

# 电化学原位紫外可见反射光谱法

罗 瑾 林仲华 田昭武

(厦门大学化学系, 361005)

**摘要** 电化学原位(in-situ)紫外可见反射光谱法是七十年代发展起来的一种光谱电化学方法。它对于在分子水平上研究电极界面结构和表面氧化、钝化、吸附、化学修饰等电化学过程具有独特的优越性。本文对电化学原位紫外可见反射光谱技术及其在电化学中的应用和发展趋势作了简要的叙述。

**关键词** 电化学原位紫外可见反射光谱法, 光谱电化学。

电化学原位 (in-situ) 紫外可见反射光谱法又称电化学调制紫外可见反射光谱法<sup>[1-3]</sup>, 它是采用紫外可见区的单色平面偏振光 (即偏振面平行于入射面的 P 偏振光或垂直于入射面的 S 偏振光) 以确定的人射角激发受电极电位调

制的电极表面, 然后测量电极表面相对反射率变化 ( $\Delta R/R$ ) 随入射光波长 (或能量)、电极电位或时间的变化关系。图 1 是电化学原位紫外可见反射光谱图的一个例子<sup>[4]</sup>。

电化学原位紫外可见反射光谱法最初主要用于监测吸附物和薄膜的形成<sup>[5]</sup>。七十年代初, McIntyre 和 Aspnes<sup>[6]</sup>提出了金属/溶液界面多层光学模型, 可从测得的  $\Delta R/R$  计算出吸附物的光学常数, 促进了反射光谱法的发展。然而, 由于经典连续性理论的局限性, 理论计算与实验结果符合程度差, 这一技术曾一度发展缓慢。几年后, 利用这一技术对半导体电极和金属单晶电极进行研究, 发现了一些与金属/电解液界面物理和化学性质有关的效应 (例如金属表面态的发现及测定)<sup>[7]</sup>。固体物理理论的应用和固体表面量子力学处理的发展, 以及这一技术测量灵敏度的提高, 使电化学原位紫外可见反射光谱法发展成为光谱电化学中不可缺少的技术之一。

## 一、实验技术

电化学原位紫外可见反射光谱法主要有镜面反射 (也称外反射) 和内反射 (包括衰减全内反射) 等测量方式。相对来说, 镜面反射法发展得较快。实现电化学调制的两种方式分别是电位调制和覆盖度调制<sup>[2]</sup>。在金属或半导体双层充电区中的电位调制通常用在电反射研究中, 在此情况下不存在法拉第反应, 反射率变化主

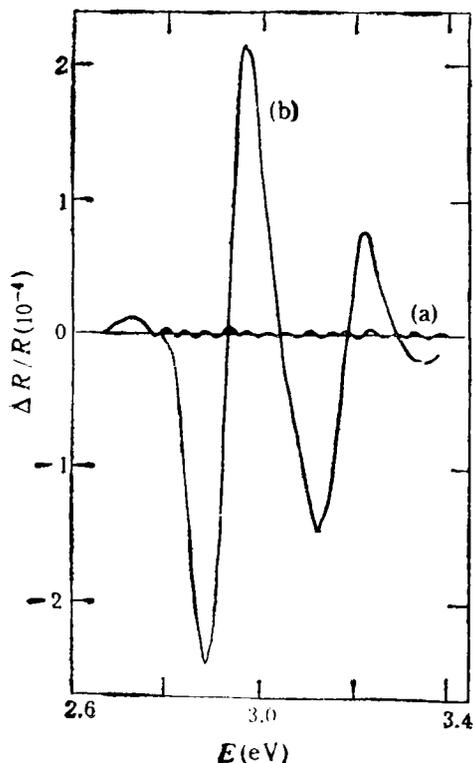


图 1 n-GaAs 电极在 0.05mol/L  $H_2SO_4$  溶液中的电化学原位紫外可见反射光谱图

(a) 电极用  $1\mu m$  金刚石膏抛光后测定 (b) 电极继续在含 2%  $Br_2$  的甲醇溶液中刻蚀后测定  
调制电位从 0V(SCE) 阶跃到 600mV(SCE)

要是由电位变化引起的。覆盖度调制主要用于研究吸附物，虽然覆盖度的变化也是由电位变化导致的，但此时反射率的变化主要是由于覆盖度的变化而引起的。实验中通常测量相对反射率变化  $\Delta R/R$ ，这可减少或消除由于分光光度计精确度、光窗反射、电解液吸收、分散散射、电解池中光束散焦等而引起的误差的影响。电化学调制是通过控制电极电位来实现的，按其电极电位控制的类型，常见的有直流电位调制，阶跃电位调制，大幅度方波电位调制和小幅度方波或正弦波电位调制等。直流电位、阶跃电位和大幅度方波电位调制测量  $\Delta R/R$ ，也称之为  $\Delta R/R$  的积分测量；而小幅度交流电位调制测量  $\Delta R/R$ ，也称之为  $\Delta R/R$  的微分测量。同传统的电化学研究方法相似，电化学调制反射光谱也有稳态和暂态之分。 $\Delta R/R$  的范围一般在  $10^{-5}$  至  $10^{-1}$  之间。从  $\Delta R/R$  与入射光波长的关系可以获得电极/溶液界面的电子吸收光谱和电反射光谱。

测量装置主要包含光学系统、电化学控制

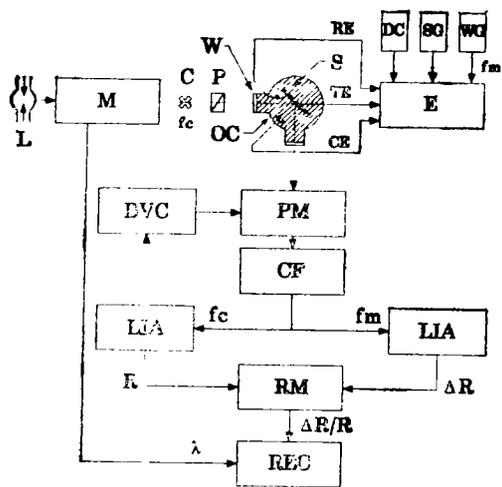


图 2 单光束电化学调制紫外可见反射光谱测量装置  
 L: 氙灯 M: 单色器 C: 光斩波器 P: 光偏振器  
 OC: 光学电解池 W: 石英窗口 RE: 参比电极  
 TE: 研究电极 CE: 辅助电极 S: 电解质溶液  
 E: 恒电位仪 DC: 直流偏压 SG: 电压扫描发生器  
 WG: 波形发生器 PM: 光电倍增管 DVC: 倍增电压控制器  
 CF: 电流跟随器 LIA: 锁定放大器 RM: 比率器 REC: 记录仪

系统和微弱信号检测系统等三个部份，分为单光束光谱测量装置<sup>[9]</sup>和双光束光谱测量装置<sup>[9,10]</sup>两类。图 2 为单光束电化学原位紫外可见反射光谱测量装置的一种形式<sup>[9]</sup>。来自光源的光经光学系统后变为单色平面偏振光入射到研究电极表面，入射角可变。电极电位由恒电位仪和信号发生器控制。入射光经电极表面反射后，成为带有电极界面(表面)或界面附近信息的反射光，该反射光用光电倍增管、电流跟随器及锁定放大器组成的检测系统来检测。

## 二、主要应用

### 1. 电极/电解液界面研究

当改变电极电位时，金属或半导体电极/电解液界面区的结构和性质随之变化，因此电极表面的光学性质显著地受电极电位影响。早期 Hansen<sup>[11]</sup> 和 McIntyre<sup>[12]</sup> 等曾采用自由电子模型来解释所观察到的金属的电反射效应，但不十分令人满意。后来 Kolb 等人在研究金属单晶电极电反射谱的基础上发展了电反射谱理论<sup>[1,13]</sup>，指出不仅要考虑电极表面上自由电子、束缚电子和双电层的贡献，而且还需考虑强电场作用下能带漂移、金属/电解液界面上表面态、表面等离子体激元以及非定域效应的影响。这些理论分析能很好地解释很大一部份实验现象。有关半导体电极的电反射效应可用 Franz-Keldysh 效应来解释<sup>[3,4]</sup>，Franz-Keldysh 效应指出：半导体表面附近电场能使空间电荷区能带弯曲，并诱导电子隧道或空穴隧道，结果能量低于禁带宽度的光子能够激发电子从价带跃迁到导带，而表面电场依赖于电极电位，所以使电反射谱的吸收谱带变窄并红移。半导体的电反射谱可应用于半导体电极的平带电位测定、界面电压分布和费米能级钉着 (Fermi level pinning) 等的研究。对电反射效应的研究目前仍是电化学原位紫外可见反射光谱法的主要研究领域之一。

### 2. 电极表面吸附行为的研究

一般情况下，电化学原位紫外可见反射光

谱中有四种光效应存在：(1) 电极表面的电反射效应，(2) 界面双电层溶液一侧的非特性吸附离子的光效应，(3) 界面双电层的 Helmholtz 层中吸附溶剂分子的光效应，(4) 电极表面吸附、成相或非成相膜等的光效应。理论计算和实验发现 (2) 效应很小，一般情况下可忽略。采用  $45^\circ-70^\circ$  角入射可使 (3) 效应减小至可略。因此在选择合适的波长或直接校正消除 (1) 效应的影响后，当某些分子吸附在电极表面上或是与基底电极发生强相互作用时，很容易用电化学原位紫外可见反射光谱检测。这些分子或是作为一个扰动而改变了基底材料的光学常数，或是因为它们与基底电极的相互作用而改变了它们本身的电学性质以至光学性质。例如，在 CO 饱和的酸性溶液中，Pt 电极吸附 CO 形成的亚单分子层在 360nm 处引起很大的反射变化<sup>[14]</sup>，而溶液中的 CO 在此波长上却几乎不吸收。电化学原位紫外可见反射光谱应用于研究有机分子吸附时，能够提供有关判别吸附是否发生、吸附速度、吸附分子之间的相互影响、吸附分子的鉴别（这一点不如红外反射光谱和拉曼散射光谱方便）、以及吸附分子与电极表面相互作用的微观图像等的信息。尤其值得一提的是对染料分子在电极表面上吸附的研究<sup>[15]</sup>。首先，染料分子中的电子跃迁常具有明确的方向性，容易采用光偏振变化和入射角变化测量来确定吸附分子在电极表面上的取向；其次，染料分子的吸收带通常是尖锐的，易于确认。此外，强电场对染料分子光跃迁的影响（如电显色现象）已广泛进行过研究。因此有希望用吸附的染料分子作为一个微探头，用来准确地测量在双电层中的电场。

### 3. 电极表面膜的研究

利用电化学原位紫外可见反射光谱可原位研究电极表面薄膜的化学成份和性质。此时主要是测量差示反射谱  $\Delta R/R = [R(d) - R(0)]/R(0)$ ， $R(d)$  和  $R(0)$  分别是电极表面覆盖有一层平均厚度为  $d$  的膜和无覆盖膜情况下的表面反射率。例如在适当的条件下，许多金

属阳极极化会生成薄氧化膜，这种单分子层膜常导致相当大的反射率变化，特别是许多金属阳极氧化膜具有半导体性质，因此采用电化学原位紫外可见反射光谱来研究膜的电子结构和电学性质就具有较大的优越性<sup>[16,16]</sup>。对于某些较厚的金属阳极氧化膜，如铌和钨等，由于它们具有显著的电显色效应，电化学原位紫外可见反射光谱法也是非常方便和有用的<sup>[2,17]</sup>。

### 4. 金属电沉积的研究

外来金属在正于其可逆电位时电沉积在金属电极上，称为金属的欠电位沉积 (UPD)。由于 UPD 的金属层与基底金属有着较强的相互作用，因此沉积层就具有明显不同于相应体相材料的光学性质。Pt 单晶电极上沉积的 Cu 单分子层的  $\Delta R/R$  谱不仅表明 Cu 单分子层的光学性质明显不同于体相铜，而且还表明其明显依赖于基底的晶格取向<sup>[18]</sup>。利用入射光场的电矢量相对于表面晶向旋转可以检测电极表面电沉积层引起的各向异性，由此可研究它们在沉积过程中采取的晶体结构趋势。Cu 在 Pt 单晶上的沉积<sup>[18]</sup>和 Pb 在 Ag 单晶上的沉积<sup>[19]</sup>是两个典型的例子。

利用电化学原位紫外可见反射光谱监测电沉积的金属膜的厚度变化，可确定金属电沉积层沉积到具有体相光学性质时所需的最小沉积电量。此外，光谱测量还可用来了解薄金属电沉积层的结构和性质<sup>[20]</sup>，例如薄层是以连续的形式还是以原子簇形式沉积在基底上等。

由于金属和半导体的光学常数的巨大差异性，用差示反射谱监测金属在半导体电极上的电沉积是很灵敏的<sup>[9]</sup>。Zn 在 ZnO 电极上电沉积的结果显示出其光学响应明显依赖于沉积电位，表明了不同电位下电沉积膜的不同形成过程<sup>[21]</sup>。

### 5. 其它方面的主要应用

电化学原位紫外可见反射光谱法还可应用于电极反应中间物的检测和反应机理的研究<sup>[22]</sup>，并可作为化学修饰膜表征的手段之一<sup>[23]</sup>。

### 三、发展趋势

电化学原位紫外可见反射光谱法本质上是获得电子激发谱,然而大部份固体的电子激发谱带是宽的和非结构性的,因此不象红外反射光谱和拉曼散射谱那样具有较强的识别分子能力。但电化学原位紫外可见反射光谱法的灵敏度较高,一般不受溶剂吸收的限制,也较少受到电极材料的限制,谱仪相对简单、廉价,在研究电极表面电子能带结构及其对发生在电极界面上各种过程的影响方面有独到之处,因此应用范围广泛。

电化学原位紫外可见反射光谱法除了朝时间分辨(快速扫描)<sup>[24]</sup>和空间分辨(微区反射率分布)测量发展外,另一个主要发展方向是多种相关的谱学电化学技术的联用。椭圆偏振光谱<sup>[25]</sup>、光电流谱<sup>[26]</sup>和表面电导<sup>[27]</sup>等方法均工作在紫外可见光区。电化学原位紫外可见反射光谱法与这些方法的横向联用测量,可在更深入的水平上提供详细研究电化学界面上反应的手段<sup>[27,28]</sup>,正引起人们的兴趣。

#### 参 考 文 献

- [1] J. D. E. McIntyre, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 9, ed. by R. H. Muller, Wiley, New York, 61(1973).
- [2] D. M. Kolb, "Spectroelectrochemistry — Theory and Practice", ed. by R. J. Gale, Plenum Press, New York and London, 87(1988).
- [3] 林仲华,叶思宇,黄明东等,《电化学中的光学方法》,科学出版社,北京,293(1990)。
- [4] G. A. Scholz, H. Gerischer, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1643 (1985).
- [5] T. Takamura, K. Takamura, W. Nippe et al., *J.*

*Electrochem. Soc.*, **117**, 626(1970).

- [6] J. D. E. McIntyre, D. E. Aspnes, *Surface Sci.*, **24**, 417(1971).
- [7] T. E. Furtak, D. W. Lynch, *Phys. Rev. Lett.*, **35**, 960(1975).
- [8] J. D. E. McIntyre, D. M. Kolb, *Symp. Faraday Soc.*, **4**, 99(1970).
- [9] D. M. Kolb, H. Gerischer, *Electrochim. Acta*, **18**, 987(1973).
- [10] D. M. Kolb, R. Kotz, *Surface Sci.*, **64**, 698(1977).
- [11] W. N. Hansen, A. Prostak, *Phys. Rev.*, **174**, 500(1968).
- [12] J. D. E. McIntyre, *Surface Sci.*, **37**, 658(1973).
- [13] R. Kotz, D. M. Kolb, *Z. Phys. Chem. N. F.*, **112**, 69(1978).
- [14] N. Colles, B. Beden, J. M. Leger et al., *J. Electroanal. Chem.*, **186**, 287(1985).
- [15] P. H. Schmidt, W. J. Plieth, *J. Electroanal. Chem.*, **201**, 163(1986).
- [16] Z. H. Lin, H. Y. Chen, Z. W. Tian, *Chinese Chem. Lett.*, **1**, 275(1990).
- [17] Z. H. Lin, J. Luo, K. Y. Chen et al., *Book of Abstracts: 9th International Conference on Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Beijing, 138 (1992).
- [18] D. M. Kolb, R. Kotz, K. Yamamoto, *Surface Sci.*, **87**, 20(1979).
- [19] D. M. Kolb, R. Kotz, D. L. Rath, *Surface Sci.*, **101**, 490(1980).
- [20] R. Kotz, D. M. Kolb, *Surface Sci.*, **97**, 575(1980).
- [21] D. M. Kolb, Ber. Bunsenges. *Phys. Chem.*, **77**, 891(1973).
- [22] A. Bewick, D. E. Coe, M. Libert et al., *J. Electroanal. Chem.*, **144**, 235(1983).
- [23] F. Bedioui, C. Hinnen, A. Rousseau et al., *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2120(1985).
- [24] 傅志东,林仲华,罗瑾等,物理化学学报, **8**(1), 4(1992)。
- [25] R. H. Muller, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 9, ed. by R. H. Muller, Wiley, New York, 167(1973).
- [26] L. M. Peter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **91**, 419(1987).
- [27] W. N. Hansen, *Surface Sci.*, **101**, 109(1980).
- [28] J. Luo, Z. H. Lin, Z. W. Tian, *Chinese Chem. Lett.*, **2**, 309(1991).

(上接第43页)

于二甲苯污染源(例如以二甲苯为溶剂或生产二甲苯的车间)的现场监测或安全报警。改变主体分子冠醚的结构,就能选择性检测其它客体分子。因此本课题具有广阔的应用前景,值得深入研究。

#### 参 考 文 献

- [1] G. Z. Sauerbery, *Z. Phys.*, **155**, 206(1959).
- [2] J. F. Alder and J. J. McCallum, *Analyst*, **108**,

1169 (1983).

- [3] J. J. McCallum, *ibid*, **114**, 1173 (1989).
- [4] M. H. Ho, G. G. Guilbault et al., *Anal. Chem.*, **55**, 1830 (1983).
- [5] F. Vogtle, E. Weber, "Host Guest Complex Chemistry", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 321 (1985)
- [6] 傅若农,黄载福等,分析化学, **21**(4), 379(1993)。
- [7] J. Hlavay, G. G. Guilbault et al., *Anal. Chem.*, **50**, 965 (1978).
- [8] M. H. Ho, G. G. Guilbault et al., *ibid*, **54**, 1998 (1982).
- [9] 钱君贤,祝大昌,化学通报, (12), 40(1988)