

·成果简介·

电化学现场时间分辨紫外可见光谱测量系统

林仲华 吴玲玲 罗瑾

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学物理化学研究所, 厦门 361005)

陈捷光

(厦门大学科学仪器与精密机械系, 厦门 361005)

[关键词] 电化学现场时间分辨光谱技术, 紫外可见光谱技术, 光谱电化学

当代电化学科学技术要求实现对电化学反应的控制(加速或阻化),前者如电池中的电化学反应,后者如金属腐蚀中的电化学反应。要实现对电化学反应的控制,必须了解构成复杂电化学反应的基元步骤。在已经知道的电化学反应,包括电催化反应中,基元过程在微秒和纳秒时间标度内进行^[1]。因此,应当发展时间分辨达微秒和纳秒的电化学现场时间分辨光谱技术,建立相应的测量系统。电化学现场时间分辨光谱技术主要由时间分辨光谱、微电极和电化学控制技术组成。目前,尺度达微米级的超微电极,时间分辨允许达到纳秒级;性能优良的通用电化学控制仪器,时间响应只能达到微秒级,极化电流小于微安级的电化学控制系统,响应时间可能达纳秒级。因各种技术条件限制,电化学现场时间分辨光谱技术中,拉曼散射光谱和红外光谱目前时间分辨最快达毫秒、亚毫秒级,紫外可见光谱技术的时间分辨水平见表1。

表1 电化学现场时间分辨紫外可见光谱技术比较

年份	研究者	检测手段	光谱类型	电位调制方式	水平	参考文献
1988	Lundgren C A et al	光敏二极管阵列	透射	扫描	12.5s	Inorg. Chem., 27 (1988) 933
1989	Monvernay A D et al	同上	透射	扫描	2.5s	J. Electroanal. Chem., 260 (1989) 75
1993	Onikubo T et al	同上	透射	扫描	5ms	J. Electroanal. Chem., 361 (1993) 143
1995	Gaillard F et al	同上	反射	扫描	10ms	J. Electroanal. Chem., 398 (1995) 77
1995	Kim B S et al	电荷耦合器件型	反射	阶跃	25ms	J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 26
1996	Kress L et al	光敏二极管阵列	透射	扫描	20ms	J. Electroanal. Chem., 414 (1996) 31
1996	本实验室	同上	透射 反射	连续双阶跃/ 阶跃/扫描	3 μ s	Chem. Res. Chinese. Univ., 12 (1996) 270

本文于1997年6月17日收到。

在匀相化学反应和光化学反应动力学研究中,超快速时间分辨拉曼光谱技术,皮秒和飞秒脉冲激光技术,已应用得相当普遍。在电化学界面结构和电化学反应分子动力学的研究中也是重要的技术,它们是皮秒和飞秒时间标度内的光诱导电子传递,激光热诱导电子传递,电子传递,振动能传递,电子能传递,电子传递前的活化和电子传递后的松弛等基元过程研究的主要实验手段,这些研究对检验和发展电化学界面(多相)电子传递理论十分重要。但是,在电化学中应用这些激光技术时均要求在恒电位、稳态实验条件下进行,有局限性。人们希望大量的电化学研究在动电位、暂态实验条件下进行。因为在这种实验条件下能够同时获得多个基元步骤的信息,这些信息对揭示电化学反应微观规律和指导实用的电化学反应相当有用。暂态过程必然涉及界面结构本身的松弛过程,表现为界面双电层的充放电过程,这一过程规定了电化学暂态研究中时间分辨的上限,也就是说,超过一这上限的时间分辨技术,不会给出与电化学反应有关的信息。当使用微米尺度的超微电极时,该上限达纳秒级。

1 测量系统的构成

测量系统的硬件由微弱光谱信号快速检测单元、电化学控制单元、光源和光路单元,时间序列编制和同步控制单元,电解池的激光准直单元等组成,如图1所示。微弱光谱信号快速检测单元由光多道检测器和检测器的控制器两部分组成。采用的光多道检测器为自扫描光敏二极管阵列型检测器,它有两种工作模式:连续工作模式(CW)和门控工作模式(Gate)。在CW模式下,检测器的光敏二极管阵列始终处于光照状态;而在Gate模式下,只有在-200V的脉冲加到检测器中的光阴极上时,光信号才能到达检测器的光敏二极管阵列。电化学控制单元包括快速响应恒电位仪及具有提供帧(Frame)同步和循环(Cycle)同步两种触发脉冲的信号发生器。光源由氙灯及氙灯恒流电源和卤钨灯及直流稳压稳流电源组成。光路部分由光阑,透镜,光偏振器,平面反射镜,光谱电解池及多色仪等组成。如图1所示光路用于反射光谱的测量。若是在图中光谱电解池处换上平面反射镜 M_2 ,并将工作电极为光透明电极的透射光谱电解池置于 M_2 和 L_3 之间,可实现透射光谱的测量。时间序列编制和同步控制由具有脉冲延迟设置功能的门脉冲发生器、脉冲放大器及函数信号发生器的Frame同步脉冲和Cycle同步脉冲联合实现。电解池激光准直单元的小氦氖激光器固定于多色仪内部,实验中,调整光谱电解池的位置,使实验光源的光与氦氖激光在光路上重合,即实现光谱电解池的反射或透射光的准直。

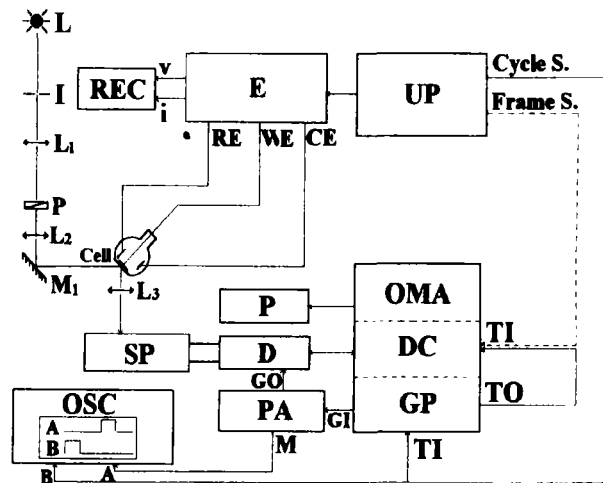


图1 电化学现场时间分辨紫外可见光谱测量系统

L:光源, I:光阑, L_1 L_2 L_3 :透镜, P:光偏振器, M_1 :平面反射镜, REC:x-y记录仪, E:恒电位仪, UP:函数信号发生器, RE:参比电极, WE:工作电极, CE:辅助电极, Cell:光学电解池, SP:多色仪, P:打印机, D:检测器, PA:脉冲放大器, OMA:光多道分析仪主机, DC:检测器的控制器, GP:门脉冲发生器, OSC:示波器, GO:门脉冲输出, GI:门脉冲输入, M:监测, TI:触发输入, TO:触发输出, Cycle S:循环同步, Frame S:帧同步

测量系统的软件由测量系统的运行控制软件、数据采集和数据处理做图软件组成。

2 测量系统的工作原理

该测量系统可以有两种工作模式, 将它们分别称为单阶跃电位时间分辨光谱技术和连续双阶跃电位时间分辨光谱技术。

2.1 单阶跃电位时间分辨光谱技术

单阶跃电位时间分辨光谱的采集原理见图 2。在 I 脉冲信号的同步触发下, 研究电极的电极电位自 E_1 阶跃到 E_2 并同时开始采集一系列谱线, 直至全部谱线采集完成之后, 电位才阶跃回起始电位 E_1 。可见, 所有谱线的采集在同一个电位调制周期中完成, 故称为单阶跃电位时间分辨光谱。相邻谱线间的时间间隔即为时间分辨率, 如图中所示的 t 。

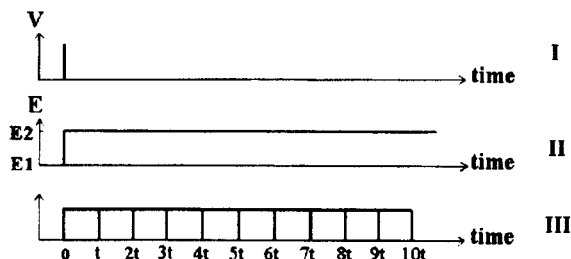


图 2 单阶跃时间分辨光谱采集原理图

- I 控制电位阶跃和数据采集同步进行的脉冲信号
- II 电化学体系的电位阶跃
- III 光谱数据采集时序

在这种工作模式下, 光多道检测器

工作于 CW 模式, 始终处于光照状态, 某条谱线的采集只有在前一条谱线读数、复位等工作完成之后才能开始。因此, 该方法能达到的最高时间分辨率将受到光多道检测器采集一条完整谱线所需要的时间的限制。目前各种检测器的最小数据采集时间都在 ms 级, 因此, 采用单阶跃电位时间分辨光谱技术所能达到的时间分辨率最高只能达到 ms 级。

本测量系统也可实现另一种常见的光谱——线性电位扫描时间(电位)分辨光谱的测量, 其工作原理与单阶跃电位时间分辨光谱的测量原理基本相同。

目前, 文献上看到的电化学现场时间分辨紫外可见光谱均是采用与此类似的时间分辨光谱技术^[2], 因此, 虽然各个研究小组所采用的光多道检测器多种多样, 但所能达到的最高时间分辨率均受到检测器采集一条完整谱线所需时间的限制。目前文献上报道的最高时间分辨率为 5ms ^[3]。

2.2 连续双阶跃电位时间分辨光谱技术

针对单阶跃电位时间分辨光谱技术中时间分辨率与检测器采集一条完整谱线所需时间之间的矛盾, 本实验室提出一种新的时间分辨光谱技术——连续双阶跃电位时间分辨光谱技术^[4]。该方法使谱图的时间分辨率完全独立于检测器采集一条谱线所需的时间之外, 从而在合适的光谱灵敏度下, 谱图的时间分辨率可得到极大的提高。

图 3 是连续双阶跃电位时间分辨光谱技术的工作原理图。图中 I 表示控制电化学体系极化的电位阶跃和光谱数据采集同步进行的脉冲信号; II 表示电化学控制单元在接收到 I 的脉冲信号后同步产生的对电化学体系极化的电位阶跃; III 表示门脉冲发生器接收到 I 的脉冲信号后产生的具有等差时间延迟 Δt 和相同脉宽 Δw 的门脉冲信号。这些门脉冲即用于触发光多道检测器, 由于光多道检测器工作于 Gate 模式, 故只在门脉冲期间光信号才能到达检测器的光敏二极管阵列。每个门脉冲对应一条谱线, 这样便得到时间分辨率为 Δt 的谱图; IV 表示光谱数据采集的时间, 该时间必须大于或等于光多道检测器进行读数和复位所需的时间。

可见,连续双阶跃电位时间分辨光谱技术既通过电位调制方式并测量电位调制下的相对差谱以实现电化学体系的现场研究;又使光多道检测器的接收光信号过程和检测器对所有象元进行读数和复位(即采集一条完整的谱线)的过程无须在相同的时间内完成。只要图3(I)中相邻脉冲信号之间的时间间隔足够长,即能保证采集一条完整谱线,时间分辨则不受该时间限制,仅由门脉冲发生器产生的时间延迟 Δt 决定,这样谱图的时间分辨率

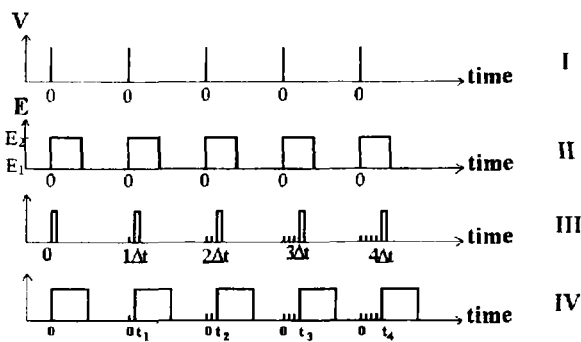


图3 连续双阶跃时间分辨光谱采集原理图

将得到极大的提高。这时所能采用的最高时间分辨还必须考虑到其它电化学仪器的响应时间(特别是恒电位仪)及电极的时间常数,才能保证调制的电极电位已阶跃到位。本实验室建立的测量系统中恒电位仪的最快响应时间为 $3\mu\text{s}$,因此,采用连续双阶跃电位时间分辨光谱技术所得到的现场时间分辨紫外可见光谱的时间分辨率最高可达到 μs 级,这是目前该方面报道中最高的。

由于时间分辨率的提高,曝光量相应减少,这就产生检测灵敏度问题。电位调制下测量相对差谱可提高光谱灵敏度;另一方面,根据反射光谱理论,紫外可见光区可以获得比红外反射和拉曼散射强的反射光谱信号,因此采用该技术提高光谱的时间分辨率是有可能的。

参 考 文 献

- [1] Bard A J, Abruna H D, Chidsey C E, et al., The electrode/electrolyte interface—a status report. *J. Phys. Chem.*, 1993, **97** (28): 7147.
- [2] See for example: Kim B S and Park S M. In situ spectroelectrochemical studies on the sulfur dioxide reduction in dimethylsulfoxide. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142** (1): 26.
- [3] Onikubo T, Lin R and Kaneko M. In-situ twin-electrode spectroscopic voltammetry with a cell composed of a pair of nafion-coated indium tin oxide electrodes each incorporating $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and methylviologen. *J. Electroanal. Chem.*, 1993, 361: 143.
- [4] Luo J, Lin Z H, Wu L L, et al. In situ electronic spectroscopic techniques for interfacial electrochemistry. *Chem. Res. Chinese Univ.*, 1996, **12** (3): 270.

THE ELECTROCHEMICAL MODULATED TIME-RESOLVED UV-VIS SPECTROSCOPIC MEASUREMENT SYSTEM

Lin Zhonghua Wu Lingling Luo Jin

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface, Department of Chemistry,
Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Chen Jieguang

(Department of Science Instrumentation and Precision Mechanics, Xiamen University, Xiamen 361005)

Key words in situ time-resolved spectroscopic techniques, UV-Vis spectroscopic techniques, spectroelectrochemistry