

吸附物种在金纳米电极上的表面扩散

苏宝法, 王 玮, 詹东平*, 任 斌, 田中群

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 应用激光加热拉伸法制备金纳米电极, 研究了非金属物种氧和碘在金纳米电极表面的吸附以及金属铅和铜在金纳米电极表面的欠电势沉积行为, 观察到吸附物种在金纳米电极上显著的表面扩散现象。

关键词: 金纳米电极; 吸附; 欠电势沉积; 扩散

中图分类号: O646

文献标识码: A

纳米电极不仅具有优良的传质特性, 在电极过程动力学和电化学微体系研究中已被广泛应用^[1-4], 而且具有明显的纳米效应: 当表面扩散层厚度接近其双电层厚度时, 双电层的性质将对电子的转移速率和稳态极限电流产生显著影响^[5-8]. 而它的表观几何尺寸, 则对纳米电极/溶液界面的结构以及反应特性具有十分重要的作用. 在电化学研究中, 通常根据经典氧化还原电对(三氯六氨合钌或者二茂铁衍生物)的稳态极限电流计算纳米电极的几何尺寸, 该法与由电镜测定的结果无明显差别($r > 20 \text{ nm}$)^[9]. 然而, 在研究法拉第吸附、电催化和电沉积等电化学界面现象时, 却需要精确探明电极的真实表面积, 即有效活性面积. 因为这些界面现象所涉及的界面吸附、吸附物种的表面扩散、位交换、溢流和反溢流、新相生长等过程, 对于阐释纳米催化剂的催化机理和金属电沉积初始阶段的电化学特性具有重要意义^[10-11]. 例如, 当固体表面存在化学势梯度场以及扩散物质的浓度变化或样品表面的形貌变化时, 吸附物种就会发生表面扩散. 作者率先研究了铂纳米电极上的氢吸附行为^[10], 根据欠电势吸附氢原子的积分电量, 计算得到的“真实表面积”竟高出由经典氧化还原电对计算的表观面积几个数量级, 说明了在铂纳米电极/溶液界面上生成的氢吸附原子会沿着铂表面发生明显的扩散; 而且, 计时电量法还同时表明吸附氢原子在 Pt/SiO₂ 界面存在着溢

流和反溢流现象, 其中溢流是自发过程, 但反溢流过程则要求一定的过电位, 这在传统的双层区产生了一个表征吸附氢原子的脱附峰. 本文应用激光加热拉伸法制备金纳米电极, 研究了非金属物种(氧、碘)在金纳米电极表面的吸附以及金属物种(铅、铜)在金纳米电极表面的欠电势沉积行为, 同时观察到了吸附物种在该电极上的表面扩散.

1 实验

1.1 试剂

甲醇二茂铁(FcMeOH), 三氯六氨合钌($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$), 硫酸(H_2SO_4), 硫酸铜(CuSO_4), 盐酸(HCl), 高氯酸铅($\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$), 氯化钾(KCl), 碘化钾(KI), 高氯酸(HClO_4), 高氯酸钠(NaClO_4), 氯化铁(FeCl_3), 以上均为分析纯或其以上品级. 水溶液使用超纯水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, Milli-Q, Millipore Co.)配制.

1.2 金纳米电极制备

将 $25 \mu\text{m}$ 的 Au 丝放入玻璃毛细管(ID 0.2 mm, OD 1 mm, length 10 mm)中部, 由 P-2000 玻璃电极控制仪(Sutter Co.)制备纳米电极: 即在抽真空条件下, 利用激光加热将 Au 丝包封在玻璃毛细管中部, 并于加热的同时拉断玻璃毛细管, 形成纳米级尖端. 然后在视频监视器的监测下, 用精细磨针仪(Micro Grinder EG-400)小心打磨, 得到盘状金纳米电极.

收稿日期: 2011-03-30, 修订日期: 2011-06-09 * 通讯作者, Tel: (86-592) 2185797, E-mail: dpzhan@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(No. 20973142), NSFC-NSF 中美化学领域合作项目(No. 21061120456), 国家自然科学基金委界面电化学创新群体(No. 21021002)资助

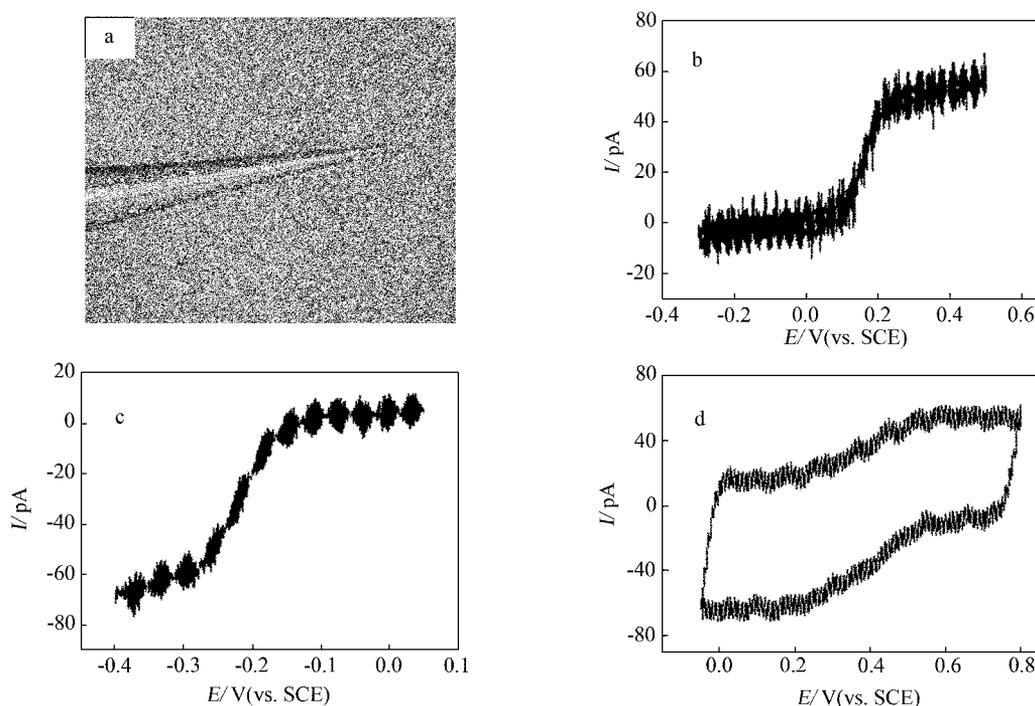


图1 金纳米电极的光学显微照片(a)及同一电极在1 mmol/L FeMeOH(b), Ru(NH₃)₆Cl₃(c)和FeCl₃(d)溶液中的循环伏安曲线(扫描速率:b. 20 mV·s⁻¹; c. 20 mV·s⁻¹; d. 500 mV·s⁻¹)

Fig. 1 Optic photograph of a gold nanoelectrode (a) and cyclic voltammograms of the same gold nanoelectrode in 1 mmol/L FeMeOH (b), Ru(NH₃)₆Cl₃ (c) and FeCl₃ (d), respectively scan rate: b. 20 mV·s⁻¹; c. 20 mV·s⁻¹; d. 500 mV·s⁻¹

1.3 循环伏安研究

电化学实验使用 PARSTAT 2273 恒电位仪 (Ametek Co.). 电解池置于接地良好的屏蔽箱中以降低噪音干扰. 两电极体系, 以金纳米电极为工作电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 或 Ag 丝为参比电极. 实验前溶液通 N₂ 除氧, 实验过程保持 N₂ 气氛. 对于吸脱附体系, 由于法拉第吸脱附电流与扫描速率成正比, 因此实验过程中均取较高的扫描速率以提高测量的信噪比.

2 结果与讨论

2.1 金纳米电极的循环伏安表征

图1给出金纳米电极的光学显微照片(a)及FeMeOH(b), Ru(NH₃)₆³⁺(c)和Fe³⁺(d)在同一金纳米电极上的循环伏安曲线. 可以看出, 各CV扫描(b~d)都呈现良好的稳态极化特征, 而且经过精细打磨后的金纳米电极, 其几何形状近于圆盘状^[12-13], 故可利用圆盘电极的稳态极限电流计算纳米电极的表现几何半径:

$$i_{ss} = 4nFDc_a \quad (1)$$

式中 i_{ss} 为稳态极限电流, n 为反应电子数, F 为法拉第常数, D 为反应物的扩散系数, C 为反应物浓度, a 为电极半径. 依据 FeMeOH 的扩散系数为 $7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[14], 算得该电极的表现几何半径为 166 nm. 并且由此计算出 Ru(NH₃)₆Cl₃ 和水合 Fe³⁺ 的扩散系数分别为 $6.9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $4.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, 与文献报道的 $6.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Ru(NH₃)₆³⁺)^[12] 和 $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ (Fe³⁺)^[15] 基本一致, 表明本测算方法可靠. 又从图1可见, 在3种氧化还原电对的 CV 曲线上 (b~d) 均未出现电极材料和包封玻璃界面薄层溶液相的特征电流峰, 表明该电极无漏液^[10, 16]. 本文后续实验所用的金纳米电极若无特别说明, 均以 Ru(NH₃)₆³⁺ 为基准物, 快速伏安扫描表征, 确保金纳米电极不漏液, 然后根据稳态极限电流计算其表现几何半径.

2.2 氧在金纳米电极上的吸附和表面扩散

实验表明在完全去除溶解氧的 0.5 mol/L 硫酸溶液中, 氧吸附物种在金纳米电极表面的吸脱附行为与一般宏观尺度的金电极基本一致 (见图2), 说明该金纳米电极表面也呈现多晶面共存的

统计特征. 据式(1)计算,该电极的表现几何半径为 77 nm,表观几何面积 18617 nm^2 . 而氧吸附物种在金电极上的饱和吸附量为 $386 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[17],依照氧脱附的积分电量 $2.75 \times 10^{-11} \text{ C}$,计算得出该金电极表面的粗糙因子为 376. 如此大的表面粗糙度是不可能的,唯一合理的解释就是氧吸附物种在金电极表面的扩散,这在 Tu 等人的粉末微电极研究中得到过证实^[11]. 在金纳米电极/电解质溶液界面反应区,氧吸附物种的表面浓度远大于毗邻金表面区域,形成一个动态的浓度梯度,氧吸附物种沿着金表面扩散,其毗邻的区域即称扩散区;又因该纳米电极金属丝的尖端随着实验的进行迅速由纳米尺度增加到微米尺度,其表面能量的不均一性,也加剧了吸附原子表面扩散的深度.

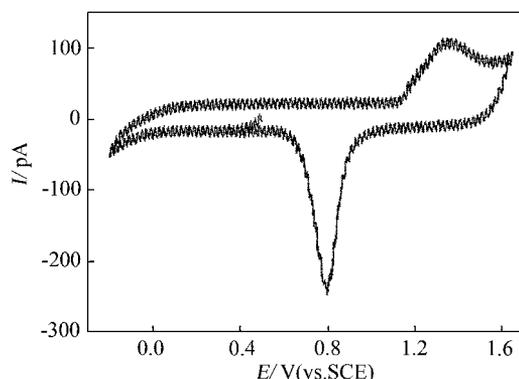


图 2 金纳米电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的循环伏安曲线(扫描速率: 1 V/s, 电极表现几何半径 77 nm)

Fig. 2 The cyclic voltammogram of the gold nanoelectrode in 0.5 mol/L H₂SO₄ scan rate: 1 V/s, the apparent radius of the electrode was 77 nm

2.3 碘在金纳米电极上的吸附和表面扩散

图 3 给出金纳米电极在 1 mmol/L KI (a) 和 FcMeOH (b) 溶液中的循环伏安曲线. 据图,可从其稳态极限电流分别计算电极的表现半径,依次为 17.2 nm (a) 和 17.3 nm (b). 二者基本一致,表明相关电子转移反应只在金纳米电极/溶液界面发生. 将经过 I₂/I 氧化还原处理之后的金纳米电极经超纯水冲洗干净,转移到 0.1 mol/L 的高氯酸溶液中,从双层区开始作阳极扫描,在氧吸附区观察到 1 个明显的氧化峰,第 2 周以后伏安行为则趋于稳定 (c). 可以认为第 1 周和第 2 周氧吸附区

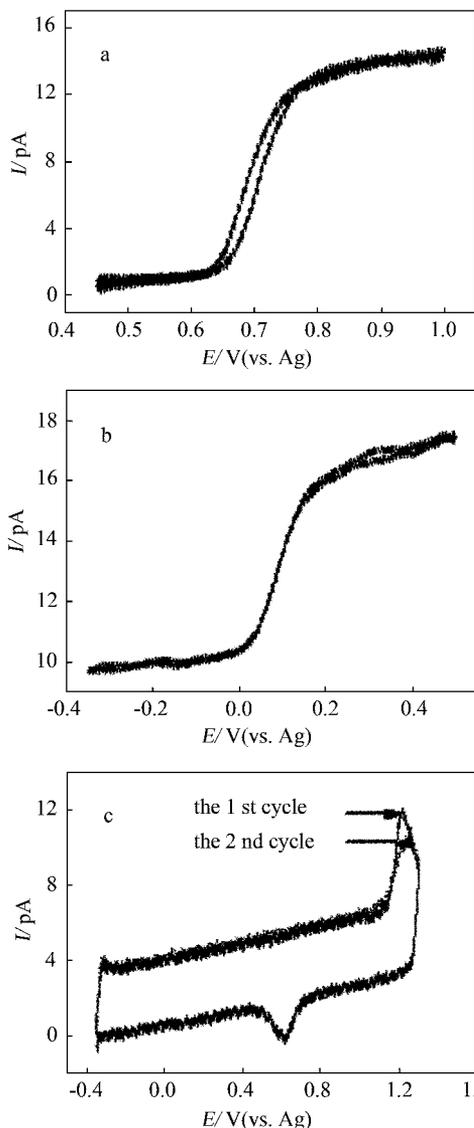


图 3 同一金纳米电极在 1 mmol/L 的 KI (a) 或 FcMeOH (b) 溶液中及该电极经过吸附碘预处理后在 0.1 mol/L 高氯酸中 (c) 的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the same gold nanoelectrode in different solutions

a. 1 mmol/L KI $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; b. 1 mmol/L FcMeOH $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; c. 0.1 mol/L HClO₄, the electrode was pretreated in 1 mmol/L KI to accumulate the faraday adsorptive I₂, $500 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

的电量差是由吸附的 I₂ 引起的,单位面积的 I₂ 氧化成碘酸所需电量为 $500 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[18],若根据由 I₂ 氧化成 IO₃⁻ 所消耗的电量,即可计算吸附 I₂ 所占据的面积为 $3.4 \times 10^4 \text{ nm}^2$,由该面积得到的粗糙因子为 36,表明吸附的碘原子在金电极表面有扩散.

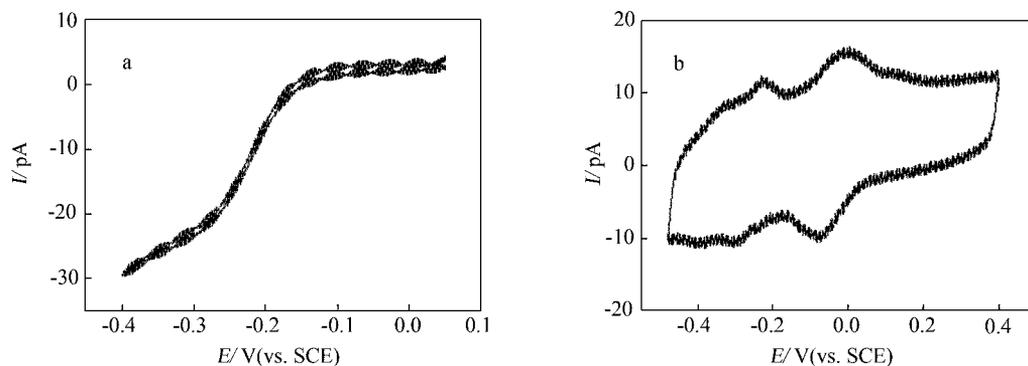


图4 金纳米电极在 1 mmol/L $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 溶液中 (a) 及同一纳米电极上铅欠电位沉积 (b) 的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of the gold nanoelectrode in 1 mmol/l $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ (a) and the typical cyclic voltammogram of Pb UPD on the same gold nanoelectrode (b) scan rate: a. $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, b. $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; electrolyte: b. 1 mmol/L $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 + 0.1 \text{ mol/L HClO}_4$; the apparent radius of the electrode: 77 nm

表1 根据不同方法估算的金纳米电极的粗糙因子
Tab. 1 Rough factor (RF) of the gold nanoelectrode estimated based on different methods

Radius / nm	RF1	RF2	RF3
	$(S_{\text{oad}}/S_{\text{geo}})$	$(S_{\text{Cu UPD}}/S_{\text{geo}})$	$(S_{\text{Pb UPD}}/S_{\text{geo}})$
16	459	366	314
62	435	205	218
77	385	134	136

2.4 铅在金纳米电极上的欠电势沉积

金属欠电势沉积本质上是金属原子在电极表面上的电化学吸附行为^[19]。为进一步确认纳米金电极吸附原子的表面扩散现象,本文同时研究了铅在金纳米电极表面的欠电势沉积,其典型循环伏安曲线如图 4b 所示,与文献报道的基本符合^[20]。根据铅在金电极上的饱和吸附浓度 ($300 \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ ^[21]) 以及铅脱附的积分电量,算出该电极的活性面积为 $2.6 \times 10^6 \text{ nm}^2$ 。又从图 4a 可得该电极的表观半径为 77 nm,粗糙因子为 136,说明欠电势沉积的铅在金电极表面也存在表面扩散。

同法,发现在金纳米电极上欠电势沉积的铜也有表面扩散。表 1 列出根据氧吸附和铜、铅欠电势沉积电量计算的粗糙因子。显示该电极活性面积竟比表观面积高出数百倍,说明这些表面吸附物种在金纳米电极表面发生了显著的表面扩散,这与作者在铂纳米电极上的研究结果一致^[10]。

以上结果表明,从经典的氧化还原电对看,如二茂铁的衍生物、六氨合钨以及水合铁离子等,因

其离子半径很大 (360 ~ 422 pm), 很难渗透到玻璃包封层的内部,故而没有薄层电解的特征电流峰出现^[22]。另一方面,这些氧化还原电对在金电极表面不发生吸附,从而极化时也不会产生吸附电流。但对具有表面吸附行为的原子或小分子,如氧、碘以及欠电势沉积的铅等都会表现出非常奇异的特征,即由吸脱附电量计算的活性表面积远大于根据式 (1) 计算的表观几何面积。这是因为在极化的电极/溶液界面发生法拉第吸附反应时,其反应界面与毗邻的金表面之间也伴随着出现了吸附物种的表面浓度梯度,这是吸附物种表面扩散的驱动力;另一方面,金电极的表面状态(晶格缺陷或台阶)以及金表面与吸附原子的相互作用(位交换)等也会促使吸附原子自发地迁移至能量最合适的位点^[23]。这些因素共同促使吸附原子在金纳米电极表面发生扩散,其中氢、氧物种甚至会发生溢流和反溢流现象^[10]。

3 结论

应用激光拉制法制备的金纳米电极,其电极半径与由不同氧化还原电对稳态极限电流和相关公式计算得出的基本一致,而且对应的循环伏安曲线未出现薄层溶液的特征电流峰。表明利用稳态伏安法测算纳米电极尺寸的方法是可靠的,即电极封装良好。在保证电极不漏液的前提下,研究法拉第吸附的氧、碘以及欠电势沉积的铅,发现吸附原子在纳米电极表面都存在显著的扩散,导致依据吸附原子吸脱附电量算出的活性面积要远大于其几何面积。况且,随着纳米电极尺寸的减小,其由氧脱附方法算得的粗糙因子越大,同时也

比由铜、铅欠电位法所得的结果明显增大。深入的实验和理论研究正在进行中。

参考文献(References):

- [1] Watkins J J ,Chen J ,White H S ,et al. Zeptomole voltammetric detection and electron-transfer rate measurements using platinum electrodes of nanometer dimensions [J]. *Anal Chem* ,2003 ,75(16) : 3962-3971.
- [2] Sun P ,Mirkin M V. Kinetics of electron-transfer reactions at nanoelectrodes [J]. *Anal Chem* ,2006 ,78(18) : 6526-6534.
- [3] Wightman R M. Probing cellular chemistry in biological systems with microelectrodes [J]. *Science* ,2006 ,311(5767) : 1570-1574.
- [4] Sun P ,Laforge F O ,Abeyweera T P ,et al. Nanoelectrochemistry of mammalian cells [J]. *PNAS* ,2008 ,105(2) : 443-448.
- [5] Morris R B ,Franta D J ,White H S. Electrochemistry at platinum bane electrodes of width approaching molecular dimensions: breakdown of transport equations at very small electrodes [J]. *J Phys Chem* ,1987 ,91(13) : 3559-3564.
- [6] Smith C P ,White H S. Theory of the voltammetric response of electrodes of submicron dimensions. Violation of electroneutrality in the presence of excess supporting electrolyte [J]. *Anal Chem* ,1993 ,65(23) : 3343-3353.
- [7] Sun Y ,Liu Y ,Liang Z ,et al. On the Applicability of conventional voltammetric theory to nanoscale electrochemical interfaces [J]. *J Phys Chem C* ,2009 ,113(22) : 9878-9883.
- [8] Liu Y ,He R ,Zhang Q ,et al. Theory of electrochemistry for nanometer-sized disk electrodes [J]. *J Phys Chem C* ,2010 ,114(24) : 10812-10822.
- [9] Agyekum I ,Nimley C ,Yang C X ,et al. Combination of scanning electron microscopy in the characterization of a nanometer-sized electrode and current fluctuation observed at a nanometer-sized electrode [J]. *J Phys Chem C* ,2010 ,114(35) : 14970-14974.
- [10] Zhan D ,Velmurugan J ,Mirkin M V. Adsorption/desorption of hydrogen on Pt nanoelectrodes: Evidence of surface diffusion and spillover [J]. *J Am Chem Soc* ,2009 ,131(41) : 14756-14760.
- [11] Tu W Y ,Liu W J ,Cha C S ,et al. Study of the powder/membrane interface by using the powder microelectrode technique I. The Pt-black/Nafion (R) interfaces [J]. *Electrochimica Acta* ,1998 ,43(24) : 3731-3739.
- [12] Shao Y H ,Mirkin M V ,Fish G ,et al. Nanometer-sized electrochemical sensors [J]. *Anal Chem* ,1997 ,69(8) : 1627-1634.
- [13] Katemann B B ,Schuhmann W. Fabrication and characterization of needle-type Pt-disk nanoelectrodes [J]. *Electroanalysis* ,2002 ,14(1) : 22-28.
- [14] Velmurugan J ,Sun P ,Mirkin M V. Scanning electrochemical microscopy with gold nanotips: the effect of electrode material on electron transfer rates [J]. *J Phys Chem C* ,2009 ,113(1) : 459-464.
- [15] Benari M D ,Hefter G T. Electrochemical characteristics of the iron(III) /iron(II) system in dimethyl sulfoxide solutions [J]. *Electrochim Acta* ,1991 ,36(3-4) : 471-477.
- [16] Cha C S(查全性) . Introduction to the kinetics of electrode processes(电极过程动力学导论) [M]. Beijing: Science Press ,2002: 345-376.
- [17] Bard A J ,Faulkner L R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications* [M]. New York: John Wiley & Sons Inc ,2001: 167-167.
- [18] Rodriguez J F ,Mebrahtu T ,Soriaga M P. Determination of the surface area of gold electrodes by iodine chemisorption [J]. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem* ,1987 ,233(1/2) : 283-289.
- [19] Sanchez-Sanchez C M ,Vidal-Iglesias F J ,Sollak-Gullon J ,et al. Scanning electrochemical microscopy for studying electrocatalysis on shape-controlled gold nanoparticles and nanorods [J]. *Electrochimica Acta* ,2010 ,55(27) : 8252-8257.
- [20] Henderson M J ,Bitziou E ,Hillman A R ,et al. Lead underpotential deposition on polycrystalline gold electrode in perchloric acid solution—a combined electrochemical quartz crystal microbalance and probe beam deflection study [J]. *Journal of the Electrochemical Society* ,2001 ,148(3) : E105-E111.
- [21] Liu Y ,Bliznakov S ,Dimitrov N. Comprehensive study of the application of a Pb underpotential deposition-assisted method for surface area measurement of metallic nanoporous materials [J]. *J Phys Chem C* ,2009 ,113(28) : 12362-12372.
- [22] Velmurugan J ,Zhan D P ,Mirkin M V. Electrochemistry through glass [J]. *Nature Chemistry* ,2010 ,2(6) : 498-502.
- [23] Zhou S M(周绍民) . *Metal electrodeposition—principles and methods(金属电沉积—原理与研究方法)* [M]. Shanghai: Sience and Technology Press ,1987: 197-242.

Surface Diffusion of Adsorptive Species on Gold Nanoelectrodes

SU Bao-fa , WANG Wei , ZHAN Dong-ping* , REN Bin , TIAN Zhong-qun
(*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces , and Department of Chemistry , College of Chemistry and Chemical Engineering , Xiamen University , Xiamen 361005 , Fujian , China*)

Abstract: Gold nanoelectrodes were prepared successfully by a programmed laser puller. The Faraday adsorptions of oxygen and iodine and the underpotential deposition of lead on the gold nanoelectrodes were investigated. The results showed that the active areas of nanoelectrodes were dramatically higher than their apparent geometry areas , which is caused by the surface diffusion of adsorptive species from the nanoscale gold/electrolyte interface to the adjacent gold surface.

Key words: gold nanoelectrodes; Faraday adsorption; underpotential deposition; surface diffusion