

Protocol

超微电极实验：基本原理、制备方法和伏安性能

马 桢^a, 林佳阳^a, 南文静^a, 韩联欢^{b,*}, 詹东平^{a,*}^a 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005^b 厦门大学萨本栋微纳纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005

摘要

超微电极的电极尺寸小, 双电层电容小, IR 降小, 传质速率快, 响应快, 信噪比高, 兼具时间和空间分辨率, 不仅可以研究快速电极反应动力学性质, 而且可以作为电化学扫描显微镜探针, 实现基底反应活性的成像, 在电化学各个领域均有重要应用, 成为一种重要的电化学实验方法。本文将扼要介绍超微电极的基本原理、简易的制备方法及其伏安性能表征实验, 以期对开展超微电极实验研究的电化学工作者有所裨益。

关键词: 超微电极; 电极制备; 伏安特性

上世纪中叶, 超微电极技术和谱学电化学几乎同时兴起, 成为现代电化学发展的两个重要方向。超微电极的尺寸小, 双电层电容小, IR 降小, 响应快, 信噪比高, 兼具时间和空间分辨率, 适于研究微区域和微体系的唯像电化学反应性质。谱学电化学技术, 则可以在物质组分、分子结构、晶相演化等层面揭示电极过程的反应机理。如今, 这两种技术开始合流, 高端的 Operando 电化学技术力求同时同位点地实现空间分辨、时间分辨、物质分辨和能量分辨, 成为当今电化学仪器方法和研究范式发展的主流。因此, 超微电极也是高时空分辨、实时共位多模测量的 Operando 电化学研究的核心技术。本文将分如下三部分来讲解超微电极。

1. 超微电极的基本理论

发展超微电极最初的动机, 是为了研究微小体系, 比如检测单细胞层面的神经递质释放和应激响应等。然而, 从电极过程动力学的角度思考, 可以全面理解超微电极的优特点, 并在研究中合理地使用超微电极实验技术。本文以超微圆盘电极为例予以讲解, 读者若需要了解更多的超微电极的知识, 可参阅张祖训教授《超微电极电化学》[1] 和 Bard 著、邵元华教授等译《电化学方法: 原理和应用》[2] 相关章节。超微圆盘电极 (直径: $< 25 \mu\text{m}$), 在

常规扫描速率下呈现显著的稳态极化曲线的特征, 其极限稳态电流为

$$i_{ss} = 4nFDCa \quad (1)$$

其中, i_{ss} 为极限稳态电流, n 为氧化还原物种的电子转移数, D 为扩散系数, C 为本体浓度, F 为 Faraday 常数, a 为超微圆盘电极的半径。由稳态极化曲线, 可以很方便地测定 n 和 D 。

假定参比电极的鲁金毛细管尖端距离超微圆盘电极的距离为其半径 a , 则其未补偿电阻可以表示为

$$R_u = \rho L/A = 1/(\pi\kappa a) \quad (2)$$

其中, ρ 为电解质溶液的电阻率, κ 为溶液电导率。假定界面双电层电容可以简单地表示为比电容 (C_d^0) 与电极面积的乘积

$$C_d = \pi a^2 C_d^0 \quad (3)$$

则超微圆盘电极的时间常数为

$$\tau = R_u C_d = a C_d^0 / \kappa \quad (4)$$

若 C_d^0 为 $20 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$, κ 为 $0.013 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 则可以估算直径为 $25 \mu\text{m}$ 的超微圆盘电极的响应时间约为 $1.9 \mu\text{s}$; 若直径降至 $2 \mu\text{m}$, 则为 $0.15 \mu\text{s}$ 。由此可见, 超微电极响应快, 具有很好的时间分辨率。

对于可逆电荷转移过程, 可以很方便地通过稳态极化曲线混合控制区电势与电流的半对数关系, 测定该体系的半波电势和电子转移数:

收稿日期: 2022-07-08; 修订日期: 2022-07-31; 录用日期: 2022-12-02; 网络出版日期: 2022-12-02

* 通讯作者, Tel: (86-592)2185797, E-mail: dpzhan@xmu.edu.cn

* 通讯作者, Tel: (86)18638012492, E-mail: hanlianhuan@xmu.edu.cn

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2216002>

1006-3471/© 2023 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license.

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{ss}-i}{i}\right) \quad (5)$$

测定了半波电势，就可以得到体系的平衡电势，进而得到反应的吉布斯自由能的变化。若测得平衡电势的温度系数，则可以进一步得到反应的焓变和熵变等一系列的热力学参数，这对于确定电化学体系的能量转化效率($\eta = \Delta G/\Delta H$)具有重要意义。对于准可逆或者不可逆电子转移过程，通过稳态极化曲线读取 $E_{1/4}$ 、 $E_{1/2}$ 和 $E_{3/4}$ 电势，然后根据 $\Delta E_{1/4}$ 和 $\Delta E_{3/4}$ ，查表求得动力学参数 [4]。需要特别指出的是，掌握电化学体系的热力学性质，是研究电化学反应动力学的起点。

简言之，超微电极特性如下：(1) 电极尺寸小，电流响应小，因而 IR 降小，可以研究无支持电解质的电化学体系，还可以通过超快扫描伏安法，检测反应中间过程及产物，研究反应机理；(2) 界面电容小，双电层充放电的电流影响小，信噪比高；

(3) 电极界面的时间常数小，响应时间快，易建立稳态，数据处理方便；(4) 传质速度快，可以测量快速反应动力学，研究强极化条件下的反应机理；(5) 具有较高的时空分辨率，适于研究微体系和发展相关扫描探针技术；(6) 理论体系完备，可定量测定电化学体系的热力学和动力学性质。

2. 一种简易的超微电极制备方法

热封法制备超微电极的流程如下：

(1) 将一根外径为 2 mm、内径为 1 mm 的硼硅玻璃管洗净、烘干，切成合适的长度，将其端口放置于氢火焰上，加热时保持旋转，使其均匀受热，这时玻璃管端口会逐渐熔融、收缩并密封。

(2) 将一根长度约 1.5 cm 的 Pt 丝、Au 丝或碳纤维放入玻璃管中，用手指轻轻弹击玻璃管，使之到达包封的玻璃管底部，然后继续置于氢火焰上加热直至细丝尖端被玻璃密封，以起到固定作用，防止细丝在后续抽真空过程中被抽走。

(3) 将玻璃管放入加热线圈中，线圈的直径要适中，使加热线圈和玻璃管同轴，同时要避免玻璃管移动过程中与线圈接触。

(4) 为了避免出现气泡，提高包封质量，在玻璃管的尾端抽真空。

(5) 将直流电源调整到合适的电压，镍丝发热呈亮红色，加热使玻璃熔融以包封金属丝或碳纤维。

(6) 适时适度进给玻璃管，使金属丝或碳纤维的玻璃包封长度不低于 5 mm，包封完好的毛胚电极中金属丝或碳纤维/玻璃界面应该没有气泡，而且金属丝或碳纤维应该与玻璃管同轴。

(7) 将导电银胶装入注射器，选择合适长度

的针头，插入倒置的毛胚电极顶部，注入导电银胶。

(8) 将铜丝插入注满导电银胶的毛胚电极，放入 100 °C 干燥箱中烘干。

(9) 用粗砂纸打磨电极，暴露金属丝或碳纤维断面，再用细砂纸打磨光滑，用循环伏安法测试其是否导通。

(10) 挑出所有导通的电极，用 1#-6# 金相砂纸逐次打磨至镜面，在显微镜下观察金属丝或碳纤维的表面粗糙度，并确保电极端面与玻璃管的主轴垂直。

(11) 建议采用经典氧化还原电对（水相：甲醇二茂铁或六氨合钌，有机相：二茂铁），用循环伏安法表征超微电极，得到标准的稳态极化曲线。通过文献给定的扩散系数，计算超微电极的电极半径，并比对显微镜下测得的结果。如不相符，则继续抛光电极。

(12) 如果要进行扫描探针电化学实验，还需将端面处打磨成锥面，端面处 RG 以 2-3 为宜，确保端面与玻璃管的主轴垂直，再次表征超微电极的伏安行为无误。可参阅笔者所撰写的由孙世刚教授主编的《电化学测量原理与方法》第 13 章 [3]。

3. 超微电极伏安性能的实验表征

超微电极制备完成之后，在实验研究之前，必须采用经典的氧化还原电对表征其伏安性能。只有表征“合格”的电极，才能被用作其他实验研究。

3.1. 稳态伏安曲线

经过金相砂纸打磨抛光的电极，可进一步用抛光粉和抛光布抛光。注意打磨和抛光的区别：打磨是以材料去除为目的，比如电极表面有粘附力很强的污染物，就直接把电极表面去除一层，去除量比较大；抛光以降低表面粗糙度为目的，提高电极表面质量，去除量很小。在抛光布上撒上适量抛光粉，用纯净水调成糊状浆料，然后将电极端面插入其中，在抛光布上以 8 字形轻轻滑动。打磨好的超微圆盘电极的端面，像镜子一样光亮。打磨好的超微圆盘电极，可以用食人鱼溶液 ($V_{H_2SO_4}:V_{H_2O_2} = 3:1$) 去除表面有机物，然后用无水乙醇和纯净水依次超声清洗。特别注意，超声时一定要用一个支架，使其浸入并悬空在盛有无水乙醇和纯净水的烧杯中，避免碰到烧杯壁和底部，防止超微电极因震动受到机械损坏。

将处理干净的超微圆盘电极、铂对电极、银丝准参比电极，装入电解池中，即可开始实验。由于超微电极的电流响应在纳安级及以下， IR 降可以忽略不计，可以用银丝兼做对电极和参比电极，即

两电极体系。但是，对于超快循环伏安法或涉及动力学速率非常快的体系，不推荐使用两电极体系。因为此时电流响应很大， IR 降不可忽略。由于超微电极信号弱 ($\sim nA$ 及以下)，实验应在屏蔽箱中进行，尤其是扫描速率或者采样频率很高的情况下。

采用经典氧化还原电对检验超微电极的伏安性能。本文以含有 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 二茂铁 (Fc) 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高氯酸四丁基铵 (TBAP) 的乙腈溶液为电解质溶液。支持电解质 TBAP 的制备方法：根据需求，在强烈搅拌条件下，将等摩尔量的溴化四丁基铵缓慢滴加到高氯酸钠溶液中，得到白色沉淀；过滤，干燥，得到 TBAP 粗品；向 TBAP 粗品中滴加丙酮，用最少的丙酮使之溶解，然后回滴一滴水 ($50 \mu\text{L}$)，即可观察到晶体析出；将之放置在冰箱的冷藏间过夜，过滤后烘干，即得到重结晶的白色针状 TBAP 晶体。

直径为 $25 \mu\text{m}$ 铂微盘电极在含有 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fc 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBAP 的乙腈溶液中的循环伏安曲线如图 1 所示。与常规的毫米级的电极相比，具有标准的稳态极化曲线特征。根据极限稳态扩散电流 (12.9 nA)，由式 (1) 计算出 Fc 的扩散系数 D 为 $2.6\times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ，与文献数据一致 ($2.4\times 10^{-5} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)，如果根据文献数据 D ，则可以得到电极半径为 $12.4 \mu\text{m}$ 。所有的数据结果都在误差范围以内。特别需要指出的是，不能仅仅根据稳态伏安曲线是否“漂亮”来判断电极质量的好坏。只有电化学反应发生的电势和电流响应的大小都正确，才是合格的电极。当然，稳态伏安曲线不漂亮肯定是不合格的！经常出现的问题有两种：(1) 双电层充放电的电流大，在实验室的表现就是正向扫描和反向扫描的曲线严重不重合，此时应该仔细抛光电极，降低表面粗糙度；(2) 稳态伏安曲线很“倾斜”，基线和极限电流区都不平，此时应该检查电极、电极夹和仪器线路是否导通良好。

3.2. 可逆体系的电势与电流的半对数关系

由于电极尺寸小，扩散层厚度小，传质速率快，超微电极建立稳态所需的时间短。因此，即使在较高的扫描速率下 (例如 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)，仍然可以得到优质的稳态极化曲线。由于其电流响应小， IR 降小，可以很方便的根据稳态伏安曲线求取相关的热力学和动力学参数。由于本实验采用的动力学速率很快的氧化还原电对 (Fc)，这里介绍可逆反应的热力学参数的测定。关于准可逆和不可逆反应的动力学参数的获取，除了采用数值拟合求解之外，还可以采用文献提供的简易方法 [4]。由图 1 的数据，

可以得到电势和电流的半对数关系 (图 2)。通过斜率和截距，由式 (5) 可以得到该反应的电

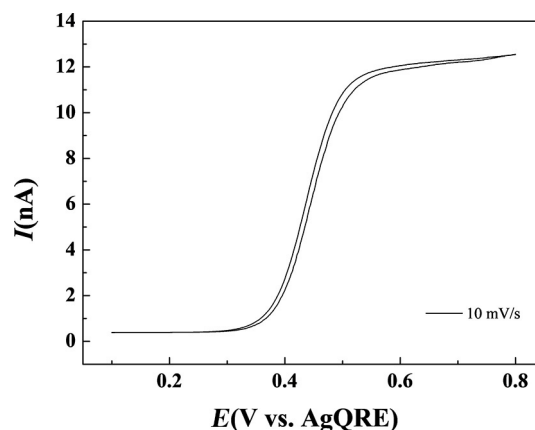


图 1 铂微盘电极在 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fc 和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBAP 的乙腈溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammogram of platinum disc ultramicroelectrode in acetonitrile solution containing $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fc and $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBAP.

子转移数为 1，半波电势为 $0.44 \text{ V vs. Ag wire}$ 。如前所述，半波电势是一个重要的热力学参数，由此可以得到该反应的一系列的热力学参数。

3.3. 支持电解质浓度的影响

图 3 给出了一支直径为 $25 \mu\text{m}$ 铂微盘电极在不同的支持电解质浓度下测得的稳态伏安曲线。随着支持电解质浓度的降低， IR 降的影响越来越大，实验上的表现是半波电势的正移，且反应的“不可逆程度”加剧。原则上，“可逆性”是一个反应的本征特性，不应随电解质浓度发生变化。但电化学测量受体系 IR 降和传质速率的影响，因此会有“表现可逆性”的变化，在研究反应的热力学和动力学性质时应予以考虑。另一方面，可以观察到极限稳态电流增大了，这是由电迁移引起的。在支持电解质浓度不够或者没有支持电解质的情况下，电迁

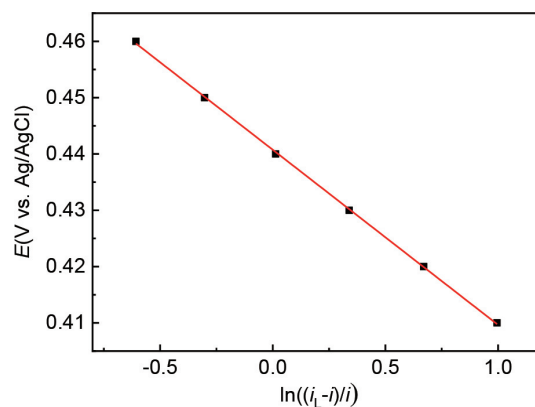


图 2 铂微盘电极的电势与电流的半对数关系图

Fig. 2 The relationship between potential and current of platinum disc ultramicroelectrode

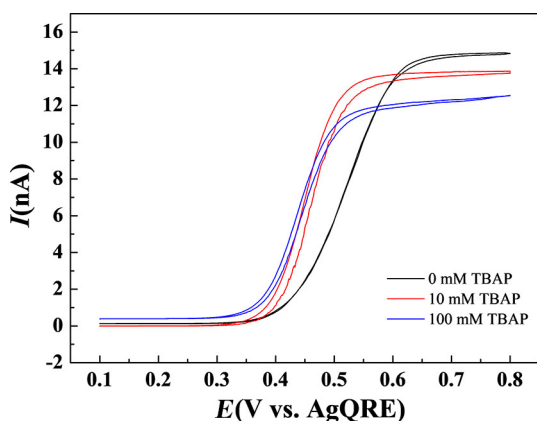


图 3 铂微盘电极在不同支持电解质浓度下的稳态伏安曲线
Fig. 3 Cyclic voltammograms of platinum disc ultramicroelectrode in $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Fc with various concentrations of supporting electrolyte

移是不能忽略的。但是，电迁移所产生的电流，仍然与浓度成线性关系，但同时也与电场强度有关。另外，在支持电解质浓度不够或者没有支持电解质的情况下，超微电极尤其是纳米电极会呈现显著的双电层效应，详细理解可查阅相关文献 [5,6]。在这种情况下，测定物质浓度时需要做谨慎的校正。若仅根据式 (1) 求扩散系数，则是错误的。

3.4. 超快循环伏安法

如果扫描速率足够快，超微电极则会和常规尺寸的电极一样，逐渐显示出暂态特征，即会出现由于扩散滞后而产生的电流峰。如图 4 所示，当扫描速率为 $10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 时，可以观察到显著的峰电流和峰电势。此时峰电流为 25 nA 左右，对于一般电解质溶液体系，不至于引起显著的 IR 降。因此，超快循环伏安法，可用于检测复杂电极过程中寿命很短的中间物，进而判断复杂电极过程的反应机理。

3.5. 表面电极过程

Faraday 吸脱附是表面电极过程中的典型现象，最典型的体系就是铂电极上氢的欠电势沉积和水的解离吸附，以及二者所对应的脱附过程。图 5 给出了一支直径为 $25 \mu\text{m}$ 铂微盘电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中的循环伏安行为，此时参比电极为 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极。由于超微电极电极尺寸小，Faraday 吸脱附电流信号小；又由于硫酸溶液中溶解氧很难完全排除，尽管笔者已经很仔细地除氧，并在常规电极上得到了“标准图谱”，但是图 5 中循环伏安图的氢区仍有小幅下沉，说明超微电极对“杂质”更敏感。若取铂表面的氢的饱和吸附量为 $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，

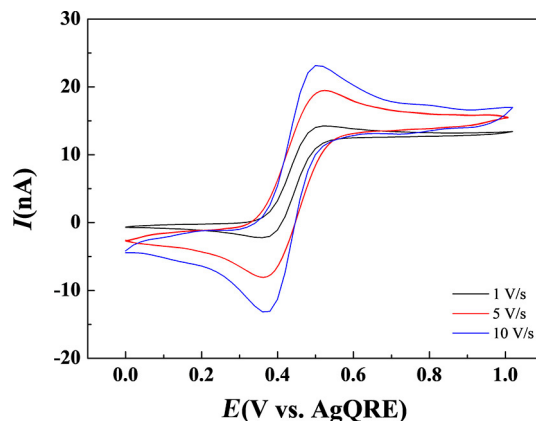


图 4 铂微盘电极在高扫速下的循环伏安图
Fig. 4 Cyclic voltammograms of platinum disc ultramicroelectrode in high scan rates

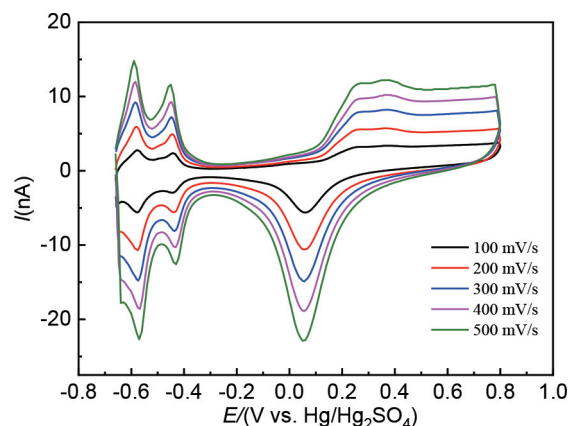


图 5 铂微盘电极在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 中不同扫速下的循环伏安图
Fig. 5 Cyclic voltammograms of platinum disk ultramicroelectrode at different sweep rates in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

则可计算出该光亮的超微铂圆盘的粗糙因子为 4.0，与常规电极相比偏大。当电极尺寸降低到亚微米级甚至纳米级时，则会出现异常的粗糙因子，这是由于耦合的氢、氧吸附物种的表面扩散引起的 [7,8]。

4. 总结

电极的伏安性能表征是电化学实验的关键环节，实验前一定要处理并表征好电极。在电化学实验中，要做到步步可控，才能得到重现性好的定性和定量的数据。尤其是超微电极，电极尺寸小，电化学响应信号也很小。即使是很微弱的干扰因素，也会对测量结果产生显著的影响。磨刀不误砍柴工，慎之慎之！

参考文献 (References) :

- [1] Zhang Z X. Ultramicroelectrode electrochemistry[M]. Beijing:

- Science Press, 1998.
- [2] Shao Y H(Translator). Bard A J, Faulkner L R. Electrochemical methods-Fundamentals and applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [3] Sun S G. Fundamentals and methodologies of electrochemical measurement [M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2021.
- [4] Mirkin M V, Bard A J. Simple analysis of quasi-reversible steady-state voltammograms[J]. Anal. Chem., 1992, 64(19): 2293–2302.
- [5] Sun Y, Liu Y, Liang Z, Xiong L, Wang A, Chen S. On the applicability of conventional voltammetric Theory to nanoscale electrochemical interfaces[J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(22), 9878–9883.
- [6] Chen S, Liu Y, Chen J, Heterogeneous electron transfer at nanoscopic electrodes: importance of electronic structures and electric double layers[J]. Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 5372–5386.
- [7] Wang W, Zhang J, Wang F F, Mao B W, Zhan D, Tian Z Q. Mobility and reactivity of oxygen adspecies on platinum surface[J]. J. Am. Chem. Soc., 2016, 138(29): 9057.
- [8] Zhan D, Velmurugan J, Mirkin M V, Adsorption/desorption of hydrogen on Pt nanoelectrodes: evidence of surface diffusion and spillover[J]. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131(41): 14756–14760.

Ultramicroelectrode Experiments: Principles, Fabrications and Voltmmetric Behaviors

Zhen Ma^a, Jia-Yang Lin^a, Wen-Jing Nan^a, Lian-Huan Han^{b,*}, Dong-Ping Zhan^{a,*}

^a College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

^b Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China

Abstract

Due to the small size at least in one dimension ($< 25 \mu\text{m}$), ultramicroelectrode (UME) has small electric-double-layer capacitance, low IR drop, rapid mass transfer rate, fast response, high signal/noise ratio and high spatiotenporal resolution. UME is qualified not only to study the kinetics of fast electrode processes, but also to act as the probe of scanning electrochemical microscopies to obtain the localized chemical or electrochemical reactivity of the substrates. Thus, UMEs play a significant role in various research domains of electrochemistry, and have become an important electrochemical experimental method. Herein, we will introduce the basic principles, a simple fabrication method and voltammetric experimental protocols of UME, providing a guide to carry out the UME experiments.

Keywords: Ultramicroelectrode; Electrode fabrication; Voltammetric behaviours