

1996-08-28

A Preliminary Study of Electrochemically Amplified Measurement of Gold Electrodeposition

Bingwei Mao

Caihui Shi

Xiaoqin Li

Lihua Xiong

Recommended Citation

Bingwei Mao, Caihui Shi, Xiaoqin Li, Lihua Xiong. A Preliminary Study of Electrochemically Amplified Measurement of Gold Electrodeposition[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1996 , 2(3): 254-257.

DOI: 10.61558/2993-074X.1332

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol2/iss3/3>

This Article 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.

金电沉积过程的电化学放大测量的初步研究^①

毛秉伟* 施财辉 李筱琴 熊丽华

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门 361005)

在金属电沉积过程的基础研究中,人们通常以测量电流-时间关系判断电沉积初始阶段的成核行为和速率.由于普通电极的尺寸(毫米数量级)足以提供瞬时或连续成核为特点的多核电沉积场所,核的交叠及溶液扩散的影响给进一步分析核的生成或生长行为引进复杂性和困难性.微电极技术的发展以及电化学实验检测灵敏度的提高,为在微观水平上研究电沉积过程提供了新的途径^[1]. (超)微电极的特征尺度在于1 nm~10 μm,在其极小的表面上可以将电沉积核的数目限制至单核,这是深入研究临界核形成的统计规律以及该单核生长行为的必要前提.微电极用于电沉积过程的单核行为的研究已有一些报道^[2].应当指出,当将研究体系缩小为形成临界核的原子(簇)时,单纯的使用微电极已不能满足要求,这是因为单个原子的沉积电量约为 5×10^{-19} 库仑,现有的微电流检测技术所能达到的上限为 $10^{-12} \sim 10^{-14}$ A,即每秒至少有 2×10^4 个电子的得失量.现有的实验结果表明,临界核一般仅仅由数个原子构成,而形成这样一个临界核却往往需要几十毫秒至几十秒的诱导时间^[2],因此在现有的实验水平阶段检验单个临界核的生长必须借助于某种特殊的放大手段.本文提出采用电沉积过程的电化学放大方法,即选择一种合适的电化学反应,该反应在所关心的沉积金属表面上具有足够高的反应速率,但在基底电极表面上却表现出低的反应速率,利用这一差别,通过监测反应的发生和反应电流的大小,即可间接判定金属物种的沉积量和速率,从而起到放大效果.此种间接的电化学放大将可望大大地提高检测灵敏度,为研究超微弱过程提供了一种可行的方法.本文尝试利用在金表面上具有较高反应活性的重铬酸钾的电化学还原反应,初步研究了金在玻碳微电极上的电沉积过程的电化学放大作用.

实验用直径为5 μm的玻碳微盘电极作为金沉积的基底电极,金丝和铂丝分别为参比和辅助电极.为使实验条件适合或接近适合以后研究的单原子(簇)沉积,溶液中不含有所要沉积的金属离子,沉积所需的金离子来源于受控制的预先沉积有金的玻碳(直径3 mm)或本体金盘电极(直径3.56 mm),称之为释放电极,并构成四电极体系,由双恒电位仪控制,实验时对释放电极施加合适的阳极溶解电位,释放的金离子溶于周围的溶液中.作为研究电极的玻碳微电极,其周围的玻璃屏蔽层需磨成具有一定的锥度,研究电极靠近释放电极,以便有效地收集来自于释放电极的金离子.我们分别在纯0.1 mol/L HCl和含0.01 mol/L $K_2Cr_2O_7$ + 0.1 mol/L HCl的溶液中对释放电极和研究电极分别施加合适的电位脉冲,监测研究电极上电沉积过程,

① 本文1996-04-10收到; 国家自然科学基金和福建省自然科学基金资助项目

并由计算机使用中断编程软件通过DA/AD板及微电流计实现控制和进行数据采集.

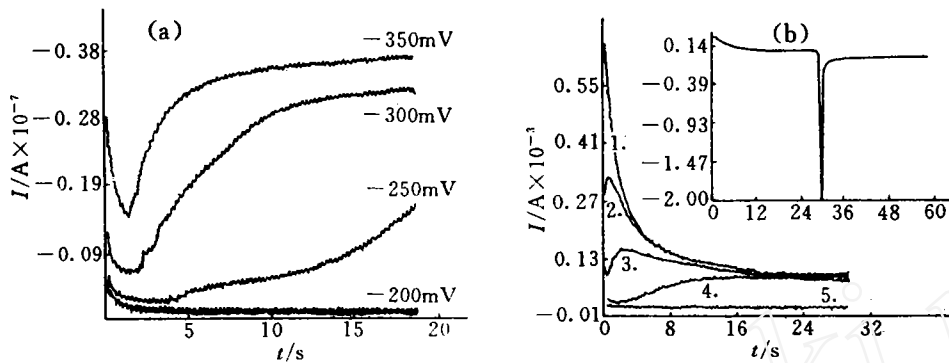


图1 金在玻碳微电极(A)和常规玻碳电极(B)上的电沉积曲线(B)中插图为金的沉淀和对应的溶解曲线. 溶液: 10 mmol/L AuCl₃

Fig. 1 $i-t$ curve of gold electrodeposition on a glassy carbon microelectrode(A) and a normal glassy carbon electrode. The insert in (B) is the $i-t$ curve of gold deposition at -350 mV and corresponding dissolution at 400 mV

在进行上述电化学放大实验之前,首先对金在含金溶液中于玻碳微电极和玻碳释放电极上的电沉积行为以及K₂Cr₂O₇在玻碳和金电极上的电化学反应进行研究,以便比较.图1(A)、(B)为10 mmol/L AuCl₃中金在玻碳微电极和玻碳释放电极上电沉积的*i-t*曲线.玻碳微电极上金电沉积初始阶段(前5 s)的电流与*t*^{1/2}成直线关系,表示相互不交叠的单核球形生长,而后转化为其它几何模式生长,为动力学控制的过程.玻碳释放电极的*i-t*曲线具有典型的由动力学控制转化为扩散控制的多核电沉积特征,沉积上的60%金的阳极溶出在小于5秒的时间内完成,意味着金能很好地从电极上剥离释放.通过控制阳极溶出电位或时间,即可控制溶液中金离子的浓度.由于金电极在HCl介质中对K₂Cr₂O₇的还原反应具有催化作用^[3],而且其反应活性还明显高于玻碳电极,因而被选用作金电沉积的电化学放大反应.图2所示为金电极和玻碳电极在0.1 mol/L HCl + 0.01 mol/L K₂Cr₂O₇溶液中的CV曲线.其在金电极上的电化学反应约始于-150 mV,并于-530 mV处出现电流峰,金电极与玻碳电极对K₂Cr₂O₇的还原电位和电流均存在明显的差别.

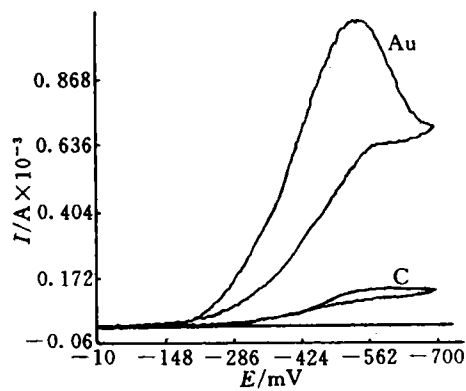


图2 玻碳电极和金电极在0.01 mol/L K₂Cr₂O₇ + 0.1 mol/L HCl溶液中的CV图
扫描速度 100 mV/s

Fig. 2 Cyclic Voltammograms of carbon and gold electrode in 0.01 mol/L K₂Cr₂O₇ + 0.1 mol/L HCl
Scan rate: 100 mV/s

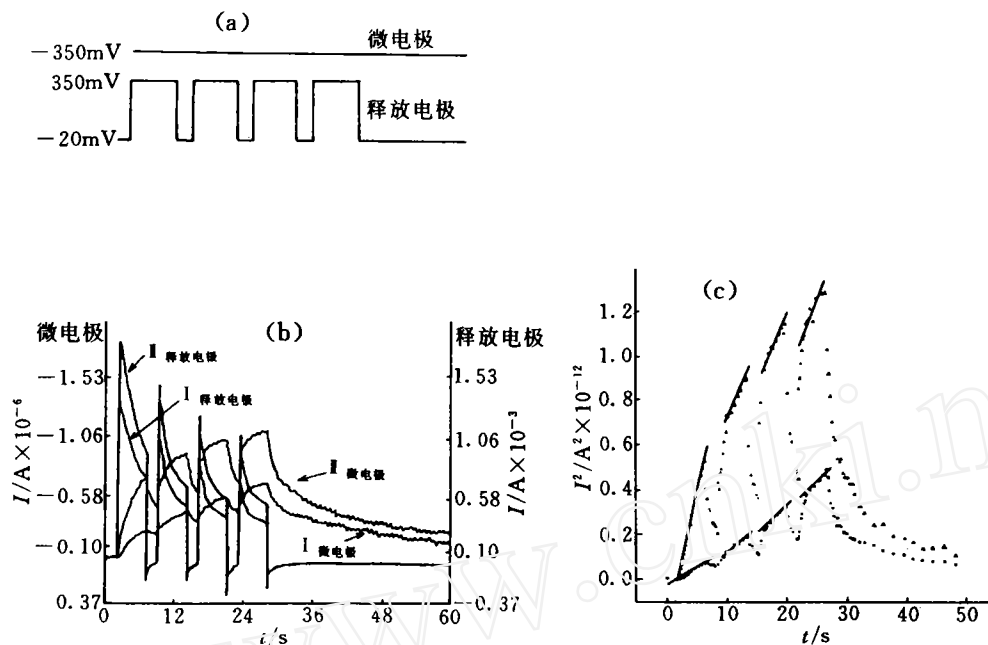


图3 释放-收集构型下的金溶解和电沉积：
 (A) 电极电位的变化顺序；(B) 与(A)对应的释放电极和玻碳微电极的 $i-t$ 曲线。I、II 分别代表在纯 HCl 和含 $K_2Cr_2O_7$ 的 HCl 中的实验；(C) 与(B)对应的 I^2-t 图
 Fig. 3 Electrodeposition of gold from a glassy carbon electrode predeposited with gold and corresponding electrodeposition of gold on glassy carbon microelectrode closely positioned opposite to the gold releasing electrode. (A) externally applied electrode potentials as a function of time; (B) $i-t$ curves of glassy carbon microelectrode and gold releasing electrode, I and II denote measurements carried in pure 0.1 mol/L HCl and in 0.01 mol/L $K_2Cr_2O_7$ + 0.1 mol/L HCl respectively; (C) I^2-t plot for (B), the solid circles and triangles represent measurements I and II in (B) respectively

图3 示出上述四电极体系在外加电位控制下, 金在玻碳释放电极上的溶解和相应的金在玻碳微电极上的电沉积行为. 玻碳微电极电位于实验开始后控制在 -350 mV , 等待金的沉积. 通过对释放电极施加一有序的电位脉冲(调制), 即先使释放电极在 -20 mV 停留 2 s (此时不释放金), 然后将电位调制到 350 mV , 并持续 5 s 以释放一定量的金离子. 如此反复数次, 最后将释放电极控制在 -20 mV . 在此过程中, 同时检测金的沉积和溶解电流与时间关系. 图3B 中 I、II 分别表示在纯 HCl 和含 $K_2Cr_2O_7$ 的 HCl 溶液中的实验曲线, 为更好地比较两组实验结果, 研究溶液在电极相对位置保持不变的情况下进行更换. 如图可见, 随着金离子的释放, 金在微电极上发生电沉积, 当停止释放时, 电沉积电流也随之下降. 经初步分析, 在本实验条件下, 玻碳微电极的电流因释放电极电位的变化而发生的起伏变化包含几种可能性: 释放电极的电位变化可引起玻碳电极的电位变化, 但这种变化是瞬间完成的; 释放电极停止释放金离子时, 溶液中金离子浓度将随之有所下降, 但是与在 10 mmol/L AuCl_3 溶液中金于玻碳微电极上的电沉积相比, 实验 I 或 II 的沉积电流均大得多, 可以推断此时金离子的局部浓度远高于 10 mmol/L , 在所研究的时间范围内, 可以排除溶液扩散问题; 对实验 II 而言, 还包括了发生在沉积金上的电化学反应电流. 比较实验 I 和 II 可以发现, 实验 II 的玻碳微电极的电流比实验 I 明显要大, 这就是所期望的放大作用. 如图 3C 所示, 若以 I 对 $t^{1/2}$ 或 I^2 对 t 作图, 在沉积的最初阶段为一

直线,其后在每次金离子的释放时间间隔内形成相互平行的分段直线,意味着此情况下金的电沉积仍符合单核或互不影响的多核球形生长的电流-时间关系.

本实验结果表明,利用重铬酸钾的电化学还原反应可以有效地放大金的电沉积过程.应当指出,目前的放大程度是十分有限的,但若选择更为合适的体系,如选用 H_2 的析出反应对Pt的电沉积或 H_2O_2 的还原对Ag的电沉积进行放大,并进一步改进实验条件,如改用电流脉冲、选择不同的脉冲宽度和幅度等,将有望进一步改善放大效果,并用于金属电沉积过程中最初阶段,如单核形成的间接测量,有关研究正在开展之中.

A Preliminary Study of Electrochemically Amplified Measurement of Gold Electrodeposition

Mao Bingwei* Shi Caihui Li Xiaojin Xiong Lihua

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract Gold electrodeposition onto a glassy carbon microelectrode is studied using an electrochemical amplification method. Taking the advantage that the electrochemical reduction of $K_2Cr_2O_7$ has significantly higher reaction activity on gold electrode than carbon electrode, it is tentatively used to amplify the gold electrodeposition current. The results show that there is a marked increase in current of gold electrodeposition in presence of $K_2Cr_2O_7$ in comparison with that absent of $K_2Cr_2O_7$. The electrochemical amplification method can be applied to study the electrodeposition of very initial stage by choosing proper systems and improving experimental conditions.

Key words Microelectrode, Electrochemical amplification, Potassium dichromate, Gold, Glassy carbon

References

- 1 Fleishmann M, Pons S, Rolison D R, Schmidt P P. *Ultramicroelectrodes*, Morganton: Datatech Systems Science Publishers, 1987
- 2 Fleishmann M, Li L J, Peter L M. Molecular level measurements of the kinetics of nucleation of α - PbO_2 on platinum microelectrodes. *Electrochim. Acta*, 1989, 34: 475
- 3 Bruke L D, Lee B H. An investigation of the electrocatalytic behaviour of gold in aqueous media. *J. Electroanal. chem.*, 1992, 330:637