

循环伏安量热法研究铜在铂电极上的电沉积^①

朱永春*

(沈阳医学院, 沈阳 110031)

Robin. H. J. Clark

(University College London, London, WC1H0AJ)

摘要 循环伏安量热法研究了欠电位沉积条件下,铜在 LiClO_4 溶液中,铂电极上的电沉积过程.循环伏安热谱图和循环伏安微分热谱图表明,铜离子的电沉积为一放热过程.其中铜~铂(层)相互作用能为 $-3\,227.0\text{ kJ/mol}$.沉积铜的电氧化包括了吸热的活化和放热的氧化两个过程.活化过程的焓变为 747.0 kJ/mol ,氧化过程的焓变为 -189.9 kJ/mol ,与热力学数据一致.

关键词 循环伏安量热法,铜,铂电极,欠电位电沉积

以电化学^[1],电子显微镜和X射线等方法^[2,3]对金属的欠电位沉积已有大量研究^[4].许多证据表明,沉积的金属层与电极表面之间有很强的相互作用.其在电氧化之前,经历一个活化过程.就铜而言,活化能的理论估值约 752.8 kJ/mol ^[4].然而,实际的相互作用能以及活化能究竟有多大,既没有适当的方法验证,也没有直接的数据可资证明.随着量热技术的发展,各种电化学量热方法已经建立并用于研究电化学反应机理及其焓变的测量^[5].我们已研制出一种新的微型热电化学量热池,并建立循环伏安量热法^[6].本文即将这一新方法用于研究在 LiClO_4 水溶液中,铜的欠电位沉积和电溶解过程,获得了许多与活化过程、相互作用能及其电化学反应机理的有趣信息.

1 实验部分

仪器 电化学仪器为美国PAR电化学系统仪.微型绝热电化学量热器由两部分组成:绝热电解池和温度测量装置.绝热电解池由聚四氟乙烯制成,铂片(面积为 2.05 cm^2)为工作电极,铂丝为对极, Ag/AgCl 电极为参比电极.温度测量采用差分测量系统,由两个负温度系数的热敏电阻、电桥和锁相差分放大电路构成.其中一热敏电阻与工作电极表面接触,通过测量电极表面与本体溶液间的温度差,实现对电极表面温度变化的监测.电极表面温度的变化由电桥的输出电压(E_0/mV)表示.输出电压对反应热的灵敏度因子为 $3.012 \times 10^{-5}\text{ J/mol}$ ^[6].

化学试剂 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$,分析纯,配制成 $1.00 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ 含有 $0.20\text{ mol/L LiClO}_4$ 的水溶液待用.其它试剂均分析纯,所有溶液都由二次蒸馏水配制.

① 本文1994-04-14收到,1995-06-26收到修改稿

2 实验结果与讨论

1) 循环伏安法 以 0.50 mol/L H_2SO_4 对铂电极进行处理, 直到获得分离的氢和氧的氧化还原峰^[2]. 将新处理的电极插入含有 1.00×10^{-3} mol/L $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 和 0.20 mol/L LiClO_4 的溶液中 ($\text{pH}=6.0$) 进行循环伏安扫描, 得循环伏安曲线和图1所示. 如图1, 在-0.205 V 处有一铜的不可逆还原峰. 该峰随扫速增加, 而朝负电位方向移动, 其峰电流对扫速平方根作图成一直线(图2a). 表明铜离子在电极上的还原为扩散过程控制. 铜的电氧化似呈两个峰, 其中峰电流较大者位于 0.07 V 处. 且峰电流与扫速呈正比(图2b), 因而该氧化过程当为表面控制过程.

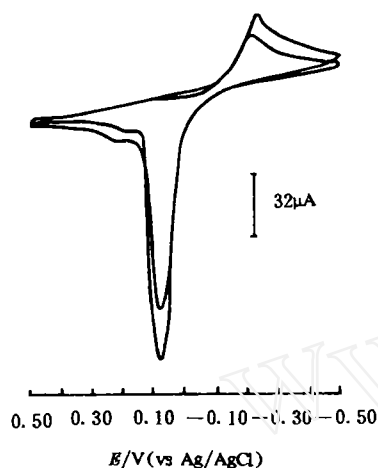


图1 铜的循环伏安图

$\text{pH} = 6.0$ 的 0.20 mol/L LiClO_4 水溶液, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 的初始浓度为 1.00×10^{-3} mol/L, 扫速 (mV/s): 1.20, 2.30

Fig. 1 Cyclic voltammogram of copper. in 0.20 mol/L LiClO_4 aqueous solution with $\text{pH}=6.00$

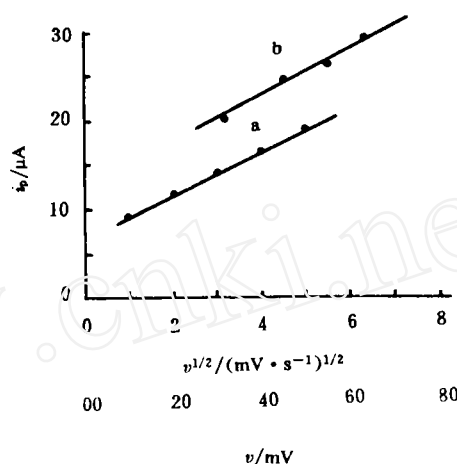


图2 铜的峰电流与扫速的关系曲线

a. 还原峰电流与扫速平方根的关系;
b. 氧化峰电流与扫速的关系. 实验条件同图1

Fig. 2 The relations between peak currents and sweep rates

2) 循环伏安量热法 绝热电解池铂工作电极预处理同前. 将 0.20 mol/L LiClO_4 溶液注入绝热池, 插入各电极和温度传感元件. 待记录仪获得较好的电压-时间基线后, 于 0.50~0.60 V 电位范围内进行循环伏安扫描. 此际电极表面没有温度变化, 仍得基线. 以含有 1.00×10^{-3} mol/L $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 和 0.20 mol/L LiClO_4 的溶液重复上述实验, 所得循环伏安(CV)和循环伏安热谱(CVT)谱如图3所示.

与图1相比, 图3中CV的氧化和还原峰间距加大, 且两峰形状对映相似. 由积分法得知, 其峰面积彼此相近, 相应的电量为 2.29 mC, 即约有 4.758×10^{-11} mol 的 Cu^{II} 离子参与了电化学反应. 又CVT图有两个峰, 分别出现在 128 s 和 198 s 处. 参照CV图, 可见铜离子的还原和再氧化均系放热过程. 但从该CVT曲线于 130 s 之后的下降推测, 上述两上氧/还放热过程之间当应存

在一个吸热过程.

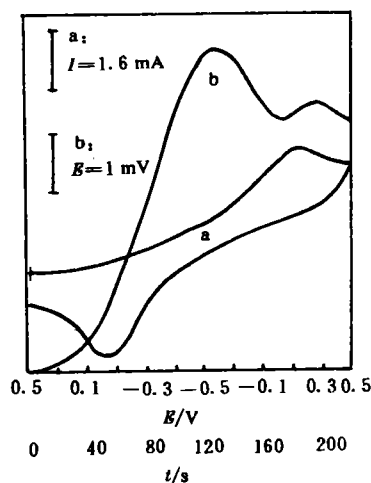


图3 铜的循环伏安和循环伏安热谱图
a. 循环伏安图; b. 循环伏安热谱图
实验条件同图1

Fig. 3 Cyclic voltammogram and cyclic voltammetric thermogram of copper

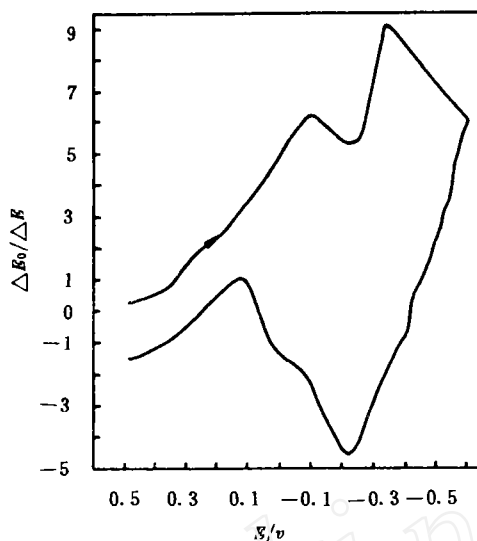


图4 铜的循环伏安微分热谱图
实验条件同图1

Fig. 4 Cyclic voltammetric differential thermogram of copper

将CVT图对时间或扫描电位进行数值微分,即得循环伏安微分热谱图(CVDT)(图4)。由CVDT图可知,对 Cu^{II} 离子的放热还原过程,还包含两个过程。与CV图对照,第一放热峰出现在CV还原电流起峰之前,而第二放热峰与CV的还原电流峰位置相近。此结果表明, Cu^{II} 的还原过程由二步完成,但相关的CV曲线仅记录到一个明显的电流峰。又对铜的电氧化过程则包含一个大的吸热过程和一小的放热过程。吸热峰出现在 -0.24 V 处,远离图1和图3a中的氧化峰。这意味着该吸热过程乃发生在铜的氧化之前。第二个放热峰与图1中的第一个氧化电流峰位置相一致,即Cu被氧化为 Cu^{2+} 的过程。

3) 热力学分析和焓变测量 电化学反应可认为是化学反应与电子反应的耦合 故其活化能可分为两部分:电化学活化能和化学活化能。电化学活化能与反应热不直接相关,可由电化学方法测定^[7]。根据反应的动力学理论,正逆反应活化能之差为反应的热效应。所以,电化学反应的热效应或等温等压下的焓变即为相应的化学活化能之差,并可由热力学数据估计。表1示出本实验相关的铜离子和铜化合物的标准生成焓^[8]。

表1 部分铜离子和化合物的生成焓

Tab. 1 The enthalpies of some ions and compounds of copper

离子或分子	状 态	$\Delta H^\circ / (\text{kJ/mol})$
Cu^{2+}	aq	64.36
Cu^+	aq	71.09
$\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2$	aq	-193.79

综合实验结果及文献可知,上述 Cu^{2+} 经历了 Cu^+ 还原为 Cu ,并受 Cu^+ 的扩散控制.按热力学数据, Cu^{2+} 还原为 Cu^+ 之 ΔH° 为6.73 kJ/mol,但实验的结果却为放热的.其可能的机理设想伴随 Cu^{2+} 的还原发生如下反应,即

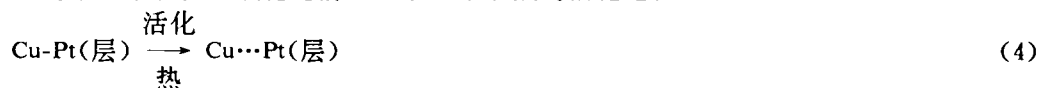


生成的 CuClO_4 在水中的溶解度比 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 小,故以分子状态存在于电极表面,同时放出大量热.随着电位的负移, CuClO_4 进一步还原为 Cu 和 ClO_4^- . Cu 在铂电极上与 Pt 原子相互作用形成原子间键而放出大量热.少量沉积的铜原子处于电极表面的势能较低点,并与表面 Pt 原子相互作用.即



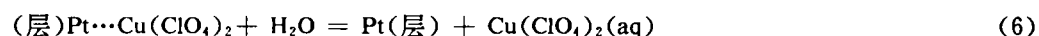
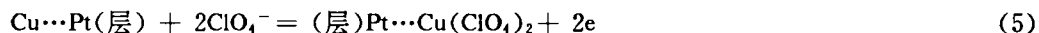
式(2),式(3)同时发生,总体效应为放热反应.根据灵敏度因子($3.012 \times 10^{-5} \text{ kJ/mol}$),参加反应的 Cu^{2+} 的量($4.758 \times 10^{-11} \text{ mol}$)和CVT曲线第一放热峰的电压值(三次结果平均值为5.20 mV, SDR=1.8%)估算该过程的总热效应约为-3291.8 kJ/mol.今知式(1),式(2)的总焓变为-64.36 kJ/mol,于是 $\text{Cu-Pt}(\text{层})$ 相互作用能约有一3227.4 kJ/mol.

沉积的铜原子在发生氧化之前经历了一个吸热的活化过程^[4].



其活化能的大小可由CVT曲线对应于活化前后的电压差(1.18 mV)计算得747.0 kJ/mol,与理论估值(751.7 kJ/mol)大体一致,此值相当于 $\text{Cu-Pt}(\text{层})$ 作用能的23.3%.

活化后的铜原子在电极上发生电氧化,生成的 Cu^{2+} 与 ClO_4^- 作用产生 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$.此过程发生在电极表面,在电化学上是一表面控制过程,反映在热力学上,则对应于 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{aq})$ 形成的焓变.



由CVT曲线第二峰的上升高度(0.30 伏)估算, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ 的生成焓为-189.9 kJ/mol,与热力学数据(-193.8 kJ/mol)基本一致.

综上,循环伏安量热法将电化学机理的研究与电化学反应焓变的测量两者相结合.显然,CVDT图能较好地热量变化上揭示电化学反应的机理.而CVT图可直接用于反应过程的焓变测定,并将反应物及产物的热力学数据用于反应机理的研究.总而言之,循环伏安量热法是电化学家以化学热力学观点研究电化学过程的有力工具.

Cyclic Voltammetric Calorimetry Studying the Deposition of Copper of Pt Electrodes

Zhu Yongchun

(Shenyang Medical College, Shenyang 110031)

Clark Robin H J

(University College London, London, WC1HOAJ)

Abstract In the present paper, cyclic voltammetric calorimetry has been used to study the deposition of copper on platinum electrode from LiClO_4 aqueous solution. Cyclic voltammetric thermogram and cyclic voltammetric differential thermogram show that the deposition of copper on the electrode is an exothermal process with a strong interaction between copper and platinum layer (-3227.0 kJ/mol). The electrochemical oxidation of the deposited copper is composed of two processes: an endothermal activation process with 747.0 kJ/mol of activation enthalpy, and an exothermal oxidation reaction with -189.9 kJ/mol of the reaction enthalpy, which are accord with the data from the theoretical estimation and thermodynamic handbook respectively.

Key words Cyclic voltammetric calorimetry, Copper, Platinum electrode, Underpotential deposition

References

- 1 Kolb D M. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Edited by Gerischer H, Tobias C. New York: Pergamon, 1978;125
- 2 Howell S Y, Abruna H D. Insitu x-ray absorption spectroscopy studies of copper underpotentially deposited in the absence and presence of chloride on platinum(111). *Langmuir*, 1993, 9;2 460~2 469
- 3 Bockris J O, Enyo M. Mechanism of electrodeposition and dissolution processes of copper in aqueous solutions. *Trans. Faraday Soc.*, 1961, 57;1 187~1 202
- 4 Eyring H. *Physical chemistry Vol. 8 B: Electrochemistry*. New York and London: Academic press, 1970;611~723
- 5 Sherfey J M, Brenner A. Electrochemical calorimetry. *J. Electrochem. Soc.*, 1956, 105;665~672
- 6 Zhu Y, Clark R H J, David G H. A novel isothermal electrochemical microcalorimeter. 13th IUPAC conference on chemical thermodynamics. Clermont-Ferrand, France, July 17-22, 1994;21
- 7 Randles J E B, Somerton K W. Kinetics of rapid electrode reactions, *Trans. Faraday Soc.*, 1952, 48;951~955
- 8 Dean J A. *Lange's handbook of chemistry*. 14th Edition, McGraw-Hill, Inc., 1992, 6;77