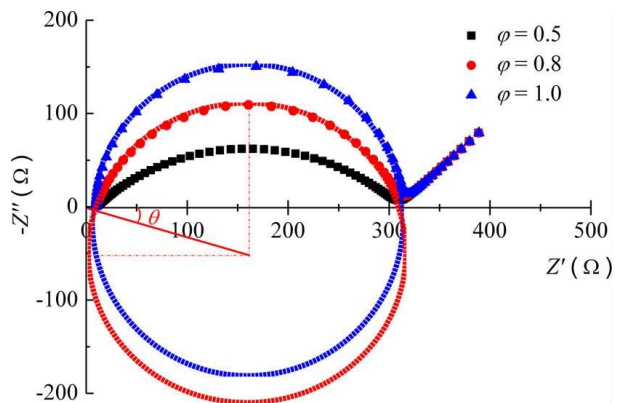


图 3 从一个简单的准可逆反应计算复阻抗图, 可以看到准可逆的电荷转移反应与频率弥散因子密切相关。参数为 $R_{di} = 10 \Omega$, $R_{ct} = 300 \Omega$, $\sigma = 20 \Omega \cdot s^{-1/2}$, $C_{DL} = 1 \times 10^{-5} F$, $\varphi = 0.5, 0.8, 1.0$ 。 $\varphi = 1.0$ 属于标准的德拜弛豫, 圆心落在 x 轴上, 随着 φ 的减小, 圆心落在了 x 轴以下, 圆心和原点之间的连线与 x 轴的夹角 θ 与 φ 如方程(18)所示。(网络彩图版)

Figure 3 Calculated complex plane diagram for a simple quasireversible charge transfer reaction influenced by frequency dispersion using the following parameters: $R_{di} = 10 \Omega$, $R_{ct} = 300 \Omega$, $\sigma = 20 \Omega \cdot s^{-1/2}$, $C_{DL} = 1 \times 10^{-5} F$ and $\varphi = 0.5, 0.8, 1.0$. $\varphi = 1.0$ belongs to the standard Debye relaxation and the center of the circle falls on the x -axis. With the decrease of φ , the center of the circle falls below the x -axis. The relationship of angle θ and φ is given in the equation (18). (color on line)

方程(20)包含 5 个参数: R_{cl}, R_f, C_f, C_{DL} 和 φ , 通过对实测复阻抗的拟合可以得到如上 5 个参数, 但是 R_f 包含了 R_{ct}, R_{di} 和 R_R, C_f 包含了 C_{DL} 和 C_R , 仍然需要进一步计算才能区分各自的贡献。

因此, 我们基于公式(16), 使用 Warburg 系数 σ 来表示, 表达式如下:

$$a_1 = R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2} + C_{DL} (R_{ct}^2 + 2R_{ct}\sigma/\omega^{1/2} + 2\sigma^2/\omega) \omega^\varphi \cos(h) \quad (24)$$

$$a_2 = \sigma/\omega^{1/2} + C_{DL} (R_{ct}^2 + 2R_{ct}\sigma/\omega^{1/2} + 2\sigma^2/\omega) \omega^\varphi \sin(h) \quad (25)$$

$$b = 2C_{DL}/\sigma/\omega^{1/2} \sin(h)\omega^\varphi + 2C_{DL} (R_{ct} + \sigma/\omega^{1/2}) \omega^\varphi \cos(h) + C_{DL}^2 (R_{ct}^2 + 2R_{ct}\sigma/\omega^{1/2} + 2\sigma^2/\omega) (\omega^2)^\varphi + 1 \quad (26)$$

使用式(20)、(24)-(26)拟合, 可获得 $R_{cl}, R_{ct}, \sigma, C_{DL}$ 和 φ 共 5 个参数, 其中 $h = \varphi\pi/2$, 从而进一步阐明电极修饰与对电化学体系的影响机制。

3 分析与讨论

3.1 等效电路的阻抗谱分析

设置参数, 令 $R_{cl} = 10 \Omega, R_{ct} = 300 \Omega, \sigma = 20 \Omega \cdot s^{-1/2}, C_{DL} = 1 \times 10^{-5} F, \varphi = 0.8$, 代入到方程(20)、(24)-(26)计算阻抗的实部(a_1/b)和虚部(a_2/b)与频率的关系, 如图 4 所示。

阻抗的实部(Z')和虚部(Z'')与频率的关系可以分为三部分: (1) 低频段 ($< 1 \text{ Hz}$), 阻抗的实部和虚部随频率的减低均呈现增加的趋势, 而且增加的幅度基本一致, 这个可以从插入图的低频阻抗看得出, 复阻抗平面的 Z' 和 Z'' 呈现直线, 因此该部分主要来源于 Warburg 阻抗贡献。对于一个电化学传感器体系, Warburg 阻抗主要与离子扩散有关(质量传输控制), 因此低频下阻抗的实部和虚部与频率的 $-1/2$ 幂成正比, 而且在复阻抗上呈现一条夹角为 45° 的斜线。(2) 中频段 ($1 \text{ Hz} \sim 1 \text{ MHz}$), 阻抗实部在 $\sim 1400 \text{ Hz}$ 显示一个急剧的下降, 对应着阻抗虚部出现一个明显的弛豫峰, 这主要是电化学反应(氧化/还原)引起的弛豫行为(电荷转移控制)。对于大多数电极电化学反应, 均存在一个弛豫时间($\tau_0 = 1/f_0$)。长于这个时间(f_0 以下频段), 电极氧化还原来得及进行, 在弛豫时间附近电极氧化还原反应处于临界点, 阻抗实部开始下降(电导增加), 阻抗虚部出现峰值 [$Z'' = 1/(\omega C)$], 表明电极氧化还原产生的电子聚集先减小, 在弛豫时间附近显示较小的电容。短于弛豫时间(f_0 以上频段),

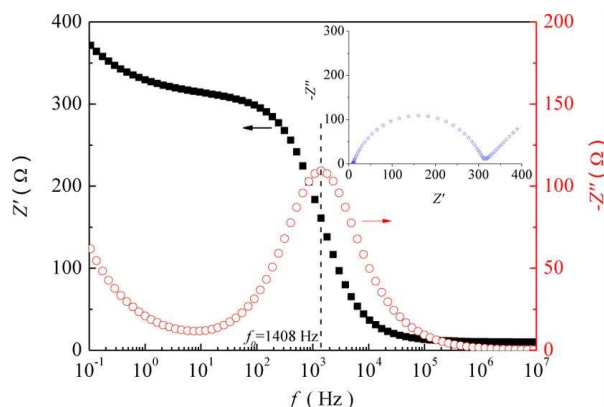


图 4 玻碳电极的阻抗实部和虚部与频率的关系, 插入图为复阻抗平面图。(网络彩图版)

Figure 4 Frequency dependence of the real and imaginary parts of impedance for the glassy carbon electrode. The insertion diagram is the complex impedance plan diagram.(color on line)

电极的氧化还原反应来不及进行, 因此阻抗的实部和虚部均呈现下降的趋势, 呈现电容特征。(3) 高频段 ($> 1 \text{ MHz}$), 阻抗的实部和虚部几乎不受频率的影响, 均呈现直线。此时离子扩散和电极氧化还原均来不及完成, 体系的阻抗主要与电解质电阻 R_{cl} 有关。

3.2 各参数对体系阻抗谱的影响

电荷输运电阻 R_{ct} 是电极体系中重要的法拉第阻抗贡献因素。任何电极反应都有阻力, R_{ct} 代表了电极反应的难易程度, 物理意义主要对应于实际电极反应的电极电位。在电极反应阻抗谱中, 当电位是唯一的状态变量时, 即阻抗谱上只有一个时间常数时, R_{ct} 可以代表体系的整个法拉第阻抗。电荷输运电阻 R_{ct} 是电化学传感器最重要的参数之一, 在做电极改性的时候, 通常希望降低过电位, 获得较小的 R_{ct} 。图 5 给出了不同 R_{ct} 的阻抗实部和虚部与频率的关系, 以及相应的复阻抗图。

如图 5(A)所示, 低频阻抗谱的实部与 R_{ct} 密切相关, 随着 R_{ct} 的增加, 低频阻抗实部急剧增加, 但是在弛豫频率以上, R_{ct} 对阻抗的实部几乎没有影响。另外, 值得注意的是, 弛豫频率与 R_{ct} 有关, 随着 R_{ct} 的增加, 弛豫频率往低频移动, 电极反应需要更长的时间。图 5(B)给出了不同 R_{ct} 的复阻抗图, R_{ct} 与复阻抗谱在 x 轴的截距密切相关。事实上, 复阻抗半圆在 x 轴的截距约等于 $R_{cl} + R_{ct}$, 通常电解质电阻比较小(复阻抗半圆在原点附近与 x 轴

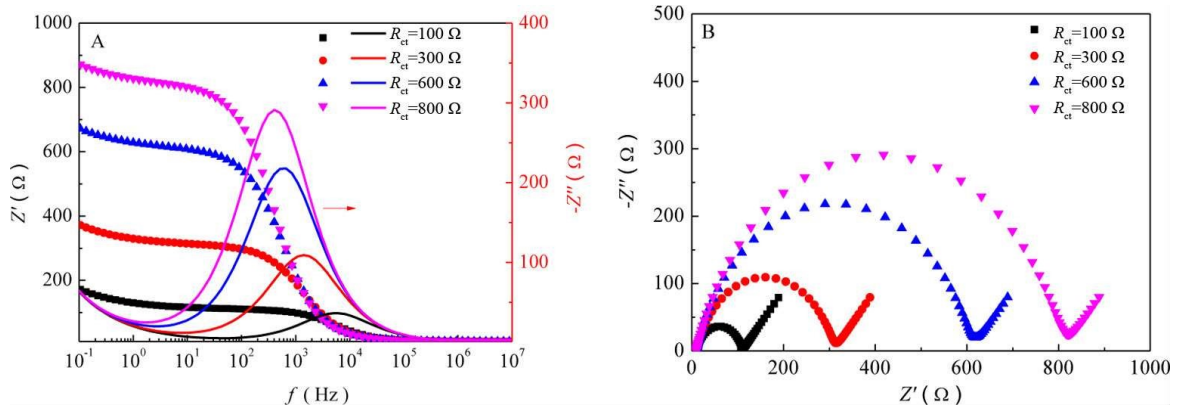


图 5 (A)不同 R_{ct} 的阻抗实部和虚部与频率的关系;(B)不同 R_{ct} 的复阻抗图(网络版彩图)

Figure 5 (A) Frequency dependence of the real and imaginary parts of impedance with different values of R_{ct} ; (B) The complex impedance plane diagram with different values of R_{ct} (color on line)

的截距),通过复阻抗图可以获得 R_{ct} 的大小。 R_{ct} 对 Warburg 阻抗几乎没有影响,这在图 5(A)中很难看出来。

Warburg 阻抗是一种由于扩散而引起的阻抗,出现在低频端,扩散尾与实轴成 45° 角,属于平面无限扩散过程。这个阻抗的实部与虚部数据完全一致,故在阻抗复平面图上表现一条倾斜角为 45° 的直线。在实际的电化学传感器中,通过质量传输来控制体系的化学反应^[25],反映离子的扩散行为,其驱动力来源于浓差极化。图 6 给出了不同 Warburg 系数 σ 的阻抗实部和虚部与频率的关系,以及相应的复阻抗图。图 6(A)显示低频阻抗实部和虚部均与 Warburg 系数 σ 密切相关,但是这种影响在弛豫频率之前已经消失,这与 R_{ct} 的影响明显

不同。随着 Warburg 系数 σ 的增加,低频阻抗的实部和虚部均呈现增加的趋势,但是这个增量随着频率的增加很快消失。图 6(B)给出了 Warburg 系数 σ 的复阻抗图,从图中看不到明显的区别,表明用复阻抗图并不能反映体系 Warburg 系数 σ 的变化情况。

电化学传感器的双电层电容主要源自电解液中的非活性离子,这些带电离子处于电极表面,无化学反应发生,仅改变电荷分布。电极电势、修饰物的电势和表面状态、荷电粒子浓度、pH 值等对双电层电容有着重要的影响。图 7 给出了不同双电层电容 C_{DL} 的阻抗实部和虚部与频率的关系和复阻抗图。从图 7(A)可以看出,双电层电容 C_{DL} 对高频阻抗和低频阻抗没有任何影响,但是对弛豫

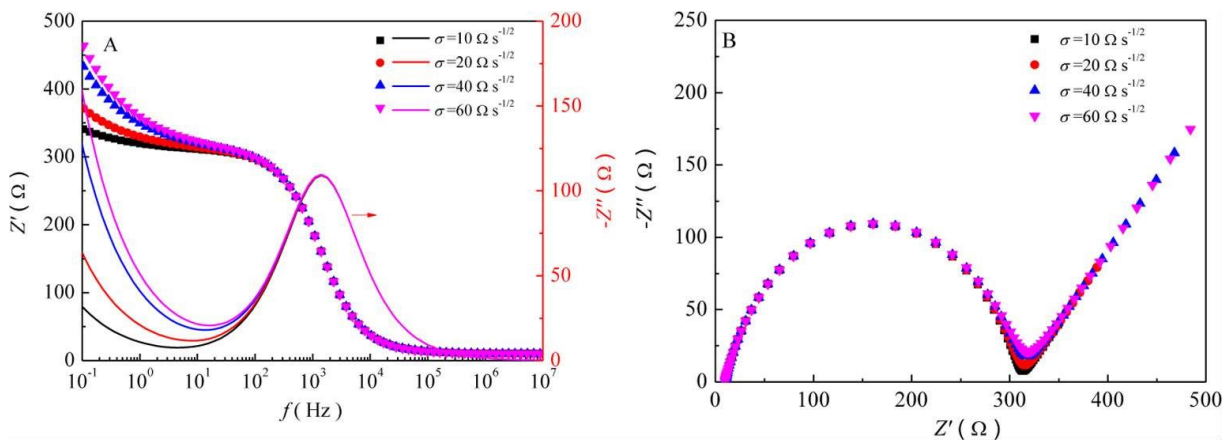


图 6 (A)不同 Warburg 系数 σ 的阻抗实部和虚部与频率的关系;(B)不同 Warburg 系数 σ 的复阻抗图(网络版彩图)

Figure 6 (A) Frequency dependence of the real and imaginary parts of impedance with different values of Warburg coefficient σ . (B) The complex impedance plane diagram with different values of Warburg coefficient σ (color on line)

频率有着重要的影响,随着电容的增加,弛豫频率从高频移向低频,可以预示着电容的厚度变大或表面电荷增加。但是其复阻抗图,如图 7(B),并没有明显的变化,在半圆弧和 Warburg 阻抗斜线的交界处出现一些变化,随着 C_{DL} 的增加,这个交接变得平滑。基于图(7)可以看出,用复阻抗图并不能很好的描述双电层电容的变化。

若电极反应的法拉第阻抗同时受电极表面氧化膜等其它电极表面变量影响,也就是带电活性粒子传输表现为非均匀速度,存在不同的弛豫过程。即电极体系中的反应物的传输、产物的传输、电极反应均存在不同的时间常数。这里我们通过频率弥散系数 φ 来描述这一过程。 φ 主要对复阻

抗图的扁平度有影响, φ 越接近于 1,越接近越半圆,代表这个反应发生在同一个时间,反之,由于电极表面状态、修饰物的差异,发生的氧化还原反应不一致。图 8 给出了频率弥散系数 φ 的阻抗实部和虚部与频率的关系和复阻抗图。可以看出频率弥散系数 φ 对低频阻抗的实部和虚部均没有任何影响,对高频阻抗的影响取决于频率弥散系数 φ 的大小,其越小,对高频阻抗影响越大。从图 8(A)可以看出,随着 φ 的减小,弛豫频率急剧向高频移动,而且弛豫峰逐渐变宽,反映出电极表面的不均匀性(氧化还原反应不出现在同一个频率)。不仅如此, φ 的进一步减小,还会影响到高频阻抗,使其随频率下降非常缓慢。图 8(B)给出了不同频率弥

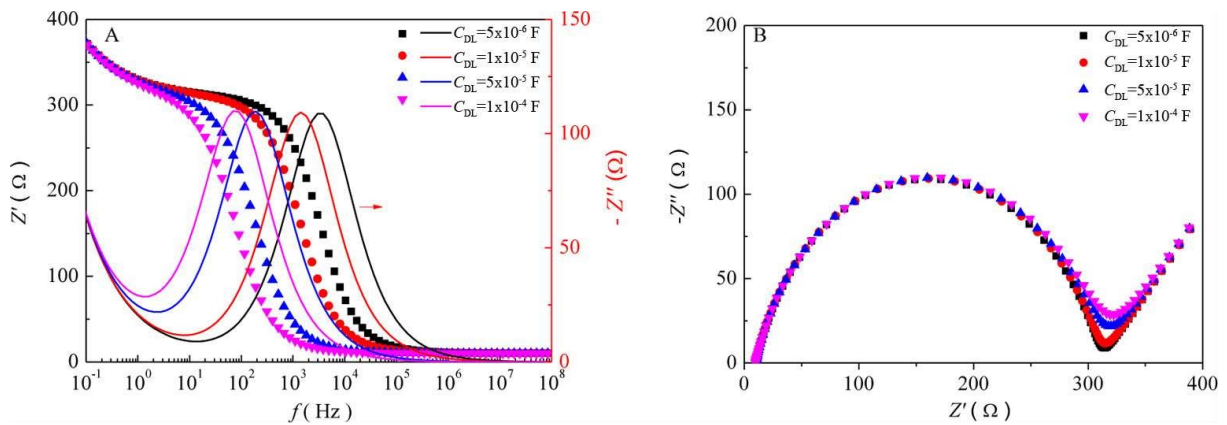


图 7 (A)不同双电层电容 C_{DL} 的阻抗实部和虚部与频率的关系;(B)不同双电层电容 C_{DL} 的复阻抗图(网络版彩图)

Figure 7 (A) Frequency dependence of the real and imaginary parts of impedance with different values of C_{DL} . (B) The complex impedance plane diagram with different values of C_{DL} . (color on line)

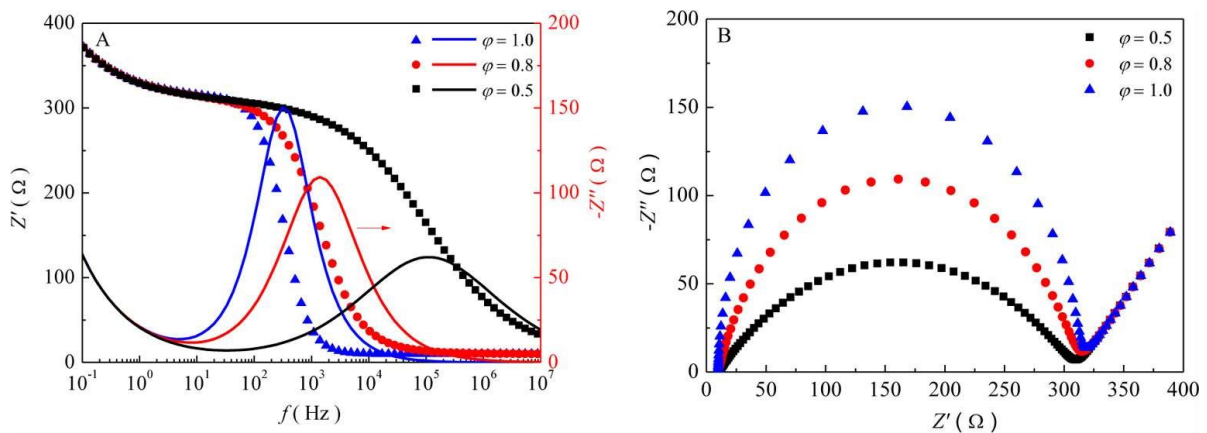


图 8 (A)不同频率弥散系数 φ 的阻抗实部和虚部与频率的关系;(B)不同频率弥散系数 φ 的复阻抗图(网络版彩图)

Figure 8 (A) Frequency dependence of the real and imaginary parts of impedance with different values of φ ; (B) The complex impedance plane diagram with different values of φ (color on line)

散系数 φ 的复阻抗图,可以看出其对低频斜线和阻抗谱与 x 轴的截距没有任何影响,但是与复阻抗半圆弧的扁平程度直接相关。因此,频率弥散系数 φ 的变化能很好地在阻抗与频率关系图和复阻抗平面图上得到体现。

3.3 修饰电极的阻抗谱模拟

为了验证该模型在实际实验中的效果,本文测试了裸 GCE 和 IL-ROG/ZIF-8 修饰 GCE 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl} + 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中的阻抗谱,如图 9 所示。图 9(A)给出了阻抗的实部和虚部与频率的关系,裸 GCE 和 IL-ROG/ZIF-8 修饰 GCE 显示了相似的阻抗行为,尤其是 1 kHz 以上频率范围,二者几乎重合,此部分主要由电解质电阻贡献。但是在低频区域,阻抗的实部和虚部均呈现较大的差异。我们使用公式(20)、(24)-(26),采用最小二乘法对阻抗实部、虚部与频率的关系进行了拟合^[26],获得的拟合曲线与实测值几乎重合(如图 9(A)所示)。在复阻抗平面上,拟合曲线与实测曲线也表现出很好的重合,表明该数学模型能够极好的描述真实的实验情景,拟合结果如表 1 所示。

对比发现,IL-ROG/ZIF-8 修饰 GCE 体系的电解质阻抗 R_{el} 几乎不变,与实际情况相符,而且对应于图 9(A)中,GCE 修饰前后体系阻抗实部和虚部曲线在高频段几乎重合。GCE 体系的电荷输运电阻 R_{ct} 在修饰以后由 5827.8Ω 增加到 25104.3Ω ,对应于图 9(B),GCE 修饰后体系阻抗低频阻抗实部急剧增加,弛豫频率向低频移动,而且复阻抗半圆在 x 轴的截距也变大,表明 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的电化学反应在 IL-ROG/ZIF-8 修饰 GCE 中变得困难,这主要与 ZIF-8 的结构和修饰物的界面结构有关。同时,Warburg 系数 σ 也增加了 1 个数量级以上,对应于图 9,GCE 修饰后体系阻抗低频阻抗虚部急剧增加,表明 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 在 IL-ROG/ZIF-8 修饰 GCE 附近更容易扩散,这主要得益于 ZIF-8 和 IL-ROG 大的比表面积,使氧化还原更加快速的进行,同时 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 在电极表面附近容易迁移(不容易形成浓差极化),Warburg 系数 σ 的增加有利于降低过电位。修饰前后 GCE 的双电层电容 C_{DL} 和 φ 没有明显的差异,表明 IL-ROG/ZIF-8 修饰 GCE,不会影响反应过程中电极表面状态变化,电极表面没有

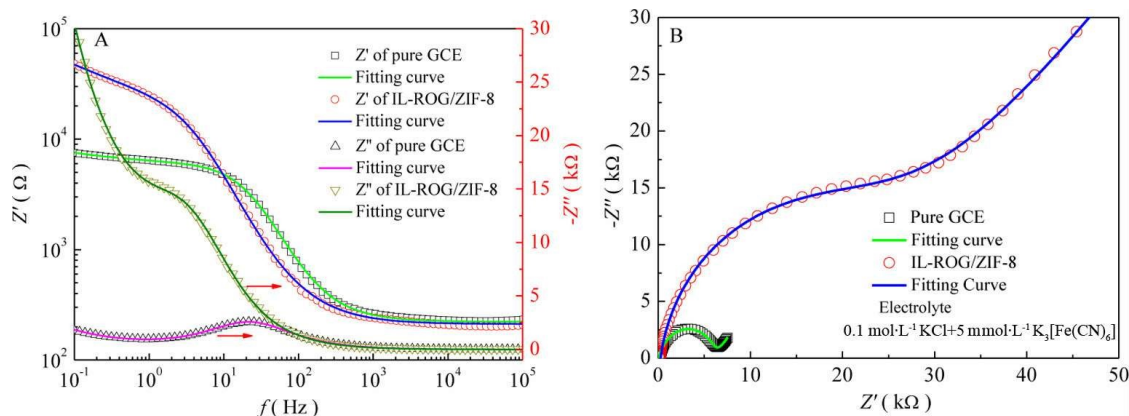


图 9 裸 GCE 和 IL-ROG/ZIF-8 修饰 GCE 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl} + 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中的阻抗实部和虚部与频率的关系(A)以及对应的复阻抗平面图(B)。图中数据点为实验数据,实线为数学模型公式(16)拟合的结果。(网络彩图版)

Figure 9 (A) Frequency dependence of the real and imaginary parts of impedance for bare GCE and IL-ROG/ZIF-8 modified GCE in solution containing $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl} + 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. (B) The complex impedance plane. The symbols are the experimental data, while the solid lines are fitted by the Eq. (16). (color on line)

表 1 拟合参数列表

Table 1 Fitting parameters in Figure 9

Parameter	R_{el}	R_{ct}	σ	C_{DL}	φ
Bare GCE	221.1Ω	5827.8Ω	$492.3 \Omega\cdot\text{s}^{-1/2}$	$1.0\times 10^{-5} \text{ F}$	0.90
Modified GCE	213.3Ω	25104.3Ω	$8273.2 \Omega\cdot\text{s}^{-1/2}$	$1.1\times 10^{-5} \text{ F}$	0.90

形成氧化膜, 不会改变 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 在电极表面的聚集状态。另一方面, φ 没有发生变化, 表明体系的氧化/还原相关的时间常数没有发生变化, 尽管 IL-ROG/ZIF-8 增加了电极的表面积, 但是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 在修饰电极上的氧化还原反应的弛豫时间分布不变。

值得一提的是, 用图 1 所示的 Randles 等效电路也可以对这两个样品的阻抗谱进行拟合, 但是拟合曲线与实测曲线存在较大差异, 如图 10 所示, 即便使用 CPE 元件代替电容元件 C_{DL} 也无法获得与实验值完全重合的拟合结果。因此, 相比较图 1 的 Randles 等效电路, 图 2 提出的模型在描述玻碳电极的阻抗谱方面具有很大的优势, 不仅给出了 R_{ct} 、 R_{et} 、 σ 、 C_{DL} 的确切值(在 Randles 等效电路中用 CPE 代替 C_{DL} 则无法获得其准确电容值), 还给出体系中界面氧化还原反应的弛豫时间分布情况(基于 φ 值)。

4 结 论

对于玻碳电极电化学传感器体系, 基于先前的经典电路模型, 构建了一个包含电解质电阻、电荷传输电阻、扩散阻抗、电化学反应(氧化/还原)反应阻抗、表面吸附阻抗和双电层电容的等效电路, 重点

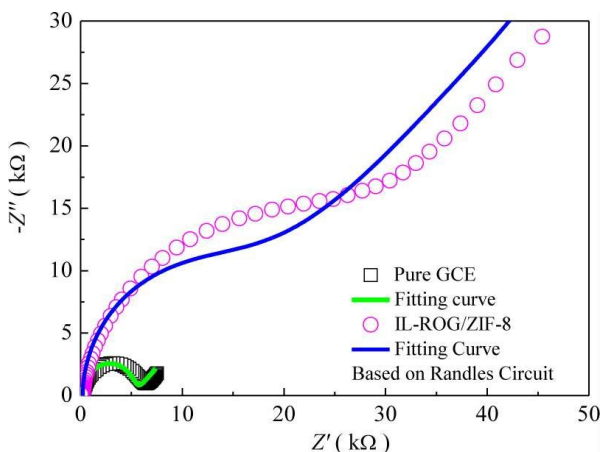


图 10 裸 GCE 和 IL-ROG/ZIF-8 修饰 GCE 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl} + 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中的复阻抗平面图。图中数据点为实验数据, 实线为 Randles 等效电路模拟的结果。(网络彩图版)

Figure 10 The complex impedance plane for bare GCE and IL-ROG/ZIF-8 modified GCE in solution containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl} + 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. The symbols are the experimental data, while the solid lines are fitted by the Randles Circuit. (color on line)

分析了各电学元件的物理意义和解析表达式, 详细推导出了对应的数学模型, 通过改变参数模拟了不同状态下体系的阻抗实部、虚部与频率的变化曲线, 描述了不同因素对 GCE 阻抗谱的贡献规律。以裸 GCE 和 IL-GRO/ZIF-8 修饰 GCE 在铁氰化钾溶液中的实际阻抗行为, 验证了该数学模型拟合性能的可靠性。通过定量对比分析, 发现 IL-GRO/ZIF-8 修饰 GCE 引起体系电荷传输电阻、Warburg 系数的增加, 促进了离子在电极表面的扩散, 但对传感界面电性、电化学反应机理没有产生影响。相比较于传统的 Randles 等效电路, 该等效电路模型考虑了电化学反应的弛豫过程, 并推导出了对应的数学表达式。通过该数学模型直接分析玻碳电极体系的阻抗谱, 能更好的描述电化学反应过程, 还能对界面电化学反应相关的弛豫过程进行分析, 具有实用性和普适性。

参考文献(References):

- [1] Zhu C Z, Yang G H, Li H, Du D, Lin Y H. Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures[J]. *Anal. Chem.*, 2015, 87(1): 230-249.
- [2] Couper A M, Pletcher D, Walsh F C. Electrode materials for electrosynthesis[J]. *Chem. Rev.*, 1990, 90(5): 837-865.
- [3] Zhu C Z, Yang G H, Li H, Du D, Lin Y H. Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures[J]. *Anal. Chem.*, 2015, 87(1): 230-249.
- [4] Zhuang J Y, Fu L B, Xu M D, Yang H H, Chen G N, Tang D P. Sensitive electrochemical monitoring of nucleic acids coupling DNA nanostructures with hybridization chain reaction[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2013, 783: 17-23.
- [5] Ulubay S, Dursun Z. Cu nanoparticles incorporated polypyrrole modified GCE for sensitive simultaneous determination of dopamine and uric acid[J]. *Talanta*, 2010, 80(3): 1461-1466.
- [6] Alwarappan S, Liu G, Li C Z. Simultaneous detection of dopamine, ascorbic acid, and uric acid at electrochemically pretreated carbon nanotube biosensors[J]. *Nanomed. -Nanotechnol.*, 2010, 6(1): 52-57.
- [7] Zhu X H, Liang Y, Zuo X X, Hu R P, Xiao X, Nan J M. Novel water-soluble multi-nanopore graphene modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of dopamine and uric acid in the presence of ascorbic acid[J]. *Electrochim. Acta*, 2014, 143: 366-373.
- [8] Aldana-González J, Palomar-Pardavé M, Corona-Avenida S, de Oca MGM, Ramirez-Silva M T, Romero-Romo, M. Gold nanoparticles modified-ITO electrode for the selective electrochemical quantification of dopamine in

- the presence of uric and ascorbic acids[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, 706: 69-75.
- [9] Li M J, Guo W L, Li H J, Dai W, Yang B H. Electrochemical biosensor based on one-dimensional MgO nanostructures for the simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, and uric acid[J]. *Sensor Actuat. B - Chem.*, 2014, 204: 629-636.
- [10] Babaei A, Taheri A R. Nafion/Ni(OH)₂ nanoparticles-carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode as a sensor for simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid[J]. *Sensor Actuat. B - Chem.*, 2013, 176: 543-551.
- [11] Yang S L, Li G, Yin Y L, Yang R, Li J J, Qu L B. Nano-sized copper oxide/multi-wall carbon nanotube/Nafion modified electrode for sensitive detection of dopamine[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2013, 703: 45-51.
- [12] Cheng L, Fan Y J, Shen X C, Liang H. Highly sensitive detection of dopamine at ionic liquid functionalized RGO/ZIF-8 nanocomposite-modified electrode[J]. *J. Nanomater.*, 2019: 8936095.
- [13] Zhang Z J, Huang J, Wu X Z, Zhang W Z, Chen S Y. Impedance study of the electrochemical reduction of adrenochrome on glassy carbon[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 444(2): 169-172.
- [14] Fang Y H(方亚辉), Liu Z P(刘智攀). Insight into the important solid/liquid double layer from first-principles calculations[J]. *J. Electrochem.(电化学)*, 2020, 26(1): 32-40.
- [15] Shi M L(史美伦). Principle and application of AC impedance spectroscopy[M]. Beijing: National Defence Industrial Press(国防工业出版社), 2001.
- [16] Wang B, Jing R, Qi H L, Gao Q, Zhang C X. Label-free electrochemical impedance peptide-based biosensor for the detection of cardiac troponin I incorporating gold nanoparticles modified carbon electrode[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2016, 781: 212-217.
- [17] Zhang J Q(张鉴清). Electrochemical measurement technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2010.
- [18] Oliveiraa M, Correiab M, Diniza F. Concanavalin A and polyvinyl butyral use as a potential dengue electrochemical biosensor[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2009, 25(4): 728-732.
- [19] Li B L, Wang Y L, Wei H, Dong S J. Amplified electrochemical aptasensor taking AuNPs based sandwich sensing platform as a model[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 23(7): 965-970.
- [20] Diakowski P M, Xiao Y Z, Petryk M W P, Kraatz H B. Impedance based detection of chemical warfare agent mimics using ferrocene-lysine modified carbon nanotubes[J]. *Anal. Chem.*, 2010, 82(8): 3191-3197.
- [21] Reybier K, Ribaut C, Coste A, Launay J, Fabre P L, Neveu F. Characterization of oxidative stress in leishmaniasis-infected or LPS-stimulated macrophages using electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2010, 25(12): 2566-2572.
- [22] Heiduschka P, Dittrich J. Impedance spectroscopy and cyclic voltammetry at bare and polymer coated glassy carbon electrodes[J]. *Electrochim. Acta*, 1992, 37(14): 2573-2580.
- [23] MacDonald D. Transient techniques in electrochemistry[M]. New York: Plenum Press, 1977.
- [24] MacDonald J R. Impedance spectroscopy-emphasizing solid materials and systems[M]. New York: Wiley-Interscience, 1987.
- [25] Košicek K M, Kvastek K, Horvat-Radošević V. Different charge storage mechanisms at some carbon electrodes in redox active electrolyte revealed by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Electrochim. Acta*, 2016, 195: 77-84.
- [26] Rodrigues D R, Olivieri A C, Fragoso W D, Lemos S G. Complex numbers-partial least-squares applied to the treatment of electrochemical impedance spectroscopy data[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2019, 1080: 1-11.

Mathematical Expression and Quantitative Analysis of Impedance Spectrum on the Interface of Glassy Carbon Electrode

Lei Cheng*, Pu-Xuan Yan, You-Jun Fan, Hua-Hong Zou, Hong Liang

(State Key Laboratory for Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources, School of Chemistry and Pharmaceutical Science, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract: Glassy carbon electrode (GCE) is a common basic electrode for various electrochemical sensors, and the detection properties are determined by its interfacial characteristics. In this paper, we established an equivalent circuit including electrolyte resistance (R_e), charge transport resistance (R_{ct}), diffusion impedance (R_{di} , C_{di}), electrochemical (oxidation/reduction) reaction impedance (R_R , C_R), surface adsorption impedance (R_{ads} , C_{ads}), double-layer capacitance (C_{DL}), and derived the mathematical expression for the equivalent circuit. The R_{ct} and C_{DL} are contributed by inactive ions in electrolyte to produce non-faradaic impedance, while the R_{ct} and R_R are contributed by the active ions of redox reaction in electrolyte to produce faradaic impedance. The R_{ct} directly corresponds to the electrode potential (E) of the reaction, which represents the difficulty of electrode reaction. When the potential E is the only state variable in the impedance spectrum of electrode reaction, that is, there is only one time constant in the impedance spectrum, the R_{ct} can represent the whole Faraday impedance of the system. However, when the electrode reaction is also affected by other variables such as diffusion, surface film or surface adsorption ion coverage, the Faraday impedance of the system also includes the impedance produced by the diffusion impedance and the changes of the surface film (R_R , C_R) and the coverage of the surface adsorbed ions caused by electrochemical reaction (R_{ads} , C_{ads}). The impedance spectrum of the electrode system in different states were simulated by changing the five parameters of the mathematical expression. The contribution of different factors to the impedance spectrum of GCE was revealed. Finally, the impedance spectra of bare/modified GCE in potassium ferricyanide solution were analyzed by the mathematical model. The fitting results are in good agreement with the experimental data. Based on the parameters obtained by fitting, the changes of the electrode surface characteristic before and after modifications were quantitatively compared and analyzed. The charge transport resistance increases from 5827.8 Ω to 25104.3 Ω , and the diffusion conductance of Fe^{3+}/Fe^{2+} ions on the electrode surface also increases by an order of magnitude. However, there is no significant difference with the double-layer capacitance and the frequency dispersion coefficient. The surface of the modified electrode remains electrically neutral. The aggregation state and oxidation-reduction mechanism of Fe^{3+}/Fe^{2+} on the electrode surface are the same as those on the bare GCE surface.

Key words: glass carbon electrode; impedance spectroscopy; equivalent circuit; interface characteristics; dielectric relaxation