

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20520120153523

UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

微纳电极技术及其在吸附物种表面扩散研究中的应用

Micro/Nanoelectrodes technique and Its Applications in
Surface diffusion

王 玮

指导教师姓名: 詹东平教授

田中群教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2015年 9 月

论文答辩时间: 2015年 9 月

学位授予日期: 2016年 月

答辩委员会主席:_____

评 阅 人:_____

2015年 9 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 微纳电极概述	1
1.1.1 微纳电极的分类及制备方法.....	1
1.1.2 微纳电极的表征.....	8
1.1.3 微纳电极的特点及应用.....	11
1.2 表面扩散.....	18
1.2.1 表面扩散概述.....	18
1.2.2 表面扩散系数的测量方法.....	21
1.3 CO 电化学氧化反应研究进展	27
1.3.1 Pt 电极上 CO 氧化机理.....	27
1.3.2 Pt 电极上吸附单层 CO _{ads} 氧化动力学模型	28
1.3.3 Pt 电极上 CO _{ads} 表面扩散系数的测量	31
1.4 本论文的研究目的和设想	31
参考文献.....	33
第二章 实验部分	51
2.1 实验试剂与耗材	51
2.1.1 化学试剂.....	51
2.1.2 实验耗材及用途.....	52
2.2 微纳电极制备实验装置	53
2.2.1 P-2000 激光拉制仪	53
2.2.2 BV-10 微电极抛光仪	54
2.2.3 EG-400 精细磨针仪	54
2.3 电解池及电化学仪器	55

2.3.1 微纳电极表征电解池.....	55
2.3.2 普通单室玻璃除氧电解池.....	56
2.3.3 双层玻璃恒温除氧电解池.....	57
2.3.4 电化学工作站.....	57
2.4 表征仪器.....	58
2.4.1 金相显微镜.....	58
2.4.2 扫描电子显微镜.....	59
2.5 实验方法.....	59
2.5.1 金属丝的清洗方法.....	59
2.5.2 电解池和玻璃器皿清洗方法.....	59
2.5.3 电极的预处理方法.....	60
2.5.4 常规电化学实验方法.....	60
2.5.5 SEM 制样方法.....	60
2.5.6 仿真模拟平台.....	61
参考文献.....	61
第三章 微纳电极的制备及表征.....	63
3.1 前言.....	63
3.2 P-2000 激光拉制仪介绍.....	64
3.2.1 基本介绍.....	64
3.2.2 程序参数介绍.....	66
3.3 金属纳米电极的制备及表征.....	69
3.3.1 制备步骤.....	69
3.3.2 P-2000 参数设置对制备纳米电极的影响.....	72
3.3.3 电极表征.....	76
3.4 金属微米电极的制备及表征.....	82
3.4.1 环氧包封法.....	82
3.4.2 P-2000 激光加热包封法.....	85
3.5 本章小结.....	88
参考文献.....	88

第四章 纳米电极在吸附物种表面扩散行为研究中的应用.....	93
4.1 前言.....	93
4.2 实验方法及模型建立	95
4.3 O_{ads} 在 Au 纳米电极上表面扩散行为研究.....	99
4.3.1 表面扩散系数的测定.....	99
4.3.2 指前因子及活化能的测定.....	104
4.4 OH_{ads} 在 Pt 纳米电极上表面扩散行为研究.....	107
4.4.1 表面扩散系数的测定.....	107
4.4.2 指前因子及活化能的测定.....	110
4.5 实验结果分析	113
4.5.1 纳米电极和常规尺寸电极上表面扩散行为的对比.....	113
4.5.2 电极漏液现象与吸附物种表面扩散行为的区分.....	115
4.6 UPD Pb 在 Au 纳米电极上表面扩散系数的测定	116
4.7 本章小结.....	118
参考文献.....	119
第五章 微电极在 CO 电化学氧化动力学研究中的应用.....	125
5.1 前言.....	125
5.2 CO_{ads} 溶出伏安实验步骤.....	127
5.3 CO_{ads} 在环氧包封 10 μm Pt 电极上的氧化溶出行为研究	127
5.3.1 电极电活性面积的调节及其对 CO _{ads} 溶出行为的影响.....	127
5.3.2 CO _{ads} 吸附时间对其溶出行为的影响.....	131
5.3.3 电极包封层材料对 CO _{ads} 溶出行为的影响.....	132
5.3.4 CO _{ads} 溶出伏安曲线多峰原因分析.....	135
5.3.5 计时电流法研究 CO _{ads} 溶出行为.....	139
5.4 CO_{ads} 氧化溶出行为动力学分析.....	140
5.4.1 Tafel 斜率及动力学理论分析	140
5.4.2 动力学模型建立.....	142
5.4.3 CO _{ads} 溶出动力学初步模拟结果.....	144

5.5 本章小结.....	147
参考文献.....	148
第六章 总结与展望	153
6.1 论文总结.....	153
6.2 展望.....	154
6.2.1 覆盖度及其他吸附物种对表面扩散行为的影响.....	154
6.2.2 微纳电化学方法与谱学技术的结合.....	154
6.2.3 纳米电极的应用展望.....	155
参考文献.....	158
在学期间发表论文	161
致 谢.....	163

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction of Micro and Nanoelectrodes	1
1.1.1 Classification and Fabrication Methods of Micro and Nanoelectrodes.....	1
1.1.2 Characterization of Micro and Nanoelectrodes	8
1.1.3 Features and Applications of Micro and Nanoelectrodes	11
1.2 Surface Diffusion	18
1.2.1 Introduction of Surface Diffusion	18
1.2.2 Measurement Methods of Surface Diffusion Coefficient	21
1.3 Research Progress of CO Electrochemical Oxidation	27
1.3.1 Mechanism of CO Oxidation on Pt Electrodes	27
1.3.2 Kinetics Models of CO _{ads} Monolayer Oxidation on Pt Electrodes	28
1.3.3 Measurements of CO _{ads} Surface Diffusion Coefficient on Pt Electrodes ...	31
1.4 The Objectives and Plan of This Thesis	31
References	33
Chapter 2 Experimental Section	51
2.1 Reagents and Materials	51
2.1.1 Chemical Reagents.....	51
2.1.2 Experimental Materials and Its Purposes.....	52
2.2 Apparatus for Micro and Nanoelectrodes	53
2.2.1 P-2000 Laser Puller.....	53
2.2.2 BV-10 Microelectrode Beveler	54
2.2.3 EG-400 Micro Grinder.....	54
2.3 Electrochemical Cells and Apparatus	55

2.3.1 The Electrochemical Cell for Characterization of Micro and Nanoelectrodes	55
2.3.2 Single Room Electrochemical Cell	56
2.3.3 Constant Temperature Electrochemical Cell	57
2.3.4 Electrochemical Workstation	57
2.4 Characterization Instruments.....	58
2.4.1 Metallographic Microscope	58
2.4.2 Scanning Electron Microscope	59
2.5 Experiment Methods	59
2.5.1 Metal Wire Cleaning Methods	59
2.5.2 Electrochemical Cells and Glasswares Cleaning Methods.....	59
2.5.3 Electrodes Pretreatment Methods	60
2.5.4 Conventional Electrochemical Methods	60
2.5.5 SEM Sample Preparation Methods.....	60
2.5.6 Platform for Simulation	61
References	61
Chapter 3 Fabrication and Characterization of Micro and Nanoelectrodes	63
3.1 Introduction.....	63
3.2 Introduction of P-2000 Laser Puller.....	64
3.2.1 Basic Introduction	64
3.2.2 Introduction of Program Parameters	66
3.3 Fabrication and Characterization of Metal Nanoelectrodes	69
3.3.1 Fabrication Steps.....	69
3.3.2 The Influence of Program Parameters on Fabrication of Nanoelectrodes ..	72
3.3.3 Characterization of Nanoelectrodes	76
3.4 Fabrication and Characterization of Metal Microelectrodes	82
3.4.1 Epoxy Coating Methods	82

3.4.2 P-2000 Laser Heating Coating Methods.....	85
3.5 Conclusions.....	88
References.....	88
Chapter 4 The Application of Nanoelectrodes in The Study of Surface Diffusion of Adsorbates	93
4.1 Introduction.....	93
4.2 Experimental Methods and Model Establishment.....	95
4.3 Surface Diffusion of O_{ads} along Au Nanoelectrodes	99
4.3.1 Measurement of Surface Diffusion Coefficient.....	99
4.3.2 Measurement of Pre-exponential Factor and Activation Energy	104
4.4 Surface Diffusion of OH_{ads} along Pt Nanoelectrodes	107
4.4.1 Measurement of Surface Diffusion Coefficient.....	107
4.4.2 Measurement of Pre-exponential Factor and Activation Energy	110
4.5 Results Analysis.....	113
4.5.1 Comparison of Surface Diffusion on Nanoelectrodes and Macroelectrodes	113
4.5.2 Distinction of Leakage and Surface Diffusion.....	115
4.6 Measurement of Surface Diffusion Coefficient of UPD Pb along Au Nanoelectrodes	116
4.7 Conclusions.....	118
References.....	119
Chapter 5 The Application of Microelectrodes in the Study of CO Electrochemical Oxidation Kinetics.....	125
5.1 Introduction.....	125
5.2 Steps of CO_{ads} Stripping Voltammetric Experiment.....	127
5.3 Study of CO_{ads} Stripping on 10µm Epoxy Coated Pt Electrode	127
5.3.1 Regulation of Electroactive Area and Its Influence on CO _{ads} Stripping ...	127

5.3.2 The Influence of Adsorption Time on CO _{ads} Stripping	131
5.3.3 The Influence of Coating Material on CO _{ads} Stripping	132
5.3.4 Analysis of the Origin of Multiple Peaks in CO _{ads} Stripping Voltammograms	135
5.3.5 Study of CO _{ads} Stripping by Chronoamperometry.....	139
5.4 Kinetics Analysis of CO_{ads} Stripping.....	140
5.4.1 Analysis of the Tafel Slope and Kinetics Theory	140
5.4.2 Kinetics Model Establishment	142
5.4.3 Preliminary Kinetics Simulation Results of CO _{ads} Stripping	144
5.5 Conclusions.....	147
References	148
Chapter 6 Summary and Prospect	153
6.1 Summary.....	153
6.2 Prospect.....	154
6.2.1 The Influence of Coverage and Other Adsorbates on Surface Diffusion..	154
6.2.2 Combination of Micro and Nanoelectrochemical Methods with Spectroscopy Technique	154
6.2.3 Future Directions of Nanoelectrodes	155
References.....	158
Publications during Ph.D Study	161
Acknowledgements	163

摘要

“无表面扩散，则无异相催化。”——盖博·索马杰。表面扩散作为固体表面科学中的基础研究之一，在能源材料、化学工业和环境保护等许多重要领域中扮演着十分重要的角色。

虽然目前已广泛建立了多达几十种能够在超高真空或者气相环境中系统研究表面扩散的实验方法。然而在电化学体系中，对于电极表面吸附物种表面扩散行为的研究无论在实验上还是理论上都是极具挑战的。微纳电极技术为电化学领域的研究带来了更高的空间及时间分辨率，从而许多在常规尺寸电极上无法直接观测的现象却在微纳电极上显得尤为突出，例如吸附物种的表面扩散。

本论文运用微纳电极技术及多种电化学测量方法，以电化学研究中的经典体系——非金属吸附物种 O_{ads} 和 OH_{ads} 分别在 Au 和 Pt 纳米电极上的表面扩散行为作为研究体系。建立一种测量电极表面吸附物种表面扩散系数较为普适的研究方法。并在此基础之上，研究 Pt 微电极上涉及表面扩散过程的表面反应，即 CO_{ads} 氧化的动力学行为，为进一步认识 CO_{ads} 氧化的动力学过程提供实验依据。主要研究内容及结果如下：

1、采用激光控制的方法成功制备 Au、Pt 纳米电极。通过系统研究控制参数对纳米电极导通及密封情况的影响，得到控制 Au、Pt 纳米电极的最佳参数。成功率可达到 90% 以上，电极半径可小至 10 nm。电极经抛光后采用稳态伏安法，根据极限扩散电流公式对其尺寸进行快速表征，同时可实现反应动力学参数的测定。使用 SEM 对电极的形貌及尺寸进行表征，以及利用金属电极在 H_2SO_4 溶液中的标准指纹图对电极的包封情况进行判断。结果表明，在该方法和参数下，能制备得到包封良好的纳米圆盘电极。

2、采用环氧包封金属丝的方法制备得到了直径为 10 μm 的 Au、Pt 微电极以及直径为 12.5 μm 的 Ag 微电极。稳态伏安曲线、标准指纹图以及光学显微镜结果显示，此方法制备的电极包封良好。同时，尝试了以激光替代电阻丝作为热源，加热玻璃包封金属丝的微电极制备方法。此方法操作简单，成功率也较高。

3、建立了一种将纳米电极上发生法拉第吸脱附反应的电极/溶液界面与发生表面扩散过程的电极/玻璃界面定量区分开的模型方法。得到了包含表面扩散电

量在内的总电量 (Q) 与扫速的负二分之一次方 ($v^{-1/2}$) 的线性关系。并通过验证此线性关系, 证明了纳米电极上吸附物种表面扩散现象的存在。

4、同时, 根据此线性关系的斜率, 得到 O_{ads} 在 Au 纳米电极上的表面扩散系数为 $D_{O_{ads}/Au} = (5.38 \pm 0.91) \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, OH_{ads} 在 Pt 纳米电极上的表面扩散系数为 $D_{OH_{ads}/Pt} = (5.68 \pm 1.75) \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。并且, 通过对 Au 纳米电极上欠电位沉积 Pb 原子的表面扩散系数进行测量, 得到其表面扩散系数为 $(4.317 \pm 2.614) \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, 从而说明了此方法的普适性。根据 Arrhenius 关系, 通过测量不同温度下的表面扩散系数, 得到 O_{ads} 在 Au 纳米电极上表面扩散的指前因子 D_0 为 $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$, 活化能 ΔE_{diff} 为 43.81 kJ/mol。 OH_{ads} 在 Pt 纳米电极上表面扩散的指前因子 D_0 为 $1.61 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$, 活化能 ΔE_{diff} 为 13.67 kJ/mol。这些参数的测定可为研究电催化 (例如 CO 催化氧化) 及电沉积过程的机理提供参考。

5、根据截距, 得到了纳米电极的真实粗糙因子 RF, 即电极/溶液界面发生法拉第吸脱附反应的电活性面积与其几何面积的比值。结果表明, 电极尺寸越小, RF 越大, 说明电极越小越易出现漏液现象。因此, 此方法的建立可为纳米电极真实面积的表征提供一条新的思路。

6、基于微纳电极上电极/溶液界面的法拉第吸脱附反应区域与电极/包封层界面的表面扩散区域分离的观点, 通过溶出伏安法、计时电流法以及有限元模拟的方法对 CO_{ads} 在直径为 10 μm 环氧包封 Pt 微电极上的氧化溶出动力学过程进行了初步研究。溶出伏安中较正电位下的氧化峰电流与扫速二分之一次方的线性关系以及电流-时间曲线中的拖尾现象, 证实了 CO_{ads} 在多晶 Pt 微电极上的氧化动力学过程中存在表面扩散行为, 且表面扩散速率较慢。通过有限元模拟方法, 初步拟合得到 CO_{ads} 的表面扩散系数为 $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

关键词: 微纳电极; 表面扩散; 表面反应; CO_{ads} 氧化。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.