

## 铜电极表面的电致发光法现场测试

蔡生民\*

(北京大学化学系, 北京 100871)

阚锦晴 田为付 穆绍林

(扬州师范学院化学系, 扬州 225002)

**摘要** 采用电致发光等方法, 初步探讨了铜电极在  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  +  $1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  溶液中的电致发光特性及其相关性能, 给出了电致发光法现场测试铜电极表面性质的初步结果。

**关键词:** 电致发光 铜电极

电极/溶液体系的光电化学研究现已受到人们的普遍重视<sup>[1-5]</sup>, 但其绝大部分的工作多集中于使光能转化为电能或化学能的研究方面; 而对其逆过程, 即电致发光的研究, 虽已有文章报导, 但主要集中于利用半导体或金属氧化膜电极的电致发光现象研究电极反应的机理和电极表面状态等方面<sup>[6]</sup>, 至于如何通过金属电极在电解液中的电致发光现象探索提高电流检测灵敏度的报导则很少<sup>[7-9]</sup>。由于大部分电化学体系的电致发光极弱, 因而提高检测灵敏度显得非常重要。随着光子计数技术的发展, 将现有的电流(与光子相对应)检测灵敏度从  $10^{-12} \text{ A}$  提高到  $10^{-16} \text{ A}$  成为可能<sup>[8]</sup>。这为检测微弱电致发光现象奠定了基础。

基于铜的广泛应用, 本文主要报导利用铜电极在新配制  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  碱性水溶液中的电致发光现象, 探讨现场测定铜电极表面性质的方法, 并根据电极反应的特征及其相关性能, 对这一方法的可行性予以验证。深入了解铜电极电化学性能, 对镀铜等工业可以起到积极的借鉴作用。

### 1 实验部分

工作电极为  $0.88 \text{ cm}^2$  铜片 (99.9%), 背面用焊锡与铜引线相接, 然后用 HY914 快速粘接剂将其粘在一端封闭的玻璃管上, 露出另一面作为研究电极表面。实验时, 电极表面均先用金相砂纸 (粒度分别为 600、800 和 1000 目) 磨光, 再在撒有氧化铝粉的绒布上磨成镜面。为制得不同表面状态的铜电极, 采用常规方法清洗铜表面<sup>[10]</sup>, 在普通酸性镀铜液里用不同电流密度将电极镀铜 ( $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的浓度分别为  $1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 无添加剂, 温度控制在  $303 \pm 1 \text{ K}$ , 用 GPS-77-03 磁力搅拌器搅拌溶液)。电极镀铜后, 用二次蒸馏水反复冲洗。

辅助电极约为  $1.5 \text{ cm}^2$  的铂片电极。参比电极为饱和甘汞电极。如无特殊说明, 所有电

势均为相对于饱和甘汞电极的电势值。

实验装置如图 1 所示。图中 C、R、W 分别为辅助电极、参比电极和工作电极，电解池与文献[11]相同。用 Gamma Scientific 550 型辐照计/光度计测量电极的发光功率。DH-1 型多功能双恒电位仪（吉林龙井电讯仪器厂）用于电位控制。图中虚线框内为暗处。

0.25 mol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 1.25 mol·L<sup>-1</sup>NaOH 电解质溶液用二次蒸馏水配制。所有药品均为分析纯（上海试剂一厂）。

如无特殊说明，所有实验均在室温下进行。

## 2 结果与讨论

图 2 给出了 0.88 cm<sup>2</sup> 的铜电极在 50 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下镀铜 6 分钟之铜电极在新配制的 0.25 mol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 1.25 mol·L<sup>-1</sup>NaOH 电解质溶液中的极化电势与发光功率间的关

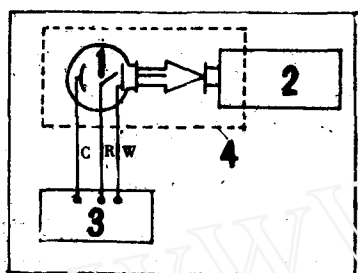


图 1 电致发光装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of electro-luminescence apparatus

- 1) cell 2) 550 radiometer/photometer  
3) potentiostat 4) cassette

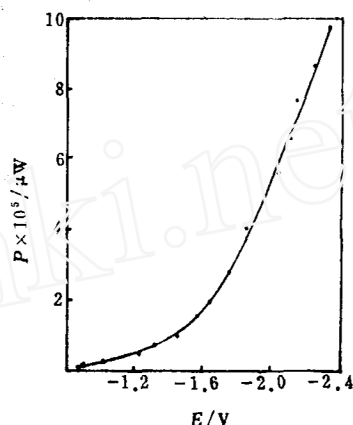
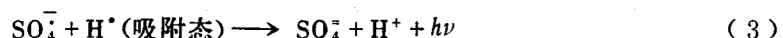


图 2 极化电势与发光功率的关系

Fig.2 Variation of electro-luminescence with potential of Cu electrode in 0.25 mol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> + 1.25 mol·L<sup>-1</sup>NaOH solution (copper-plating under 50 mA for 6 min)

系。由图 2 可见，发光功率随电势的负移而增大，且在 -1.6 V 附近出现转折。说明该电极在不同的电势区域反应途径会有改变。结合该体系的循环伏安图——非常类似于铜电极在 1 mol·L<sup>-1</sup> 电解质溶液中的循环伏安图<sup>[12]</sup> 分析知：当铜电极的极化电势比 -1.6 V 更负时，铜电极表面被铜氧化物所覆盖的部分趋于裸露，少量 H<sup>+</sup> 开始在电极表面还原成吸附态的 H<sup>\*</sup>。图 2 的电致发光可能源于此吸附态的 H<sup>\*</sup> 与 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 离解出的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 在碱性溶液中的分解呈一级反应<sup>[13]</sup>) 复合发光，其历程为



电势进一步负移时，电极表面的 H<sup>\*</sup> 猛增，促进了 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 与 H<sup>\*</sup> 的复合发光，使辐照计/光度

计从铜电极上检测到的光功率迅速增大。这是图 2 中曲线斜率发生显著变化的可能原因。

图 3 给出了不同电流密度下（电极的几何面积均为  $0.88 \text{ cm}^2$ ）镀铜电极（电镀所消耗的电量相同）在新配制的  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  溶液中的极化电势与发光功率对数间的关系。由图 3 可见，镀层所用的电流密度（电极的基体几何面积均相同）越低，其发光功率越大。这也许是随电流密度的增大，铜沉积层的粒子变粗，导致电极表面镀层凹凸不平，使光的内反射或向其它方向的散射增加，以致辐照计/光度计难以检测出电极上发出的实际光功率。由此可说明电极的发光功率与其表面性质有关。

图 4 是几何面积为  $0.88 \text{ cm}^2$  的光亮铜电极镀铜时间（镀铜电流恒定在  $50 \text{ mA}$ ，每次取  $150 \text{ mL}$  新配镀铜液）与各自在新配制的  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  溶液中的电致发光功率间的关系（阴极化电流均相同）。由图 4 可见，对基体几何面积为  $0.88 \text{ cm}^2$  的光

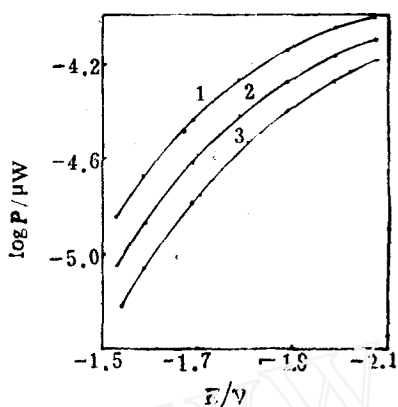


图 3 不同电流密度镀铜电极的极化电势与发光功率对数间的关系

Fig.3 Variation of electroluminescent power's logarithm with potential of electrodes copper-plated at various current densities

1) 25mA 2) 45mA 3) 60mA

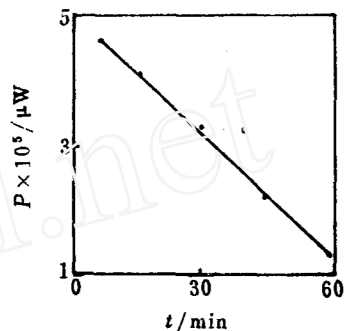


图 4 发光功率与镀铜时间的关系

Fig.4 Variation of electroluminescent power with copper-electroplating time (under  $50 \text{ mA}$ )

亮铜电极，镀铜时间越长，其发光功率越低，而且两者有线性关系（图 4 中各测量点作三次重复测量，其偏差均在 2% 以内）。如以辐照计/光度计从镀铜 6 分钟的铜电极接受到的光功率为单位（实测值为  $4.6 \times 10^{-5} \mu\text{W}$ ），则根据光功率与镀铜时间的关系，从图 4 的数据可分别算得镀铜 15、30、45 和 60 分钟的电极在该反应体系中电致发光功率的比值为 0.91、0.67、0.50 和 0.28。说明电极对光的内反射或散射直接受镀层性能的影响。

上述结果说明，通过进一步的研究，用电致发光法现场测试铜电极的表面特性是有希望的。

### 3 结论

铜电极在碱性过硫酸钠水溶液中的电致发光，主要源于电极上的  $\text{H}^{\cdot}$ （吸附氢）与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  复合发光。

初步搞清了铜电极在新配制的  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  溶液中的电致

光功率不但与阴极极化电势有关,而且还与铜电极的表面状态密切相关——在指定的阴极化条件下,表面越松散粗糙,电极对光的散射或内反射越严重,电极发出的光越不易被辐照计/光度计所检测。

电极的发光功率与镀铜层的性能有关。

可以预见,通过对这一电极电致发光的深入研究,既可为镀铜工业提供检测镀铜表面粗糙度的一种新方法,亦可为现场测试铜电极的表面状态、反应机理等提供有用的信息。

#### 参 考 文 献

- 1 Becquerel E. *Acad. Sci. Paris*, 1839,9: 561
- 2 Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238: 37
- 3 Archer M D. *J. Appl. Electrochem.*, 1975, 5: 17
- 4 Butler M A, Ginley D S. *J. Mater Sci.*, 1980,15: 1
- 5 Tseung A C C. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, 125: 1660
- 6 Pankove J I. *Electroluminescence*, Springer-Verlag, 1977
- 7 Cai Shengmin, Zheng Zhi, Kan Jinqing, Fujishima Akira. *B. Electrochem.*, 1989,5(12): 881
- 8 Cai Shengmin, Zheng Zhi, Kan Jinqing. *B. Electrochem.*, 1990,6(7): 683
- 9 蔡生民, 阚锦晴. 第五次全国电化学会议论文摘要集, 济南, 1989,10, 2B: 28
- 10 郭鹤桐, 陈建勋, 刘淑兰. 电镀工艺学. 天津: 天津科学技术出版社, 1985
- 11 Liu Changyi, Cai Shengmin, et al. *Scientia Sinica (Series B)*, 1984, 27: 225
- 12 Droog John M M, Alderliesten Corrie A, Alderliesten Peter T, et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1980,111: 61
- 13 潘祖仁, 于在璋合编. 自由基聚合. 北京: 化学工业出版社, 1983, 57

## IN-SITU ELECTROLUMINESCENCE STUDY OF COPPER ELECTRODE SURFACE

Cai Shengmin\*

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Kan Jinqing Tian Weifu Mu Shaolin

(Department of Chemistry, Yangzhou Teacher's College, Yangzhou 225002)

#### ABSTRACT

The surface structure and other related properties of copper electrodes in  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 1.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$  solution were studied by using electroluminescence method. The experimental results showed that the electroluminescence method can be employed as a tool for probing the structure of copper-electroplating layer.

**Keywords:** Electroluminescence, Copper electrode