

# 金在微电极上的电沉积研究

熊丽华

(江西师范大学化学系 南昌 330027)

施财辉 李筱琴 毛秉伟\*

(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)

**摘要** 本工作利用循环伏安法和阶跃电位法研究在 $\text{AuCl}_3$ 的酸性溶液中金在玻碳和铂微电极上的电沉积行为。结果表明, 金在微电极上成核所需的过电位较高, 但成核几率也高, 在所研究的微电极尺寸范围内, 金可形成大量的临界单核, 且核的生长速率很快。铂微电极上金电沉积的 $I-t$ 曲线符合连续成核的模式。玻碳微电极的沉积历史对金的电沉积行为的影响较大, 可以加速金的成核和生长, 而铂却没有这种影响。

**关键词** 金, 电沉积, 微电极, 玻碳, 铂

微电极技术是八十年代以来电化学发展的一个重要方面, 它为微观水平上研究电化学过程提供了新的途径。微电极用于金属电沉积基础研究的优越性是: 在微电极极小的表面上(微电极的特征尺度为 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ), 可以将电沉积的成核数目限制至单核。这不仅是深入研究电沉积最初阶段行为的重要前提, 也是制作二次金属微电极的一个简便的方法。然而, 微电极用于电沉积过程的单核行为研究大多局限于银<sup>[1~3]</sup>, 而对金的电沉积行为的研究则匮乏得多。这可能是因为前者在常规尺寸电极上的电沉积已有广泛、透彻的研究, 可作为比较的依据, 而后者即使在常规电极上也仅有极少量的研究报道<sup>[4]</sup>。然而, 作为电极, 金同时具有高的化学稳定性、高的电化学反应活性和较宽的电化学窗口, 更适于实际体系的研究, 本文报导利用循环伏安法和阶跃电位法研究 $\text{AuCl}_3$ 的酸性溶液中Au在玻碳和铂两种不同材料基底上的电沉积行为, 并与Ag在微电极上的电沉积行为进行比较。

## 1 实验部分

实验所用工作电极分别为玻碳(直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ )和铂丝(直径 $1.0$ 和 $4.6\text{ }\mu\text{m}$ , 由普通铂丝经电化学腐蚀而得, 其尺寸用 $\text{K}_4(\text{CN})_6^{2-}/\text{K}_3(\text{CN})_6^{3-}$ 电化学反应极限电流标定)真空封制成微盘电极, 参比电极为Au丝。电解池为常规三电极体系, 所有实验均在 $10\text{ mmol/L AuCl}_3$ 酸性水溶液中进行, 溶液由分析纯试剂用三次馏水配制。实验使用循环伏安法和电位阶跃技术, 所用仪器为XHD-II型恒电位仪(厦门大学产)和自制微电流计, 由计算机控制实验并进行数据的采

本文 1997-07-22 收到, 1997-07-04 收到修改稿; 国家自然科学基金项目和江西省自然科学基金资助项目

\* 通讯联系人

## 集和处理

实验按电极预处理的方式分为两类: 实验 A: 工作电极经机械抛光后在超声波清洗器中用三次蒸馏水清洗 实验 B: 在实验 A 结合后, 将电极于同一溶液中较正的电位下进行阳极溶解后再进一步用于实验, 该电极也称为有沉积历史的电极

## 2 结果与讨论

玻碳和铂为电化学性质差异很大的两种电极材料 玻碳基底表面较为惰性, 不具有铂或其它金属基底表面的特殊催化活性, 因此常用作研究金属电沉积行为的基底 图 1 为玻碳微电极和铂微电极的循环伏安曲线 如图可见, 对玻碳微电极, 金在  $-280\text{ mV}$  处发生显著的电沉积, 随着电位的负移沉积受溶液扩散控制而趋于稳态, 出现一假平台; 阳极扫描至接近  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  的平衡电位时, 电极上沉积的 Au 立即溶解, 出现一个阳极剥离峰 估算和比较沉积和剥离峰的电量可知, 电沉积的金接近于完全溶解 金在铂微电极上的相同条件下除出现电沉积峰的电位较正外, 循环伏安曲线的其它特征与玻碳微电极一致

为进一步研究金电沉积的初始阶段行为, 采用电位阶跃法观察电流随时间的变化 ( $I \sim t$  曲线). 图 2 为玻碳微电极上对应于实验 A 的电位阶跃  $I-t$  曲线 可以看到在玻碳微电极上电沉积时所需的过电位高达  $\eta = 250\text{ mV}$ , 尽管核的生成需要一定的诱导时间,  $I-t$  曲线不具有典型的半球状单核生长行为 根据银单核生长所具有的电位值判断<sup>[1]</sup>, 金在玻碳微电极上的电沉积为瞬时多核生长, 因核生长较慢而且相互不产生交叠, 在  $\eta = 300\text{ mV}$  进行实验 A 条件

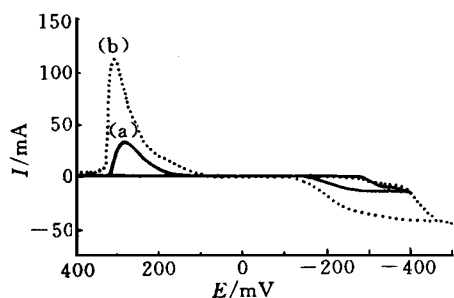


图 1 直径为  $5\text{ }\mu\text{m}$  玻碳微电极 (a) 和直径为  $4.6\text{ }\mu\text{m}$  铂微电极 (b) 的 CV 曲线

Fig 1 a) Cyclic voltammogram of a glassy carbon microelectrode ( $d = 5\text{ }\mu\text{m}$ ), sweep rate:  $50\text{ mV/s}$ ;

b) Cyclic voltammogram of a platinum microelectrode ( $d = 4.6\text{ }\mu\text{m}$ ), sweep rate:  $100\text{ mV/s}$  solution:  $10\text{ mmol/L AuCl}_3 + 0.2\text{ mol/L HCl}$  Experiment: [A]

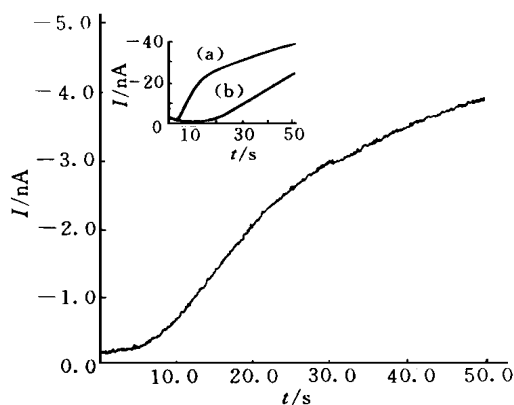


图 2 直径为  $5\text{ }\mu\text{m}$  玻碳微电极在  $10\text{ mmol/L AuCl}_3 + 0.2\text{ mol/L HCl}$  溶液中的  $I-t$  曲线 实验 [A],  $\eta = 250\text{ mV}$ . 插图为在  $\eta = 300\text{ mV}$  进行实验 A 条件下的九次重复实验所得的  $I-t$  曲线可归纳为 (a) 和 (b) 所示的两种类型

Fig 2  $I-t$  curve of glassy carbon microelectrode ( $d = 5\text{ }\mu\text{m}$ ) in  $10\text{ mmol/L AuCl}_3 + 0.2\text{ mol/L HCl}$ ,  $\eta = 250\text{ mV}$ , Experiment: [A] Insertion: two types of  $I-t$  curves of 9 identical potential step experiments to  $\eta = -300\text{ mV}$

下的九次重复实验所得的  $I-t$  曲线可归纳为两种类型: 一是电流一开始便陡峭上升然后趋于平坦(图 2 中插图(a)), 这可能是圆柱形加上半球形晶核及其三维核生长模式; 另一是核生成前需要较长的诱导时间, 核形成并开始生长后,  $I$  与  $t$  之间呈线性关系(图 2 中插图(b)), 与此对应的可能是圆柱形晶核及其二维核生长模式。玻碳基底上电沉积历史对以后沉积有较大影响。图 3 为实验 B 的一组  $I-t$  曲线,  $I-t$  曲线上出现有多个电流平台。随着过电位的增加, 核生长的诱导时间减小, 台阶的跨度增加。这一现象与银在玻碳和铂微电极上的电沉积十分相似<sup>[1,3]</sup>, 尽管玻碳表面较为惰性, 但在一定的过电位范围内存在着不同能量(可理解为沉积特定金属所需的过电位)的表面活性位, 而金或银在其上的电沉积对能量有很大的选择性。机械抛光(实验 A)可以产生一个新鲜、能量分布离散度大的电极表面, 金或银将有选择地在某些合适的位置进行电沉积, 因此往往需要较长的诱导时间, 核的数目也较少,  $I-t$  曲线显示出较低的电流。在有沉积历史的玻碳电极上(实验 B)则很容易找到合适的位置并在其上迅速成核和进一步生长, 在  $I-t$  曲线上可观察到几个突变性增大的电流台阶(图 3), 根据扫描电镜提供的信息, 每一个台阶对应着若干核的生成。这种现象往往在先期沉积了较大量的金属沉积层后尤为突出, 此时基底表现出一种“记忆”特性, 只有当用特殊的电化学清洗方法才能去除这一沉积历史效应<sup>[1]</sup>。当过电位增加时, Au 成核及生长速率进一步加快, 电流台阶的高度增加, 平台更陡。

为比较基底电极材料对金电沉积行为的影响, 以铂微电极( $d = 1.0 \mu\text{m}$ )为基底进行电位阶跃实验, 图 4 为所得  $I-t$  曲线。在机械抛光(实验 A)的新鲜电极上, 金的电沉积至少需要  $-150 \text{ mV}$  的过电位, 在  $-170 \sim -250 \text{ mV}$  电位区间内, 电沉积的电流随过电位的增大而增加,

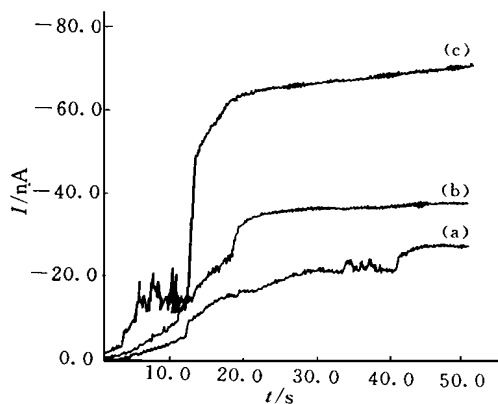


图 3 直径为  $5 \mu\text{m}$  玻碳微电极在  $10 \text{ mol/L AuCl}_3 + 0.2 \text{ mol/L HCl}$  溶液中的  $I-t$  曲线。实验[B], (a)  $\eta = -210 \text{ mV}$ ; (b)  $\eta = -250 \text{ mV}$ ; (c)  $\eta = -250 \text{ mV}$

Fig 3  $I-t$  curve of glassy carbon microelectrode ( $d = 5 \mu\text{m}$ ) in  $10 \text{ mol/L AuCl}_3 + 0.2 \text{ mol/L HCl}$ ,  $\eta = -250 \text{ mV}$ , Experiment: [B], (a)  $\eta = -210 \text{ mV}$ , (b)  $\eta = -220 \text{ mV}$ , (c)  $\eta = -250 \text{ mV}$

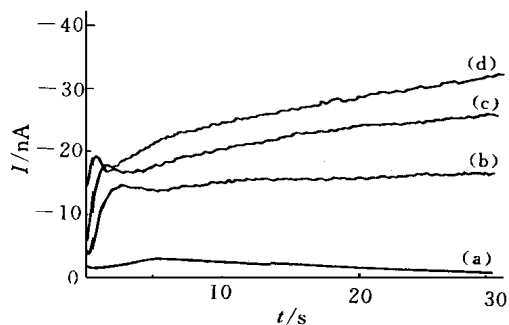


图 4  $d = 1.0 \mu\text{m}$  的 Pt 微电极在  $10 \text{ mol/L AuCl}_3 + 0.2 \text{ mol/L HCl}$  溶液中的  $I-t$  曲线。实验[A], (a)  $\eta = -170 \text{ mV}$ ; (b)  $\eta = -210 \text{ mV}$ ; (c)  $\eta = -230 \text{ mV}$ ; (d)  $\eta = -250 \text{ mV}$

Fig 4  $I-t$  curve of a platinum microelectrode ( $d = 1.0 \mu\text{m}$ ) in  $10 \text{ mol/L AuCl}_3 + 0.2 \text{ mol/L HCl}$ ,  $\eta = -250 \text{ mV}$ , Experiment: [A], (a)  $\eta = -170 \text{ mV}$ , (b)  $\eta = -210 \text{ mV}$ , (c)  $\eta = -230 \text{ mV}$ , (d)  $\eta = -250 \text{ mV}$

但  $I-t$  曲线的形状不发生改变, 无单核生长行为出现, Au 一旦在 Pt 微电极上产生电沉积, 则为多核生长模式, 并且核生长至一定程度后会产生交叠, 电流值降低, 之后又继续随沉积的时间增加而增加(图 4(d)), 即使过电位低至刚能够产生电沉积, 核生长的电流值很小, 也为多核生长, 核生长中心仍会产生交叠。另一方面, Au 在铂微电极上沉积时, 不论过电位的高低, 所用微电极的大小, 核的生长都无需诱导时间, 意味着金能很快地形成临界核并迅速生长。即使采用有沉积历史的铂微电极, 所表现出的  $I-t$  曲线形状与新鲜电极的大致相似, 并不出现玻璃碳电极上的电流台阶现象, 与玻璃基底相比金在铂微电极上的电沉积电位域值较低, 但对能量的选择性较小, 表现为多核生长模式, 同时金在铂上的电沉积层可以完全彻底溶解, 不留任何痕迹。铂的这一特点在实验上适合用作需要大量实验的研究, 如电沉积统计方面的研究。另一方面, 对图 4(a) 中金电沉积最初阶段电流上升部分的  $I-t$  曲线进行数据处理, 发现  $I$  与  $t^{3/2}$  成线性关系(图 5), 符合连续成核的多核生长的理论公式<sup>[5,6]</sup>:

$$I(t) = 2ZFAN \pi(2DC)^{3/2} M^{1/2} / 3p^{1/2}$$

进一步说明即使在半径小至微米级的铂微电极上金也是以连续成核的模式生长的, 要研究金的单核电沉积行为, 必须将电极尺寸进一步大大缩小, 以控制核的数目。

### 3 结 论

以上实验结果表明, 金在微电极上的电沉积具有一些比较特殊的行为, 成核所需的能量驱动力较大, 但成核几率高。玻璃碳微电极的沉积历史对金的电沉积行为的影响较大, 可加速金的成核和生长, 而铂却没有这种影响。在所研究的微电极尺寸范围内, 金已形成大量的临界单核, 且核的生长速率很快。铂的  $I-t$  曲线符合连续成核的模式。

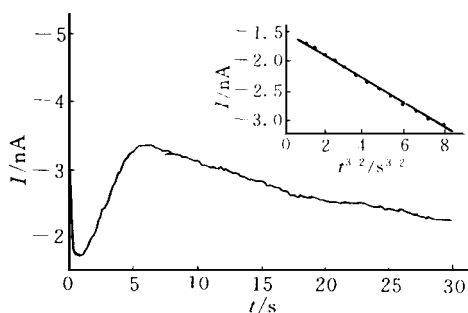


图 5 铂电极上  $I-t$  曲线对应的  $I-t^{3/2}$  关系

Fig. 5  $I-t^{3/2}$  plot for Fig. 4(a)

## Gold Electrodeposition on Microelectrodes

Xiong Lihua

(Dept. of Chem., Jiangxi Normal Univ., Nanchang 330027)

Shi Caihui Li Xiaoni Mao Beigwei\*

(State Key Lab for Phys. Chem. of Solid Surface, Inst. of Phys. Chem.,

Chem. Dept., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract** The initial stage electrodeposition behaviors of gold onto glassy carbon

© 1994-2008 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

and platinum microelectrodes are studied in an acid solution containing  $\text{AuCl}_3$  using cyclic voltammetry and potential step techniques. The results suggest that gold nucleation on microelectrodes requires a higher driving force with high probability. Within the range of the microelectrode dimension that have been used in the present work, large amount of gold nucleus could be formed at short time scale at overpotentials higher than a threshold value. The  $I-t$  curves from the platinum microelectrode are in consistence with the continuous nucleation model. It has been found that the deposition history of the glassy carbon microelectrode substrate has strong influences on subsequent electrodeposition behavior while the platinum microelectrode does not show such effects.

**Key words** Gold, Electrodeposition, Microelectrode, Glassy carbon, Platinum

## References

- 1 B W Mao, L H Xiong, X W Cai. Experimental strategies for continuous measurements of  $I-t$  transients of a silver single nucleus on carbon microelectrodes. J. Electroanal. Chem., 1996, 416: 145~ 150
- 2 B. W. Mao, L. H. Xiong, B. Ren, X. Q. Li. A potential-pulse interference method for studies of the nucleation of a single silver centre on carbon microelectrodes. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1996, 92: 2389 ~ 2392
- 3 M J Pena, R Celdran, R Duo. Electrodeposition study on ultramicroelectrodes. Part I. Influence of the substrate surface state in Ag crystallization. J. Electroanal. Chem., 1994, 367: 85~ 92
- 4 Y C Guan, K N Han. The electrochemical study of the deposition of gold onto copper and zinc in ammoniacal solutions. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 1139~ 1144
- 5 Gamini Gunawardena, Graham Hills, Irene Montenegro. Electrochemical nucleation. Part II: The electrodeposition of silver on vitreous carbon. J. Electroanal. Chem., 1982, 138: 241~ 254
- 6 周绍民著.《金属电沉积-原理与研究方法》. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 219