

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

G01B 21/28

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99101112.0

[43]公开日 2000年7月12日

[11]公开号 CN 1259654A

[22]申请日 1999.1.7 [21]申请号 99101112.0  
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号  
[72]发明人 赵健伟 牛利 董绍俊

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

权利要求书2页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 金电极表面积和表面覆盖度的测量方法

[57]摘要

本发明属于金电极表面积和表面覆盖度的测量方法,采用5个步骤进行:用石英重蒸水、分析纯的CuSO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>配成表征溶液;将处理清洁的金电极在上述溶液中浸泡2分钟,然后进行循环电位扫描;铜在金电极上发生欠电位沉积而形成单分子层铜,由下式计算: $A = Q_c / Q_a$ 其中A为电极面积, Q<sub>c</sub>为铜欠电位沉积峰的积分电量, Q<sub>a</sub> = 0.44mC/cm<sup>2</sup>为在单位面积上铜欠电位沉积过程中的积分电量;用大量的水冲洗电极表面,恢复电极本身的清洁状态。

ISSN 1000-8427

知识产权出版社出版

## 权利要求书

---

1. 一种金电极表面积和表面覆盖度的测量方法，其特征在于采用以下 5 个步骤进行：

(1) 表征液的配置

在实验室环境下，用石英重蒸水、分析纯的  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  配成  $0.2 \text{ mol/L}$   $\text{CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液；

(2) 铜离子在金电极上的欠电位沉积

将处理清洁的金电极在上述溶液中浸泡 2 分钟以达到平衡，然后进行循环电位扫描，扫描速度为  $100 \text{ V/s}$ ，电位扫描区间为  $0.65\text{V}-0.1\text{V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )，起始电位为  $0.65\text{V}$ ，记录扫描的初始 2 周；

(3) 电极表面积的确

在上述条件下，铜在金电极上发生欠电位沉积而形成单分子层铜，并且溶出峰电量与电极表面积有严格的对应关系，实际测量中光滑的多晶金电极近似按单晶  $\text{Au}(111)$  面来处理，在此基础上电极面积可以由下式计算： $A = Q_0 / Q_a$  其中  $A$  为电极面积， $Q_0$  为铜欠电位沉积峰的积分电量， $Q_a = 0.44 \text{ mC/cm}^2$  为在单位面积上铜欠电位沉积过程中的积分电量；

(4) 对金电极表面覆盖度的表征

当金电极表面存在吸附物种时，可用下面方法确定其表面覆盖度。按照上述方法中(1)和(2)用以表征 SAM 修饰电极的剩余自由面积，通过电流积分得到溶出峰的电量  $Q_t$ ，与在裸金电极上欠电位沉积的电量为  $Q_0$  比较，则面积覆盖分数按下式计算： $\theta = 1 - Q_t/Q_0$ ；

#### (5) 电极表面的恢复

欠电位沉积对电极面积及覆盖度测量完成之后，用大量的水冲洗电极表面，沉积的铜会全部除去，恢复电极本身的清洁状态。

# 说明书

---

## 金电极表面积和表面覆盖度的测量方法

本发明属于金电极表面积和表面覆盖度的测量方法。

真实的或活性的电极表面积的确在电化学研究中具有重要的意义，迄今已有众多的物理的或化学的技术用于表面积的测定工作中，其中有些已经成为电化学工作的经典方法，如利用碘吸附[J. Electroanal. Chem., 233(1987) 283]、可逆物种的循环伏安[Langmuir, 9(1993)786]、双电层电容[J. Electroanal. Chem., 9(1965)333]、金氧化物还原峰[J. Electrochem. Soc., 111(1964)1122]等。前三种方法的实验手续较复杂。尽管第四种方法方便简单，但测量结果较粗糙并且对表面结构有明显的破坏作用。另一方面，上述方法适用于裸金电极面积的表征，但是当表面存在吸附物种时利用上述方法就难以确定自由表面积或满足无干扰测量的需要。现代化学修饰电极研究中，常常需要对自由活性表面进行动态跟踪，诸如在吸附脱附研究中的实时表征，自组装过程的动力学等均要求一种快速、方便且对表面无损的方法，来研究自由表面在上述过程中的变化规律。

本发明的目的是提供一种金电极表面积和表面覆盖度的测量方法，该方法利用金属离子欠电位沉积的过程来确定金电极表面积或表面覆盖度，操作简单、方便、无损且普适。

金电极表面积是与在其表面有序覆盖的物种的浓度成正比。选择一种在金电极表面吸附有序且易于消除的物种则可以通过测量这种物种的表面

浓度来确定金电极的表面积。金属离子的欠电位沉积可以在金电极表面形成有序单层膜，并且沉积的金属离子可以方便地利用电化学方法来测量，进而推出金电极的表面积。

本发明的方法采用以下 5 个步骤进行：

#### (1) 表征液的配置

在实验室环境下，用石英重蒸水、分析纯的  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  配成  $0.2 \text{ mol/L} \cdot \text{CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol/L} \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液；

#### (2) 铜离子在金电极上的欠电位沉积

将处理清洁的金电极在上述溶液中浸泡 2 分钟以达到平衡，然后进行循环电位扫描，扫描速度为  $100 \text{ V/s}$ ，电位扫描区间为  $0.65\text{V}-0.1\text{V}(\text{vs. Ag/AgCl})$ ，起始电位为  $0.65\text{V}$ ，记录扫描的初始 2 周；

#### (3) 电极表面积的确定

在上述条件下，铜在金电极上发生欠电位沉积而形成单分子层铜，并且溶出峰电量与电极表面积有严格的对应关系，实际测量中光滑的多晶金电极近似按单晶  $\text{Au}(111)$  面来处理，在此基础上电极面积可以由下式计算： $A = Q_0 / Q_a$  其中  $A$  为电极面积， $Q_0$  为铜欠电位沉积峰的积分电量， $Q_a = 0.44 \text{ mC/cm}^2$  为在单位面积上铜欠电位沉积过程中的积分电量；

#### (4) 对金电极表面覆盖度的表征

当金电极表面存在吸附物种时，可用下面方法确定其表面覆盖度。按照上述方法中(1)和(2)用以表征 SAM 修饰电极的剩余自由面积，通过电流积分得到溶出峰的电量  $Q_t$ ，与在裸金电极上欠电位沉积的电量为  $Q_0$  比较，则面积覆盖分数按下式计算： $\theta = 1 - Q_t/Q_0$ ；

### (5) 电极表面的恢复

欠电位沉积对电极面积及覆盖度测量完成之后，用大量的水冲洗电极表面，沉积的铜会全部除去，恢复电极本身的清洁状态。

本发明所述的欠电位沉积对金电极面积的表征方法与以往方法比较，具有简单，便捷，无污染的特点。

发明提供的实施例如下：

#### 实施例 1：

(1) 金电极表面积的测量。在实验室环境下，用石英重蒸水、分析纯的  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  配成  $0.2 \text{ mol/L CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液。金电极按如下方法处理：首先在 800 目砂纸上抛光，然后分别用  $1.0$ 、 $0.5 \mu\text{m}$  的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉浆抛光至呈现光滑的镜面。用大量水冲洗后，超声清洗 5 分钟，最后金电极在  $1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  中循环电位扫描 ( $-0.2\text{V}-1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ )，直到出现稳定、标准的金电极循环伏安图。处理好的金电极浸入  $0.2 \text{ mol/L CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  水溶液中，平衡 2 分钟后开始电化学测量。扫描电位区间是  $0.65\text{V}-0.1\text{V}$  (vs.  $\text{Ag/AgCl}$ )，起始电位为  $0.65\text{V}$ ，扫速为  $100 \text{ mV/s}$ 。得到溶出峰的电量为  $1.76 \pm 0.2 \mu\text{C}$ 。由式  $A = Q_0 / Q_a$  得到金电极表面积为  $4.0 \pm 0.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 。

(2) 表面覆盖度的测量。将金电极表面在  $0.1 \text{ mM}$  的巯基癸烷/乙醇溶液中浸泡 9 秒后取出，依次用大量乙醇、水冲洗，然后转移至  $0.2 \text{ mol/L CuSO}_4 + 0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中。按上述方法测量其循环伏安曲线。从溶出峰的积分电量  $Q_t$  ( $1.26 \times 10^{-7} \text{ C}$ )，裸金电极上 UPD 的电量  $Q_0$  ( $1.03 \times 10^{-6} \text{ C}$ )。得到表

面覆盖度为  $\theta = 1 - Q_t/Q_0 = 0.87$ 。

(3) 电极表面的恢复。表面覆盖度测量完成后，用大量的水冲洗电极表面，以本法的 UPD 方式沉积的铜原子会全部除去，恢复电极本身的清洁状态。