

激光脉冲对碳电极活化的研究

张汉昌 罗售余* 左孝兵 高成岳*

(中国科技大学应用化学系 * 物理系, 合肥 230026)

摘要 用 $1.06\ \mu\text{m}$ 波长的激光脉冲对玻璃碳电极、碳纤维电极进行了照射处理, 处理后的碳电极表面活性有很大改善, $\text{Fe}^{3+}/^{2+}$ 、抗坏血酸的电极反应速率显著提高。初步认为, 这种结果是在瞬间强激光的作用下, 清除了表面惰性层, 改变了表面微结构, 暴露出更多的活性质点所致。

关键词 激光脉冲, 碳电极, 照射处理, 电极反应

1 引言

碳电极导电性好, 应用电位范围宽, 是电化学中常用的固体电极之一, 但常受到不可逆性的影响^[1], 而且在实验过程中也因吸附、沾污等原因, 使活性下降, 重现性变差, 因此需进行处理。常用的方法除机械抛光外, 还有化学法^[2]、电化学法^[1,3]等。这些方法一般不能直接在实验溶液中进行, 而激光活化处理提供了一种新的方法。

我们用 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 激光脉冲对玻璃碳(GCE)电极、碳纤维电极进行了现场(直接在实验溶液中进行)和非现场(在空气中进行)照射处理的实验研究, 取得了一些有意义的结果。

2 实验与步骤

2.1 仪器和试剂

2.1.1 仪器

采用 $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ 脉冲激光器 ($\lambda = 1.06\ \mu\text{m}$, 脉宽为 $10\ \text{ns}$); MF-1A 型多功能伏安仪; TYPE 3086 x-y 函数记录仪; 玻璃碳电极(面积 $0.13\ \text{cm}^2$)和碳纤维电极。

2.1.2 试剂

采用 $5 \times 10^{-3}\ \text{mol}$ 的 Fe^{2+} 溶液(溶剂为 $0.2\ \text{mol}\ \text{H}_2\text{SO}_4$); $1 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ 的抗坏血酸(AA)溶液(溶剂为 $0.2\ \text{mol}\ \text{H}_3\text{PO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$)和 $0.2\ \text{mol}\ \text{KH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 溶液。所用试剂均为分析纯, 二次蒸馏水配制。

2.2 实验步骤

玻璃碳电极: 取一根玻璃管(内径与玻璃碳片相合), 加热弯成 L 形, 用 703 胶将玻璃碳片沾在玻璃管一端, 插入一根导线作电极引线。GCE 分别用 03#、05# 金相砂纸打磨, 二次蒸馏水

冲洗后放入电解池(可用 K9 光学玻璃的比色皿代替)中,用脉冲激光对准电极表面进行照射处理(现场处理),实验方法见图 1。

碳纤维电极:取一根玻璃管,一端拉成毛细管状,剪 2 cm 长的碳纤维从尖端插入玻璃管,尖端处留取 5 mm,用 703 胶封口,插入引线。激光处理前,将碳纤维电极放入洗涤液(体积含量为二十分之一的丙酮和二十分之一的硝酸水溶液)中浸泡 5~10 h,取出后蒸馏水冲洗,激光现场处理。

实验采用三电极系统,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂丝,电解池用光学比色皿代替。

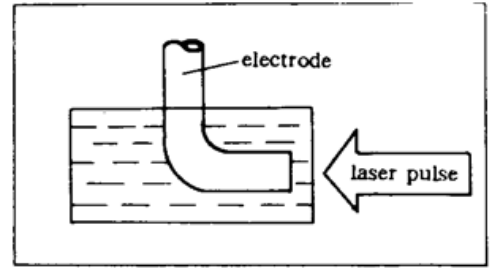


Fig. 1 The way of in situ laser irradiation

3 结果和分析

Fe^{2+} 在处理前后的 GCE 上的反应行为如图 2。处理前(图中点线),阳极峰和阴极峰均又宽又扁,两峰电位差 ΔE ,达 750 mV,处理后(图中实线)的峰形尖锐,峰高增加了 1.3 倍, ΔE ,减小到 200 mV,说明电极经处理后,显著地催化了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的电极反应。

抗坏血酸在 GCE 上的氧化具有类似现象,图 3 中的曲线分别是处理前后得到的结果。可见,未处理时峰电位 (E_p) 在 0.6 V,峰电流较小,处理后, E_p 移至 0.5 V,峰电流显著增加。因此,激光处理减小了抗坏血酸电极反应的过电位,提高了电极反应的灵敏度。

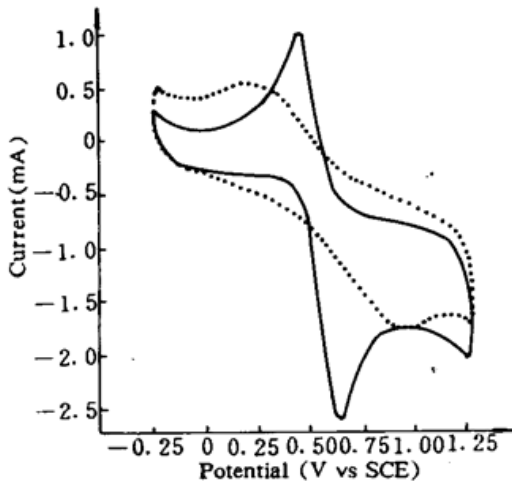


Fig. 2 Effect of in situ three 12 MW/cm², 10 ns laser pulses on the voltammetry of 5.0 mmol Fe^{2+} in 0.2 mol H_2SO_4 . Scan rate = 200 mVs⁻¹. Dotted curve is obtained after conventional polishing, and the solid curve after laser activation

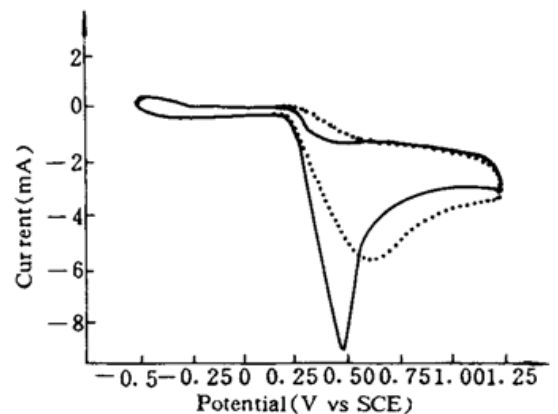


Fig. 3 Effect of in situ laser irradiation on the voltammetry of 10.0 mmol ascorbic acid in 0.2 mol $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-KH}_2\text{PO}_4$. Dotted curve was obtained on conventionally polished GCE, and the solid curve after three 21.6 MW/cm² laser pulses of irradiation

激光照射处理同样可提高碳纤维电极的活性,现场处理后,可使抗坏血酸的氧化电流增大一倍之多,如图 4。

对 GCE、碳纤维电极的非现场处理结果与现场处理类似。

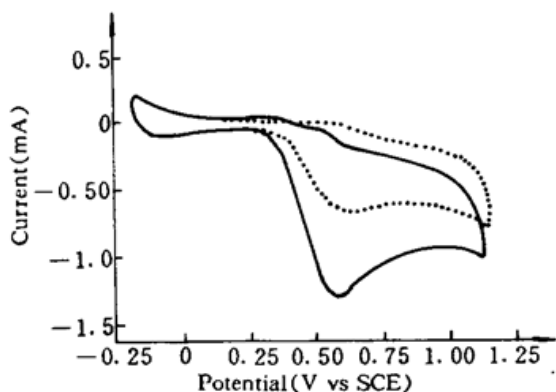


Fig. 4 Effect of in situ laser irradiation on the voltammetry of 10.0 mmol ascorbic acid in 0.2 mol H_3PO_4 - KH_2PO_4 . Dotted curve was obtained on untreated carbon fibre electrode, and solid curve after three 6.9 MW/cm² laser pulses

激光活化碳电极的机理目前还不十分清楚,初步分析认为,由于瞬间(10 ns)强激光的作用,使碳电极表面的惰性层(吸附氧及其他杂质)被气化除去,暴露出具有更多活性质点的新鲜层。同时,强激光产生的瞬时高温导致碳电极表面微结构发生变化。GCE的拉曼光谱表明^[5],激光脉冲照射后,表面有微结晶石墨生成,碳微结构的棱面增加,通常认为处于棱面位上的电化学活性比基面上要大^[6]。这两方面的作用,导致了碳电极的活化。

由上可见,激光照射能有效地改善碳电极的电化学反应行为,显著地提高电极反应的可逆性,不失为一种简单有效的活化处理碳电极的方法。

参 考 文 献

- 1 Cesar Barbero, Juana J. Silber, Leonides Sereno. Studies of surface-modified glassy carbon electrodes obtained by electrochemical treatment. *J. Electr. Chem.*, 1988, 248(2): 321~340
- 2 R. J. Taylor, A. A. Humffray. Electrochemical studies on glassy carbon electrodes. *J. Electr. Chem.*, 1973, 42(3): 347
- 3 J. Wang, L. D. Hutchins. Activation of glassy carbon electrodes alternating current electrochemical treatment. *Anal. Chim. Acta*, 1985, 187: 325
- 4 Kent D. Sternitzke, Richard L. McCreery. Laser microfabrication and activation of graphite and glassy carbon electrodes. *Anal. Chem.*, 1990, 62(13): 1339
- 5 Ronald J. Rice, Nicholas M. Pontikos, Richard L. McCreery. Quantitative correlations of heterogeneous electron-transfer kinetics with surface properties of glassy carbon electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112(12): 4617
- 6 杨 勇, 林祖庚. 碳材料的电化学研究进展. *化学通报*, 1990, (5): 8

Study of Activation of Carbon Electrodes by Laser Pulses

Zhang Hanchang Luo Shouyu* Zuo Xiaobing Gao Chengyue

(Applied Chemistry Department * Physics Department, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Laser pulses (1.06 μm) were used to irradiate glassy carbon electrodes (GCE) and carbon fibre electrodes. The activity of surface can be effectively improved after carbon electrodes have been treated. The rate of electrode reaction for $\text{Fe}^{3+/2+}$ and ascorbic acid on electrodes was dramatically increased. We suggest that the result is associated, under the irradiation of very short and high power laser pulses, with the removal of inactive layers, change of microstructure and exposure of more active sites on the carbon electrodes.

Key words laser pulses, carbon electrodes, irradiation treatment, electrode reaction