

锌在金电极上的欠电位沉积

郭 雷 胡 舸 李文坡* 张胜涛

(重庆大学化学化工学院 重庆 400044)

摘 要 采用循环伏安法和计时电流法,研究了强碱溶液中锌在金电极上的欠电位沉积。通过改变锌离子浓度和扫描速率等实验参数,在约 -0.935 V (vs. SCE) 开始出现锌的欠电位沉积,并且金属离子浓度的变化可能会影响到欠电位沉积过程的动力学机制;计时电流实验证实,锌欠电位沉积于金衬底上遵循的是受掺入吸附原子控制的二维瞬时成核和生长机制;且 OH^- 离子的吸附对锌欠电位沉积具有重要的影响。

关键词 锌,金电极,欠电位沉积

中图分类号:O646.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)02-0214-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20090

欠电位沉积(Underpotential Deposition, UPD),是指一种金属在较热力学平衡电位更正处沉积在另一基体上的现象。一般认为,这是由于沉积原子之间的相互作用弱于基底与沉积原子之间的相互作用,从而形成分布均匀的亚单层或完整的单层,这种吸附原子层可以改变电极表面的结构和组成,使电极活性增强^[1]。UPD 在电合成^[2]、电催化^[3]、金属防腐和燃料电池催化^[4]方面显示出重要的应用价值,近几十年来已成为研究的热点。例如:贾冰玉等^[5]通过研究 Sn^{2+} 在金电极上的欠电位沉积,精确测定出 $1.0 \times 10^{-9}\text{ mol/L}$ 超低 Sn^{2+} 浓度;欠电位沉积 Ru 修饰的 Pt 电极能大大促进甲醇的氧化^[6];Pb 和 Tc 的单原子层可使金镀层更加均匀光亮^[7]。

Zn 具有优良的抗大气腐蚀性能,在常温下表面易生成一层保护膜,主要被用于钢材和钢结构件的表面镀层,广泛用于汽车、建筑、船舶和轻工等行业。但是,已有的研究主要集中于 Ag、Cu、Cd、Hg、Sn、Pb 和 Sb 等在 Pt、Au 电极表面的欠电位沉积研究,Zn 欠电位沉积研究仅有少量报道。一些研究组通过电化学石英晶体微天平(EQCM)^[8]、扫描隧道电子显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)^[9]、X 射线吸收谱(XAS)^[10]、放射元素追踪^[11]和热力学处理^[12]等方法,研究了各种酸性溶液中多晶和单晶 Pd、Au 和 Pt 电极上的锌 UPD 层的形态结构, PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 和卤素阴离子特性吸附对 Zn 的欠电位沉积的影响。

基于以上考虑,本文应用循环伏安法和计时电流法,研究了碱性介质中 Au 电极上 Zn 的欠电位沉积,通过改变锌离子浓度和扫描速率等实验参数探索 Zn 欠电位沉积的成核机理,并分析了 OH^- 吸附对其沉积影响。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

电化学实验使用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660B 型电化学工作站,结合自制标准三电极电化学体系,工作电极为 Au 电极(直径 4 mm),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为 $3.5\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ Pt-Ag(1%)电极;KQ50-DE 型超声波清洗器由昆山市超声仪器有限公司生产;固态物质组成采用美国 Jordan Valley 公司生产的 EX-Calibur 型 X 射线荧光能谱仪测试。

氧化锌(化学纯,重庆市北碚化学试剂厂),氢氧化钠(分析纯,成都市科龙化工试剂厂),高纯 N_2 气(纯度为 99.999%,重庆金铭商贸有限公司)。

1.2 实验方法

本文所提及的电位均相对于饱和甘汞电极(SCE),所有实验均在室温进行。电化学沉积实验开始前,向电解液中通入高纯 N_2 气 30 min,以驱除溶解的 O_2 气;工作电极依次用 1.0、0.3 和 0.05 μm 的氧化铝抛光粉打磨,用乙醇、二次蒸馏水分别超声 5 min,在 $-0.2 \sim 1.6$ V 电压范围内用 0.5 mol/L 硫酸活化,直至得到稳定的循环伏安图为止;锌溶液配制时首先将 ZnO 溶解在浓 NaOH 液中,然后采用超纯水(电阻率需 18.25 $M\Omega \cdot cm$)进行稀释,调节至所需的浓度。通过调节锌浓度、扫描速率、阶跃电位等因素进行循环伏安和计时电流实验。

2 结果与讨论

2.1 锌在金电极上的循环伏安特性

由文献^[13]可知,在 NaOH 浓度为 1 mol/L 时,溶液中 Zn^{2+} 以 $Zn(OH)_4^{2-}$ 配离子形式存在。图 1 为 Au 电极在 1 mol/L NaOH 溶液中加 $Zn(OH)_4^{2-}$ (实线)和没加 $Zn(OH)_4^{2-}$ (虚线)的循环伏安扫描曲线(CV)。电位扫描范围为 0.56 ~ -1.27 V,图 1 中 2 条曲线均出现 C1、C2 两个阴极峰,C1 对应阳极峰 A1,C2 阳极峰不明显。由于 $Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$ 电极电势为 -1.456 V(SCE),而本实验体系在约 -1.30 V 处发生大量析氢反应,不能观察到锌的体相电沉积现象,故本文只对锌欠电位沉积现象加以论述。当电位继续负向扫描(图 1 实线),第 3 个还原峰 C3(-0.938 V)出现,且在正向扫描中有氧化电流峰 A3 与之对应。

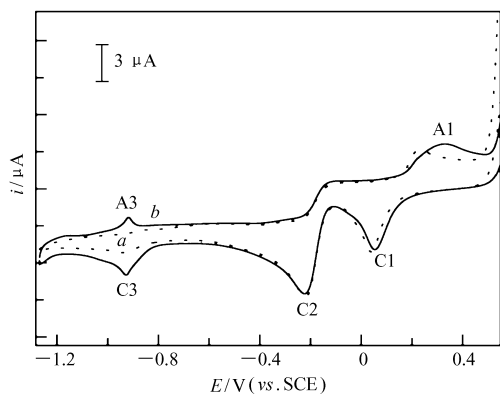


图 1 金电极在不同溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of Au electrode in different solutions

a. 1 mol/L NaOH solution (dash line); b. 3 mmol/L $Zn(OH)_4^{2-}$ + 1 mol/L NaOH (solid line)

Potential scan rate: 5 mV/s

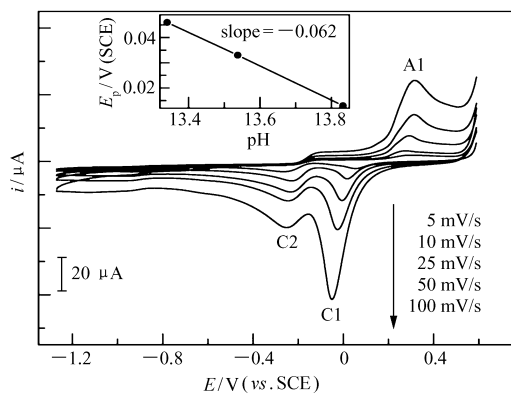


图 2 金电极在 1 mol/L NaOH 溶液中采用变化的扫描速率进行伏安扫描的叠加图

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Au electrode in 1 mol/L NaOH solution at different potential sweep rates (from 5 to 100 mV/s)

The inset shows CV peak potential against logarithm of activity of NaOH

Potential scan rate: 5 mV/s

从图 2 可看出,在不同扫速下,峰 C1 和 A1 的半峰宽基本保持不变(约 90 mV),峰 C1 的峰值电位与 pH 值有 -0.062 V/pH 的斜率,故它们可能是部分 OH^- 在金电极上产生的 $OH^- \rightleftharpoons OH(ads) + e^-$ 反应所成的峰,C2 峰为未除净的氧物种的还原峰^[14]。

图 3 给出在不同浓度的 $Zn(OH)_4^{2-}$ 溶液中,锌在金衬底上的循环伏安图的细微差别。因为欠电位过程具有表面限制特征,因此欠电位电量与离子浓度无关。根据积分峰 C3 和 A3 的电流分析看,尽管浓度发生了改变,但峰 C3 和 A3 的电量是恒定的,不受锌离子浓度的影响。这暗示 C3 和 A3 是一对欠电位还原和氧化峰,C3 峰对应于 Zn 在 Au 上的欠电位沉积,A3 峰则对应于欠电位沉积 Zn 的阳极溶解。图 3 插图 B 以不同锌浓度下 C3 峰的峰值电位对浓度对数作图,得到斜率约 0.061 V/ $\lg([Zn(OH)_4^{2-}])$ 的直线,表明表观电子转移数目 n_a 为 1。由图 3 插图 A 可见,降低锌离子浓度能引起

还原峰 C3 偏移至更负的电位。说明随着锌离子浓度降低,沉积过程更缓慢。其原因可能是这一浓度的降低导致物质质量传输至电极表面受到了限制,锌欠电位沉积动力学机制发生了改变。在碲欠电位沉积在金电极系统中发现,碲离子浓度对欠电位沉积特性造成类似影响^[15]。

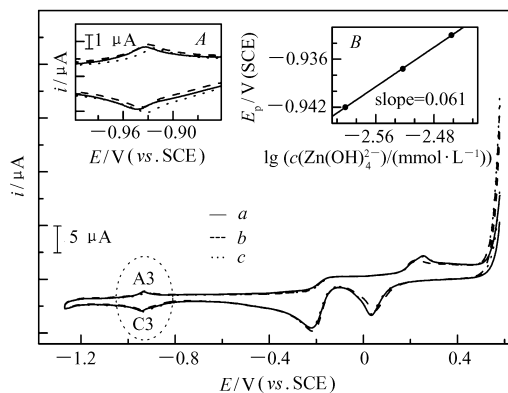


图3 金电极在不同 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 浓度溶液中的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of Au electrode in mixed solutions containing different concentration of $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ (2.5 ~ 3.5 mmol/L and 1 mol/L NaOH)

A. is an enlarged picture; B. shows CV peak potential against logarithm of $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. $c(\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-})/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$;

a. 2.5; b. 3.0; c. 3.5

Potential scan rate: 5 mV/s

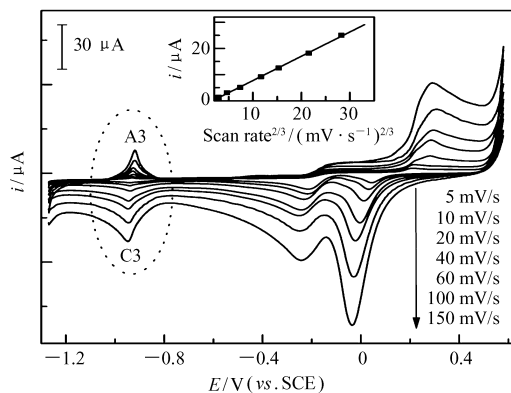


图4 金电极在 3 mmol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 1 mol/L NaOH 溶液中采用变化的扫描速率进行伏安扫描的叠加图

Fig. 4 Cyclic voltammograms of Au electrode in a 3 mmol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 1 mol/L NaOH solution at different potential sweep rates

The inset shows CV peak current for C3 against $v^{2/3}$

基于 Maestre 等^[16]提出的二维相变模型,研究了循环伏安扫描速率对锌欠电位沉积峰的影响。由图4可见,还原峰 C3 的电位和氧化峰 A3 的电位随着扫描速率的增加均发生了偏移,且这2个峰之间的电位差 ΔE_p 以及 C3 和 A3 的半峰宽均随扫描速率的增加而增加,欠电位峰 C3 的峰电流 I_p 与 $v^{2/3}$ 呈良好的线性关系。图5显示, $\lg I_p$ 对 $\lg v$ 有 0.64 的斜率, $\lg \Delta E_p$ 对 $\lg v$ 斜率为 0.36,这与模型中 0.60、0.40 的理论值很接近。根据以上分析,实验数据与所取模型基本吻合,因此,锌在金电极上的欠电位沉积是一个二维的成核和生长过程。该特性与 Ballesteros 等^[17]和 Díaz-Arista 等^[9]研究结果十分相似。

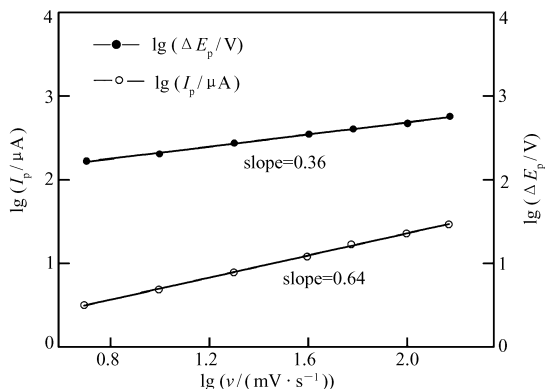


图5 ΔE_p 与 I_p 相对扫描速率 $\lg v$ 的依赖关系

Fig. 5 Dependence of the peak current for C3 (I_p), and the difference between the oxidation and the reduction peaks (ΔE_p) on $\lg v$

Experimental conditions are described as in Fig. 4

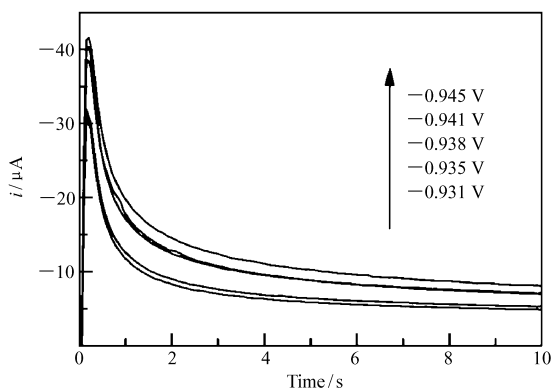


图6 3 mmol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 1 mol/L NaOH 溶液中锌在金电极电沉积的电流-时间暂态曲线

Fig. 6 Current-time transient curves obtained at different potentials during the reduction of zinc on Au in 3 mmol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 1 mol/L NaOH solution

2.2 锌在金电极上的计时电流分析

图6为不同电位条件下3 mmol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 1 mol/L NaOH 溶液中锌在金电极上电结晶的恒电位暂态电流曲线。从图6可以看出,每个电位下的电流最终并没有聚合于平板电极的极限电流,这不符合 Tarallo 和 Heerman 提出的扩散控制下的三维晶核生长理论^[18],进一步证实了上述结论的可靠性。为此采用由 Bewick 等^[19]提出的掺入吸附原子格子模型研究其二维成核过程,不同成核机理的恒电位暂态电流方程为:

$$\frac{i}{i_m} = \frac{t}{t_m} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{t}{t_m} \right)^2 - 1 \right] \right\} \quad \text{瞬时成核 (instantaneous)} \quad (1)$$

$$\frac{i}{i_m} = \left(\frac{t}{t_m} \right)^2 \exp \left\{ -\frac{2}{3} \left[\left(\frac{t}{t_m} \right)^2 - 1 \right] \right\} \quad \text{连续成核 (progressive)} \quad (2)$$

式中, i_m 和 t_m 为图6中不同电位下所达到的最大电流值及其相对应的时间。图7为方程(1)和(2)的理论曲线及电位 -0.938 V 下的实验曲线,可以看出,实验值与瞬时二维成核理论曲线有很好的吻合性。图8为恒电位沉积15 min 后金属表面层的 X 射线能谱图,检测到有 Zn 元素存在,这与理论分析相一致。

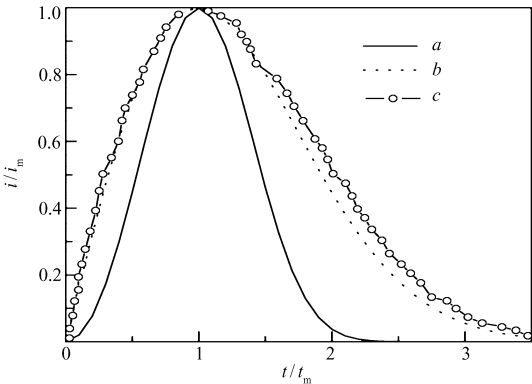


图7 $i/i_m \sim t/t_m$ 的实验 ($E = -0.938 \text{ V}$) 与理论对比曲线

Fig. 7 Comparison of a dimensionless experimental plot recorded at $E = -0.938 \text{ V}$ with dimensionless plots for 2D nucleation obtained using equations (1) and (2)

a. progressive; b. instantaneous; c. experimental

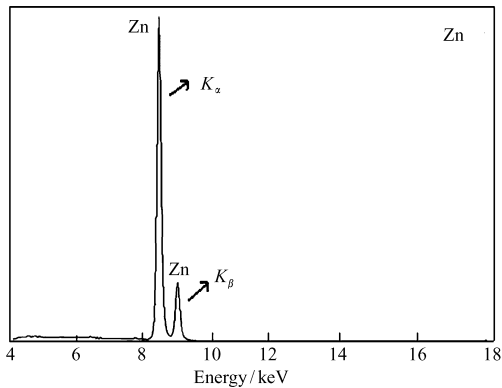
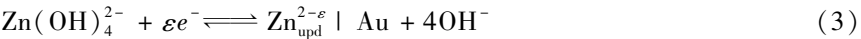


图8 金电极在 3 mmol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 1 mol/L NaOH 溶液中恒电位 ($E = -0.938 \text{ V}$) 沉积 15 min 所得金属的 X 射线荧光能谱图

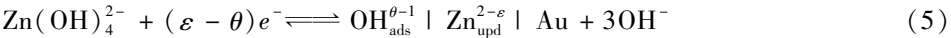
Fig. 8 EDXRF plot of the deposition onto Au electrode at $E = -0.938 \text{ V}$, time = 15 min from solution 3 mmol/L $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ + 1 mol/L NaOH

2.3 OH^- 吸附对锌欠电位沉积的影响

体系中锌 -0.938 V 的欠电位沉积值与其本体沉积电位 -1.456 V 偏移值 ΔE_p 为 0.518 V, 这比 Trasatti 等^[20]提出的 $\Delta E_p \approx \Delta\psi/F = 0.7 \text{ V}$ ($\Delta\psi$ 为沉积金属锌和基底金电极之间的功函差值, F 为法拉第常数) 偏低, 这是由于 OH^- 特性吸附在锌欠电位层的缘故。采用 Adzić 等^[21]提出的伪平衡态条件下欠电位沉积的准能斯特方程, 可得出此碱性体系中锌欠电位沉积大体经过以下 2 个过程: 1) 锌离子欠电位沉积 (转移电子数为 ε); 2) OH^- 在锌欠层的吸附 (转移电子数 θ)。可表示如下:



然而过程(3)和(4)并不是孤立进行的,将它们相加得出:



在上文中已知, 锌欠电位沉积的表观电子转移数目 n_a 为 1, 则有 $\varepsilon - \theta = 1$; 由图2得知, OH^- 在 Au 基底和 Zn 欠层上氧化还原量是相等的, 则 $\theta = 1$, 从而 $\varepsilon = 2$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 被还原为 Zn^0 态。由式(3)看出, ε 实为 $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ 生成 UPD 层所转移的真实电子数, 数目为 2, 这与 Aramata 等^[22]在磷酸盐体系中得到

的结论相一致。体系中锌欠电位沉积过程可表示如下:



可见, OH^- 以在欠电位沉积层上和锌原子共吸附的形式影响其沉积过程, 从而有助于形成稳定有序的欠电位沉积晶格结构。

3 结 论

通过系列电化学方法, 研究了碱性介质中锌在多晶金电极上欠电位沉积行为。结果表明, 锌欠电位沉积于金衬底上初始沉积电位约为 -0.935 V , 且遵循掺入吸附原子控制的二维瞬时成核和生长机制; OH^- 在锌欠层上形成共吸附结构, 可增加欠电位吸附的锌的稳定性, 从而形成具有较高电极活性的单层结构。

参 考 文 献

- [1] Wu H C, Yau S L. *In Situ* Scanning Tunneling Microscopy of Underpotential Deposition of Lead on Cu(100) in Sulfuric Acid Solutions[J]. *Phys Chem B*, 2001, **105**(29):6965-6971.
- [2] Huang J F. Silver UPD Ultra-thin Film Modified Nanoporous Gold Electrode with Applications in the Electrochemical Detection of Chloride[J]. *Talanta*, 2009, **77**:1694-1700.
- [3] ZHAO Jing, SUN Yue, LI Yongjun, *et al.* Preparation of Sandwich-Like' Au/Pt Composite Multilayer Films for Methanol Electrooxidation[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2011, **27**(8):1868-1874 (in Chinese).
赵静, 孙越, 李永军, 等. 三明治式多层 Au/Pt 复合薄膜的制备及其对甲醇的电氧化[J]. *物理化学学报*, 2011, **27**(8):1868-1874.
- [4] ZHANG Haiyan, CAO Chunhui, ZHAO Jian, *et al.* Recent Development of Pt-Based Core-Shell Structured Electrocatalysts in Fuel Cells[J]. *Chinese J Catal*, 2012, **33**(2):222-229 (in Chinese).
张海艳, 曹春晖, 赵健, 等. 燃料电池 Pt 基核壳结构电催化剂的最新研究进展[J]. *催化学报*, 2012, **33**(2):222-229.
- [5] JIA Bingyu, QIAO Zhiqing, WANG Chunming. The Analytical Application of the Underpotential Deposition Tin Monolayers on Gold Electrode[J]. *J Lanzhou Univ*, 2005, **41**(5):61-64 (in Chinese).
贾冰玉, 乔志清, 王春明. 锡在金电极上的欠电位单层沉积的分析应用[J]. *兰州大学学报*, 2005, **41**(5):61-64.
- [6] LI Lanlan, WEI Zidong, YAN Can, *et al.* Methanol Oxidation on a Pt Electrode Modified by Underpotential Deposition of Ru [J]. *Acta Phys Chem Sin*, 2007, **23**(5):723-727 (in Chinese).
李兰兰, 魏子栋, 严灿, 等. 甲醇在欠电位沉积 Ru 修饰 Pt 电极上的催化氧化[J]. *物理化学学报*, 2007, **23**(5):723-727.
- [7] McIntyre J D E, Peck W F. Electrodeposition of Gold[J]. *J Electrochem Soc*, 1976, **123**(12):1800-1813.
- [8] Aramata A, Taguchi S, Fukuda T, *et al.* Underpotential Deposition of Zinc Ions at Single Crystal Electrodes and the Effect of the Adsorbed Anions[J]. *Electrochim Acta*, 1998, **44**:999-1007.
- [9] Díaz-Arista P, Meas Y, Ortega R, *et al.* Electrochemical and AFM Study of Zn Electrodeposition in the Presence of Benzylideneacetone in a Chloride-based Acidic Bath[J]. *J Appl Electrochem*, 2005, **35**:217-227.
- [10] Jonathan R I L, Rachel L O, Timothy J O, *et al.* X-ray Absorption Spectroscopy Characterization of Zn Underpotential Deposition on Au(111) from Phosphate Supporting Electrolyte[J]. *Electrochim Acta*, 2010, **55**:8532-8538.
- [11] Varga K, Szaloki I, Somogyi A, *et al.* *In Situ* Radiotracer and Voltammetric Study of Zn Electrosorption on Noble Metal Electrodes[J]. *J Electroanal Chem*, 2000, **485**(2):121-127.
- [12] Marczonek R, Varga K. Adsorption Phenomena on Polycrystalline Gold Electrode Modified by Zn Adatoms[J]. *J Radioanal Nucl Chem*, 2006, **269**(1):29-42.
- [13] XU Shaoquan, XU Linyan. Coordination of Zinc with Hydroxo-ions in Aqueous Medium and Solubility Product for $\varepsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ Crystal[J]. *J South China Normal Univ*, 2002, (4):7-9 (in Chinese).
许绍权, 许聆彦. 锌与羟基的配位作用及晶状氢氧化锌的溶度积[J]. *华南师范大学学报*, 2002, (4):7-9.
- [14] ZHEN Chunhua. Adsorption and Oxidation of Amino Acids on Au Electrodes of Different Structures in Alkaline Solutions [D]. Xiamen: Xiamen University, 2007 (in Chinese).
甄春花. 碱性介质中氨基酸在不同结构金电极上的吸附和氧化[D]. 厦门: 厦门大学, 2007.
- [15] ZHU Wen, YANG Junyou, ZHOU Dongxiang, *et al.* Electrochemical Characterization of the Underpotential Deposition of Tellurium on Au Electrode[J]. *Acta Chim Sin*, 2007, **52**:3660-3666 (in Chinese).
朱文, 杨君友, 周东祥, 等. 碲在金电极上欠电位沉积的电化学行为[J]. *化学学报*, 2007, **52**:3660-3666.
- [16] Maestre M S, Rodríguez-Amaro R, Muñoz E, *et al.* Use of Cyclic Voltammetry for Studying Two-dimensional Phase

- Transitions: Behaviour at Low Scan Rates[J]. *J Electroanal Chem*, 1994, **373**(1/2): 31-37.
- [17] Ballesteros J C, Chañet E, Ozil P, *et al.* Electrochemical Studies of Zn Underpotential/Overpotential Deposition on a Nickel Electrode from Non-cyanide Alkaline Solution Containing Glycine[J]. *Electrochim Acta*, 2011, **56**: 5443-5451.
- [18] Heerman L, Tarallo A. Electrochemical Nucleation with Diffusion-limited Growth Properties and Analysis of Transients[J]. *Electrochem Comm*, 2000, **2**(2): 85-89.
- [19] Bewick A, Fleischmann M, Thirsk H R. Kinetics of the Electrocrystallization of Thin Films of Calomel[J]. *Trans Faraday Soc*, 1962, **58**(479): 2200-2216.
- [20] Trasatti S. Development of Work Function Approach to Underpotential Deposition of Metals-application to Hydrogen Evolution Reaction[J]. *Z Phys Chem*, 1975, **98**(1/6): 75-94.
- [21] Adžić R R, Feddrix F, Nikolić B Z, *et al.* The Elucidation of Hydrogen and Anion Adsorption on Pt(111) through the Coadsorption of Metal Adatoms and Carbon-monoxide[J]. *J Electroanal Chem*, 1992, **341**(1/2): 287-306.
- [22] Taguchi S, Aramata A. Voltammetric Study of Underpotential Deposition (upd) of Zn^{2+} Ions on Pt(111): Effect of Adsorbed Anion[J]. *J Electroanal Chem*, 1995, **396**(1): 131-137.

Underpotential Deposition of Zinc on Au Electrode

GUO Lei, HU Ge, LI Wenpo*, ZHANG Shengtao

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract The underpotential deposition (UPD) of zinc from alkaline media on Au substrate has been studied by cyclic voltammetry and chronoampermetry. Experimental conditions such as the concentration of zinc precursor and scanning rate have been investigated. The analysis of the experimental data clearly showed the UPD process was initiated at $-0.935\text{ V (vs. SCE)}$. In addition, the concentration change of metal cation may affect the kinetics of the UPD process. The potentiostatic transients suggested an adatom-incorporation limited, two-dimensional (2D) instantaneous nucleation and growth mechanism. In addition, the adsorption of hydroxyl group could exert significant influence on the UPD of zinc on Au.

Keywords zinc, Au electrode, underpotential deposition