

微机化紫外可见区现场光谱电化学 联用测量系统的研制

罗瑾· 林仲华 卓向东 田昭武

(厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, 厦门, 361005)

摘要 本文报道了由微机控制的紫外可见区现场(*in situ*)光谱电化学联用测量系统的硬件和软件设计。该系统可以测量电化学调制反射光谱, 光电流谱和光电容谱, 并可实现同一实验体系的同时联合测量, 这些功能均由计算机软件完成。该系统已应用于金属、半导体、半导电氧化膜电极/溶液界面行为的研究, 得到了一些新的实验结果。

关键词 光谱电化学, 紫外可见反射光谱法, 光电流谱法, 光电容谱法。

1 引言

电化学体系中的许多有用的现场(*in situ*)信息可以通过测量在光和电场共同扰动下的光学和电学响应来得到。电化学调制紫外可见(UV/V)反射光谱法^[1]、光电流谱法^[2]和电化学光电容谱法^[3]均是紫外可见光区的现场光谱电化学方法, 具有各自独特的优点。电化学调制UV/V反射光谱法常用来研究金属和半导体电极界面及溶液一侧的电化学过程; 光电流谱法常用来研究半导体电极或半导电膜电极光吸收后产生的非定域态载流子及电极或膜的电子结构等; 电化学光电容谱法是检测半导体电极深能级和表面态的新方法。由于这些光谱方法的光谱范围在常用的场合中基本上相同, 所用的设备也基本相同, 因此在我们的实验室里, 将这些光谱方法在一台测量系统上实现, 并实现它们的同时测量, 使测量的结果可以有机地结合起来进行综合分析, 能更有效地研究电极表面现象。

2 联用测量系统的硬件结构

由Apple II + 微机控制的紫外可见区现场光谱电化学联用测量系统的结构框图如图 1 所示。联用测量系统分为四个部份: 光学系统、电化学控制系统、数据采集系统和计算机控制系统。

2.1 光学系统

测量系统中采用的光源为150瓦的氙灯, 配有恒电流源。单色仪的工作波段为 200nm~750nm, 分辨率优于0.3nm, 单色仪的扫描由计算机驱动步进电机步进扫描实现。由于不同方向入射的平面偏振光从电极表面反射后, 将带出不同的信息, 因此在入射光管上装配有一个光学偏振器, 通过旋转可产生平行于入射面或垂直于入射面的偏振光。入射角度可变。

在测量过程中, 通过单色仪和光斩波器后的脉冲单色光, 经光束分离镜将一部份光反射

本文系国家自然科学基金资助项目。

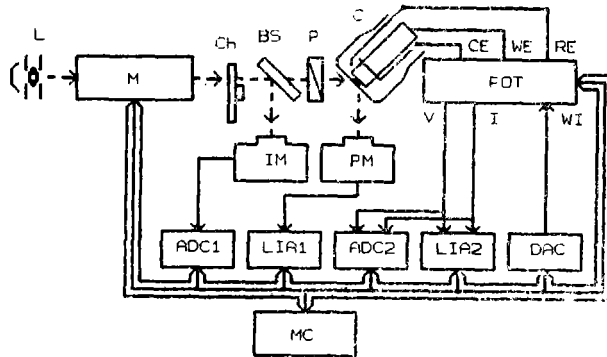


图 1 联用测量系统的结构框图

ADC: 模数转换器, BS: 光束分离镜, C: 光学电解池, CE: 辅助电极, Ch: 光斩波器,
 DAC: 数模转换器, IM: 光强监测器, L: 氙灯, LIA: 锁定放大器, M: 单色仪, MC: 微机系统,
 P: 偏振器, PM: 光电倍增器, POT: 恒电位/恒电流仪, RE: 参比电极, WE: 研究电极, WI: 波形输入。

到光强监测器上,透射过的脉冲单色光经偏振器后变为平面偏振光,通过光学电解池的光窗投射到研究电极表面。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。同时半导体电极被入射光照射后,也产生相应的光电流信号,界面电容也会发生改变。

2.2 电化学控制系统

电化学控制系统主要由恒电位/恒电流仪和信号发生器组成。由于系统的微机化和多功能化的要求,系统中采用的恒电位/恒电流仪需具备与计算机的接口电路,可通过计算机的控制使恒电位/恒电流仪处于控电位或控电流工作状态。在本系统中,采用自行设计装配的恒电位/恒电流仪,电路中借助了较多的继电器,使其易于由计算机实现控制动作。由于在一些电化学实验中存在有一定的基底电流,从而限制了仪器高灵敏度档的使用,为此恒电位仪中采用了一路12位数模(D/A)转换器产生适当的电流,以补偿基底电流。补偿电流的大小可由操作者设定或由仪器自动检测后实时设定。仪器中采用两路12位D/A转换器构成信号发生器,一路用来产生大数值,低分辨率的波形信号,另一路用来产生低数值,高分辨率的信号,通过叠加可得到实验中所需要的各种波形信号。这样既降低成本,又增加了实验功能。

2.3 数据采集系统

系统中采用光电二极管来监测入射光,反射光通过光电倍增管转换为微弱的电流信号,经电流传感器转换为电压信号,由锁定放大器(LIA1)检测。光电流信号也采用锁定放大器(LIA2)进行检测,极化电流、电位信号则由12位模数(A/D)转换器采集。在A/D转换器前装有多路开关电路和程控放大电路,以使系统能够同时准确地采集多路幅值相差较大的信号。

2.4 计算机控制系统

在系统中,恒电位/恒电流仪、单色仪步进扫描驱动电路,程控放大电路等均由计算机通过输入/输出缓冲器来控制。计算机与锁定放大器的通讯则通过IEEE-488通用接口总线来进行。

3 联用测量系统的软件设计

联用测量系统中的软件包括操作软件 and 数据处理软件。

3.1 联用测量系统的操作软件

系统中的操作软件采用机器语言与 BASIC 语言混编的方式。由机器语言进行系统的数据采集, 而由 BASIC 语言程序来完成那些要求速度不快的过程。操作软件具有结构化、菜单式的特点。首先选择进行何种光谱方法实验(电化学调制紫外可见反射光谱测量、光电流谱测量、电化学光电容谱测量或同时联合测量), 再选择是电位扫描还是波长扫描。子程序模块 SEC、SRDF、DD、MD、DM 和 RE 分别用来设定实验条件、存取数据、显示数据、数据处理、磁盘操作和运行实验。

当进行电化学调制紫外可见反射光谱与光电流谱同时测量时, 反射差谱信号由 LIA1 进行放大(锁定频率 f 为电位调制频率 f_m), 光电流信号由 LIA2 进行放大(f 取为光斩波频率 f_c)。这样在实验中可同时获得反射光谱和光电流谱, 并同时由 A/D 转换器得到电极电位和极化电流的信息。若将 LIA1 的 f 取为 f_c , 可得到反射光谱的直流分量, 从而计算出 $\Delta R/R$ (ΔR 为在不同电极电位下的反射率变化值, R 为在某一特定电位下的反射率值)。

测量电化学光电容谱时, 电极电位叠加一个小幅度的交流激励信号, 此激励信号可由 D/A 转换器或锁定放大器的内部振荡器产生。恒电位仪输出的电位和电流信号由锁定放大器进行相敏检测(f 取为小幅度交流激励信号的频率 f_{ac}), 由计算机比较电位和电流的幅度和位相后, 经计算可得到电极的光阻抗值(即光电阻和光电容值)。

3.2 联用测量系统的数据处理软件

平滑软件采用五点三次平滑方式。数字滤波软件有低通滤波, 高通滤波和带通滤波方式^[4]。

数据处理软件还包括有: 电化学调制反射光谱中电极表面膜介电常数的计算软件^[5], 电化学阻抗数据的拟合分析软件^[6]等。

4 联用测量系统的应用简述

此联用测量系统已应用到金属、半导体和半导电氧化膜电极/溶液界面行为的研究上, 如铂电极的氧化还原研究^[5], n-CdS 电极^[7]、n-GaAs 电极^[8]、阳极氧化膜 TiO₂、In₂O₃、WO₃ 等的研究。相信该系统对电化学检测器和传感器的研制也将提供有用的信息。

图 2 是 n-GaAs 电极在 H₂SO₄ 溶液中的电化学调制反射光谱^[8]。经过机械抛光后再化学刻蚀的 n-GaAs 电极显出很大的电反射信号(曲线 1), 只经过机械抛光的 n-GaAs 电极给出微弱的电反射信号(曲线 2)。出现上述现象的原因是因为只经过机械抛光的电极表面遗留有大量的缺陷, 这些缺陷形成密度高的表面态使得电极表面发生部份费米能级钉着, 从而使外加电位的变化主要加在 Helmholtz 双电层上, 空间电荷区的压降变化极小, 而电反射信号 $\Delta R/R$ 正比于空间电荷区的压降变化, 致使 $\Delta R/R$ 的信号小得多。因此, 可利用电反射谱来研究半导体电极/溶液界面的电位分布等。

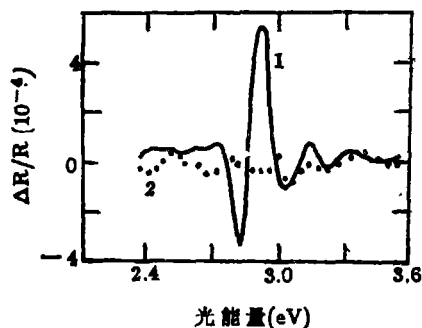


图 2 n-GaAs 电极在 0.05 mol/L H₂SO₄ 溶液中的电反射谱。

(1) 经过化学抛光; (2) 未经化学抛光。
(电位调制幅度: 0 ~ 600 mV)

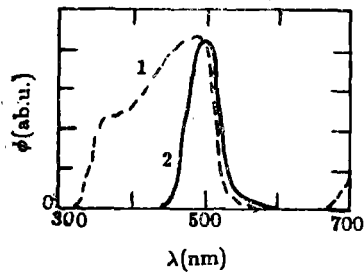


图 3 n-CdS电极在(1)TMPD^{+/0}乙腈溶液和(2)Fe(CN)₆^{3-/4-}水溶液中的光电流谱
电极电位: -0.1V (vs.SCE)

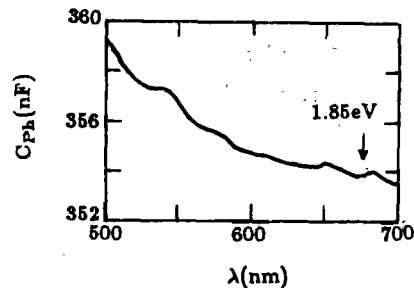


图 4 n-CdS电极在0.4mol/L KCl溶液中的电化学光电容谱。
电极电位: -0.1V (vs.SCE)

图3是n-CdS电极在TMPD^{+/0}(四甲基对苯二胺)、乙腈溶液和Fe(CN)₆^{3-/4-}水溶液中的光电流谱^[7]。Fe(CN)₆^{3-/4-}水溶液中的光电流谱行为符合一般光电流谱的特征。但TMPD^{+/0}溶液中的光电流谱在能量小于基本吸收边处(1.85eV附近)出现亚带光电流谱带,且该谱带分立于基本吸收谱带。该不寻常的谱带可用通过表面态实现双亚带光子激发两步跃迁机理产生亚带光电流来解释。图4的电化学光电容谱在1.85eV附近出现一电容减小的平台,证实了n-CdS电极在1.85eV附近存在有表面态。

以上的应用表明,采用此联用测量系统进行研究,可得到一些新的实验结果。

5 参 考 文 献

- 1 Kolb D K, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1988, 92:1175
- 2 Stimming U, *Electrochim. Acta*, 1986, 31:415
- 3 Haak R, Ogden C, Tench D, in "Photoelectrochemistry, Fundamental Processes and Measurement Techniques", Ed. by Wallace W L, Nozik A J, Deb S K, Wilson R H. The Electrochemical Society, Inc., Pennington, 1982, p. 486
- 4 福斯特著, 谢咏珪译。"微型计算机实时控制程序设计入门"。北京: 北京师范大学出版社, 1984. 107
- 5 罗 瑾, 林仲华, 林祖赓, 田昭武。厦门大学学报(自然科学版), 1987, 26(6):750
- 6 罗 瑾, 林仲华, 田昭武。厦门大学学报(自然科学版), 1989, 28(5):500
- 7 林仲华, 罗 瑾, 田昭武。厦门大学学报(自然科学版), 1989, 28(3):271
- 8 林仲华, 罗 瑾。厦门大学学报(自然科学版), 1989, 28(6):608

(收稿日期: 1991年1月30日; 修回日期: 1991年7月12日)

Study of Microcomputer-based Ultraviolet/Visible *in situ* Spectroelectrochemical Measurement System

Luo Jin*, Lin Zhonghua, Zhuo Xiangdong, Tian Zhaowu

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

Abstract Much valuable *in situ* information about electrode/electrolyte interfaces can be provided by measuring the optical and electrical responses during optical and electrical perturbation. For this purpose, a combined spectroelectrochemical measurement system, which is controlled by a microcomputer, has been developed in our laboratory for the simulta-

neous perturbation and measurement of the ultraviolet/visible optical and the electrical responses. A number of spectra, e.g. electrochemically modulated UV/Vis reflectance spectrum, photocurrent spectrum, electrochemical photopotential spectrum, etc., as well as other information, can be obtained in one experiment by making use of computer data processing. As application examples, the measured results of n-GaAs and n-CdS electrodes are presented.

Keywords: Spectroelectrochemistry, UV/Vis reflection spectroscopy, Photocurrent spectroscopy, Photopotential spectroscopy.

(Received January 30, 1991; Revised July 12, 1991)

简评《热分析导论》

刘子祥

(吉林工学院, 长春, 130012)

《热分析导论》一书是由刘振海教授主编并会同国内数位长期从事热分析研究工作的同志合作写成的一本专著。“导论”在1991年由化学工业出版社出书后,在国内外学术界引起了很大反响,国内有关科研人员纷纷称赞该书是一本既有较高学术价值又有广泛实用意义的堪称代表我国热分析领域发展水平的学术著作;在国外,International Confederation for Thermal Analysis (ICTA)立即作了报道,并给予很高的评价。现就“导论”的一些主要方面谈谈看法。

一、“导论”总结了国内外有关热分析的大量新近文献,系统地介绍了有关热分析的理论基础。

热分析技术是一种在程序控温下研究各种物理量随温度的变化而揭示某种规律的分析方法。随着不同的物理量如质量、热量以及力学、光学、磁学量等,相应地形成了热重法(TG)、差热分析(DTA)、差示扫描量热法(DSC)以及热机械分析(TMA)等热分析方法。通过这些分析技术,可以广泛地用来研究各种化学反应和相转变的内在规律,例如可用于研究反应动力学、热氧化裂解以及交联和环化等过程。因此,热分析涉及到诸多学科的理论和技术,“导论”系统地介绍了各种热分析的方法和基础理论,总结了我国历来特别是近十几年来的有关研究成果。同时,“导论”还吸收了世界上几种有关热分析的优秀书刊的部分内容,例如Antonin Blazek的“Thermal Analysis”(Van Nostrand Reinhold Company Ltd, 1973)、B. Carroll的“Physical Methods in Macromolecular Chemistry Volume 2”以及A. Turi主编的Thermal Characterization of Polymeric Materials的有关章节的优点。因此,“导论”对热分析所涉猎的内容可称得上是博诸家之长。在理论的分析上做到了深入浅出系统完整,概念叙述清晰严谨。特别应指出的两点,一是本书主编在“导论”付梓之前已向数所大学及全国性热分析研讨班作了讲授和试用,广泛吸收了热分析工作者的意见,丰富了本书的理论层次及实用的针对性;二是主编者已考虑到热分析数据的程序性和学科面广、术语多的特点,尽量使热分析方法和术语逐步做到统一和规范化,这也是我国及国际热分析机构及科研人员所面临的重要任务,本书已作了很好的开端。

二、“导论”在热分析应用方面作了分门别类、系统扼要的介绍,为各学科开辟了应用途径。

自上个世纪末Le Chatelier等发现热分析技术以来,热分析作为一项近代分析手段迅速应用到化学、材料、冶金和地质等学科。随之出现了许多学术刊物及学术组织,研究成果及文献资料大量涌现,自1975年至1980年六年间据热分析文摘(Thermal Analysis Abstracts, TAA Heyden and Sons, London)统计,发表文献就有2573篇之多,我国已举办过五届全国性热分析学术会议,发表了大量研究成果。“导论”是在第八章起,分别就热分析在金属合金、地质、高聚物、生命科学,含能材料、催化以及药学研究等八个领域进行概括的介绍,对国内外大量成果与文献,特别是对我国热分析的新近成就,进行了总结与分析,对此,“导论”反映出了热分析技术在我国各学科的发展水平。特别是八个应用章节中,各具相对独立性,使读者既可系统获得热分析的知识,窥其全貌,又可结合本专业用较短时间阅读与自己有关的章节,实在是作者们的匠心安排,深受读者的欢迎。

三、“导论”对热分析技术的发展及仪器设备的制造、维修与使用等进行了扼要介绍。

热分析仪器发展迅速,它已和电子计算机等结合配套形成高技术产品。我国上海、北京等分析仪器厂家相继推出了几代产品,关于热分析仪器的使用、维修及排除故障等方面的知识对于从事热分析的工作人员来说已是非常必要的内容了,本书增加这类知识,无疑要受到广大读者的欢迎,这也是本书的又一大特点。

总之,“导论”是一本深受读者欢迎的高水平的学术著作。它的出版将会促进我国热分析技术在各学科领域中的发展。建议在再版时,把各物理量的单位,均改为我国现行的法定单位。