

大型仪器功能开发(78~83)

汞修饰掺锡三氧化二铟导电玻璃光透薄层电化学池的设计

魏培海 李 斌 许 青 买光昕*

(山东省教育学院化学系 济南 250013)

王春暖

(山东矿业学院化工系 济南 250031)

摘 要 报道了汞膜修饰掺锡三氧化二铟导电玻璃电极的制备及其薄层电化学池的设计,测试了电极和薄层池的光、电化学性能。在水溶液中,与基底电极相比,该电极的负电位范围增加了700mV,并表现出普通汞电极的电化学性质。以此电极制得的薄层池可适用于氧化还原电位较负的电化学过程的光谱电化学研究及金属离子的电化学分析。

关键词 汞膜 掺锡三氧化二铟 光透电极 薄层电化学池

分类号 O657.72

1 前 言

金网、高密度铂网和各种导电膜玻璃是目前光谱电化学研究中常用的光透电极材料,但此类电极在水溶液中的析氢过电位普遍较小,负电位窗口较窄,对氧化还原电位比较负的电化学体系的研究受到限制。汞光透电极是用汞膜修饰透光导电材料制得的,可以克服上述电极的缺点。已报道的此种电极主要有两类:一类是汞膜修饰金属薄膜光透电极^[1]如铂膜导电电极和金属网电极^[2,3]如铂网、金网、镍网;另一类是汞膜修饰碳薄膜光透电极^[4]。其中,前者与相应的金属膜基底电极相比,在水溶液中的负电位测试范围可以扩大300~500mV,但在金属基底特别是铂、镍在汞膜中有一定程度的溶解,发生汞齐化现象,另外,汞在基底表面易形成微粒而不易形成连续均匀的薄膜,电极的性能受到影响。后者完全避免了基底的汞齐化现象,汞膜分布也很均匀,但因碳膜基底本身的透光性就比较差,要保证电极有足够的透光率(>5%),汞膜往往不宜做得太厚(一般不超过3nm),这样厚度的汞膜稳定性较差,电极不能得到较好的重复性。

我们曾报道过掺锡三氧化二铟(ITO)、掺氟二氧化锡导电玻璃光透电极的制备^[5,6]及薄层光谱电化学池的设计^[7]。这类电极有较高的透光率,可见光的透过率可达85%和较宽的正电位窗口,价格便宜,加工简便,可代替价格昂贵的铂网、金网等用于光谱电化学池的设

* 通讯联系人。

收稿日期:1998-02-27。

计,但此类电极的最大缺陷是氧化物薄膜本身对氢析出反应有一定的电催化作用,水溶液中的负电位窗口很窄。为了克服此类电极的缺陷,扩大此类电极的应用范围,本文在 ITO 导电玻璃表面修饰一层汞膜,设计制做了一种汞膜修饰 ITO (Hg-ITO) 双工作电极薄层光谱电化池。分析了工作电极的透光性能,并以 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 Pb^{2+} 为测试离子测试了薄层池的电化学性能。该薄层池既可适用于光谱电化学研究,也可代替滴汞电极用于溶出伏安分析。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

电化学实验以饱和甘汞电极为参比电极,在 ZDF-1 型自动循环伏安仪、3086 型 X-Y 记录仪上进行,透射光谱用 UV-3000 紫外可见分光光度计测定。ITO 导电玻璃由山东大学光电材料所提供。

硝酸钾、硝酸亚汞、铁氰化钾、亚铁氰化钾、氯化钾等均为分析纯,溶液用二次蒸馏水配制。

2.2 Hg-ITO 双工作电极薄层化学池的设计

先以 ITO 为电极材料制作双工作电极薄层电化池(图 1A)。其中池体(a)由普通载玻片切割后用硅胶粘接而成,中间竖直部分(b)为两片相对而置的光透导电玻璃电极。左右两

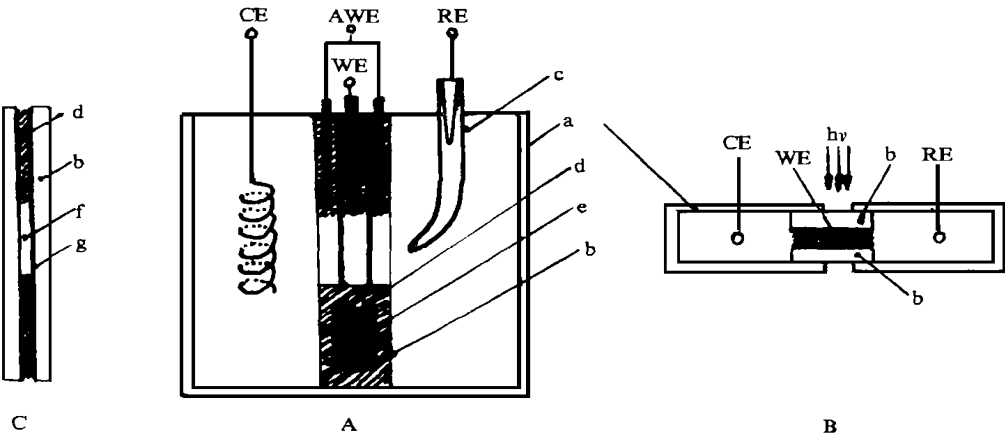


图 1 光透薄层电化池示意图(A. 正视图 B. 顶视图 C. 电极侧视图)
a. 池体 b. 导电玻璃电极 c. 盐桥 d. 硅胶涂层 e. 铜箔 f. 薄层腔 g. ITO 膜面
Fig. 1 Schematic diagram of the optically transparent thin-layer electrochemical cell
(A. front view B. top view C. side view of electrodes)
a. body of the cell b. conducting glass c. salt bridge d. silicone rubber
e. copper foil f. thin-layer cavity g. ITO film

半池体由光透电极中间部位的薄层区(f)(图 1C)连通,分别置以铂丝对电极(CE)和玻璃盐桥(c),盐桥中放入自制饱和甘汞电极作参比电极(RE)。薄层池设计的关键是光透电极的加

工与粘结。切割出长 40mm、宽 9mm 的 ITO 导电玻璃片,在距上端 25mm 处用玻璃刀将 ITO 膜面划成彼此绝缘的上下两部分,再将长度为 25mm 的上端膜面纵向分割成相互绝缘的三等份,中间部分为工作电极(WE)区,两侧部分为辅助工作电极(AWE)区。用导电胶将厚度为 0.1mm 的铜箔(图 1A 中涂黑部分)分别与上述三部分膜面粘在一起形成电极引线。将两片制作完全相同的上述两玻璃片面对面用硅胶粘在一起,在粘结时,下端夹一片 0.2mm 厚的铜箔,在中间部位保留长 10mm、宽 9mm 的裸露面,不涂盖硅胶,这样便形成一个厚度为 0.2mm 的双面电解光透薄层腔(f),工作电极的膜面积为 $2 \times 30\text{mm}^2$,辅助工作电极的膜面积为 $4 \times 30\text{mm}^2$,在电化学操作过程中将辅助工作电极接地。固化 5h 后将其与池体粘结在一起,放置 24h。用醇钾溶液浸泡已制作好的薄层池,10min 后用二次蒸馏水洗涤,然后加入 pH 为 2 的 $3 \times 10^3\text{mol/L Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.5\text{mol/L KNO}_3$ 溶液,在工作电极上加 -0.7V 的恒电位(辅助工作电极开路),将 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 还原为 Hg 沉积在 ITO 表面。由记录仪给出的还原电量计算并控制汞膜的厚度在 40nm 左右。将电解液倒出,用蒸馏水慢慢洗涤薄层池,再加入 pH 为 2 的 0.5mol/L KNO_3 溶液,在 -1.1V 电位下对 Hg-ITO 电极进行老化电解,直至电流迅速减小,电极由暗灰色变为亮灰色,用二次蒸馏水清洗薄层池,最后加入蒸馏水浸泡备用。

3 结果与讨论

3.1 Hg-ITO 电极的紫外可见透射光谱

分别测定镀汞前后,在不加溶液条件下薄层池电极的紫外可见光谱,结果见图 2。在 350 ~ 800nm 的范围内,ITO 双工作电极的光透率达 80%,Hg-ITO 电极的光透率为 20%(汞膜厚度为 40nm),并且在此范围内各种光的透率率相差较小,谱线平滑,符合光谱电化学研究中对光透电极的要求。由于透光率与 Hg 膜厚度有关,可针对不同体系选择适当的 Hg 膜厚度。

3.2 水溶液中 Hg-ITO 电极的负电位窗口

Hg 膜电极的优点在于其有较宽的负电位窗口,特别是氢析出过电位的提高,使此电极更适合于水溶液中多种氧化还原体系的研究。图 3 是 ITO、Hg-ITO 电极和滴汞在 KCl 溶

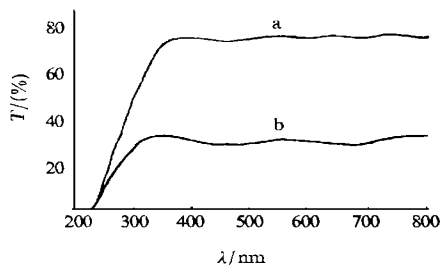


图 2 空气中电极的透射光谱

a. ITO 电极 b. Hg-ITO 电极

Fig. 2 Transmission spectra of electrodes in air

a. ITO electrode b. Hg-ITO electrode

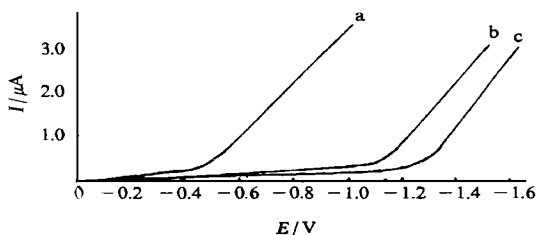


图 3 电极在 0.1mol/L HCl, 0.5mol/L KCl 溶液

中的伏安曲线(扫速: 5mV/s)

a. ITO 电极 b. Hg-ITO 电极 c. Hg 电极

Fig. 3 Voltammograms for electrodes in 0.1mol/L HCl,

0.5mol/L KCl(scan rate: 5mV/s)

a. ITO electrode b. Hg-ITO electrode c. Hg electrode

液中的伏安曲线。ITO 电极因本身的电催化活性, 析氢反应的起波电位仅为 -0.4V , Hg-ITO 电极的起波电位降至 -1.1V , 与前者相比降低了 700mV , 接近于普通汞电极的情况, 从而大大拓宽了电极负电位窗口。但 Hg-ITO 电极析氢电位与电极的使用时间有关, 实验表明, 在连续使用 2h 后析氢电位发生正移, 并开始出现 Hg 膜脱落现象, 因而实验中不宜长时间连续电解以保证 Hg-ITO 在一定时间内的稳定性。由于汞膜可在前述条件下顺利制得, 而且可以用 3mol/L HNO_3 处理掉, 故可采取随用随制的方式。

3.3 Hg-ITO 电极薄层池的性能分析

图 4 是电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 体系中的循环伏安曲线, 曲线的基线电流为零, 氧化、还原峰的峰电位差仅为十几毫伏, 与其他设计类型的薄层池相比, 曲线表现出良好的对称性, 是典型的薄层耗竭性电解。这主要由于辅助工作电极的同电位电解使得工作电极的边界效应几乎得以消除, 另外相对而置的双工作电极的同时电解, 大大缩短了薄层池达到耗竭性电解的时间。此结果表明, 按上述设计制做的薄层池可用于薄层光谱电化学研究。

本文还分析了 Hg-ITO 电极对金属离子的电化学响应。图 5 是 Pb^{2+} 在两种电极上的

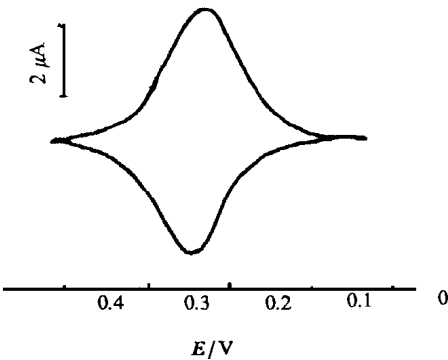


图 4 Hg-ITO 电极在 $3.3 \times 10^{-3}\text{mol/L Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 $3 \times 10^{-3}\text{mol/L Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 0.5mol/L KCl 中的循环伏安曲线 (扫速: 1mV/s)

Fig. 4 Cyclic voltammograms of Hg-ITO electrode in $3.3 \times 10^{-3}\text{mol/L Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, 0.5mol/L KCl (scan rate: 1mV/s)

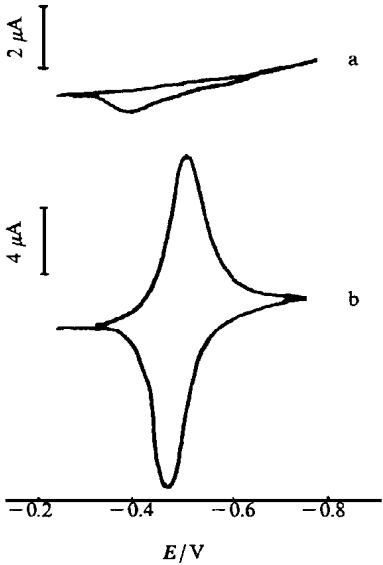


图 5 Pb^{2+} 在电极上的循环伏安曲线 (溶液: $1.5 \times 10^{-3}\text{mol/L Pb}^{2+}$, 0.5mol/L KNO_3 , 0.05mol/L HNO_3)

扫速: 1mV/s 电极: a. ITO 电极 b. Hg-ITO 电极

Fig 5 Cyclic voltammograms of Pb^{2+} at electrodes (solution $1.5 \times 10^{-3}\text{mol/L Pb}^{2+}$, 0.5mol/L HNO_3)

scan rate: 1mV/s a. ITO electrode b. Hg-ITO electrode

伏安曲线, 其中在 ITO 电极上只出现一个很小的氧化峰, 曲线没有对称性; 在 Hg-ITO 电极上, 曲线中出现一对具有一定对称性的氧化还原峰, 结果类似于 Pb^{2+} 在普通 Hg 电极上的情形^[8], 这就证明, 此时 Pb^{2+}/Pb 的

氧化还原反应基本达到可逆, 还原出的 Pb 可以在 Hg 膜中形成汞齐。由此可见 Hg-ITO 电极具有普通 Hg 电极的电化学性能, 可用于金属离子的溶出伏安和光谱分析。

4 结 论

用 Hg-ITO 电极制做的双工作电极光透薄层电化学池具有较宽的负电位测试范围, 表现出普通 Hg 电极的电化学性能, 在 Hg 膜厚度为 40nm 时仍有较好的透光率, 可适用于其它电极不能实现的氧化还原电位较负体系的光谱电化学研究。

参 考 文 献

- [1] Heineman W R, Kuwana T. Spectroelectrochemical studies of metal deposition and stripping and of specific adsorption on mercury-platinum optically transparent electrodes. *Anal. Chem.*, 1972, 44(12): 1972 ~ 1978.
- [2] Hansen M L, DeAngelis T P, Heineman W R. Mercury-gold minigrid optically transparent thin-layer electrode. *Anal. Chem.*, 1977, 49(4): 602 ~ 605.
- [3] Heineman W R, DeAngelis T P, Goetz J F. Mercury-film minigrid optically transparent thin layer electrochemical cell. *Anal. Chem.*, 1975, 47(8): 1364 ~ 1368.
- [4] DeAngelis T P, Hurst R W, Yacynych A M et al. Carbon and mercury-carbon optically transparent electrodes. *Anal. Chem.*, 1977, 49(9): 1395 ~ 1398.
- [5] 李 斌, 韩文俊, 买光昕等. 掺氟二氧化锡光透电极的研制. *分析化学*, 1991, 19(12): 1223 ~ 1225.
- [6] 韩文俊, 买光昕, 李斌, 魏培海等. 绒面掺氟二氧化锡透明导电膜的制备. *应用化学*, 1992, 9(5): 101 ~ 103.
- [7] 买光昕, 李关宾, 金文睿等. ITO 膜薄层光透电化学池的研制. *分析化学*, 1990, 18(5): 493 ~ 497.
- [8] Z. Stojek Z, Stepniak B, Kublic Z. Cyclic and stripping voltammetry with graphite based thin mercury film electrode prepared "in situ". *J. Electroanal. Chem.*, 1976, 74(3): 277 ~ 295.

Mercury-Indium Trioxide Doped With Tin Optically Transparent Thin-layer Electrochemical Cell

Wei Peihai Li Bin Xu Qing Mai Guangxin*

(Department of Chemistry, Shandong Institute of Education Jinan 250013)

Wang Chunnuan

(Department of Chemical Engineering, Shandong Institute of Mining Technology Jinan 250031)

Abstract A tin doped indium trioxide conducting electrode coated with mercury film (Hg-ITO) was obtained and an optically transparent thin-layer electrochemical cell with Hg-ITO as electrodes was designed. The optical and electrochemical properties of Hg-ITO electrode and the cell were tested. In aqueous solutions, the negative potential range of this Hg-ITO electrode was 700mV larger than that of ITO electrode. The Hg-ITO electrode showed the electrochemical properties of Hg electrode. This cell can be used for the spectroelectrochemical studies of electrochemical processes with larger negative reduction potentials and the electrochemical analysis of metallic ions.

Key words mercury film tin doped indium trioxide optically transparent electrode thin-layer electrochemical cell

Classifying number O657.72