

电化学调制时间分辨紫外可见光谱技术 及其在电显色研究中的应用

傅志东* 林仲华 罗瑾 林祖赓 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)

关键词: 光谱电化学 时间分辨紫外可见光谱法 聚邻苯二胺

七十年代发展起来的电化学现场 (*in situ*) 谱学技术将电化学学科的研究推向分子水平。随着研究深入到分子动态过程, 时间分辨谱学技术愈显得重要^[1,2]。紫外可见光谱是检测含 π 电子、非键电子 (如N, O, S, 卤素原子) 基团、无机配合物分子和电荷转移复合物分子的重要手段。包含这些基团的体系在电化学和生命科学中广泛存在, 认识其动态行为意义重大。但目前快速扫描法测量一条紫外可见光谱, 最快只能达5ms。近年来, 发展起了一种新型光谱探测仪器——光多道分析仪 (Optical Multichannel Analyzer, OMA)^[3]。其核心由自扫描光敏二极管阵列或光导摄像管构成, 能够对多个检测通道 (象元) 同时完成光电转换。它具有测量速度快、灵敏度高的优势。

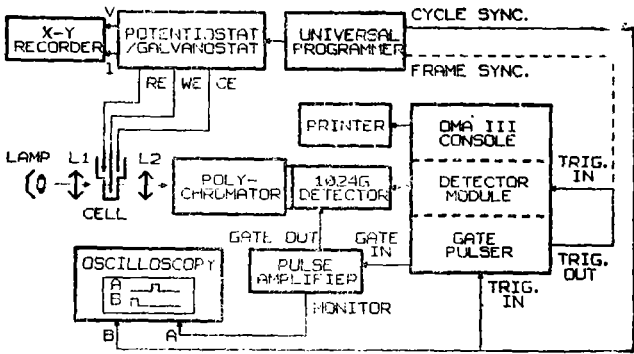


图1 电化学调制时间分辨紫外可见光谱测量系统框图
Fig.1 Schematic diagram for electrochemically modulated time resolved UV/Vis spectroscopic measurement system

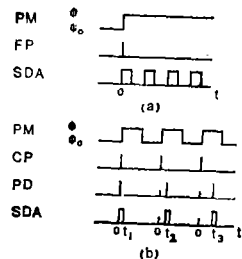


图2 光信号采集与电位调制同步时间关系
Fig.2 Spectra data acquisition timing by potential modulated sync
(a)continuously scanning mode timing
(b)gate mode timing
PM, potential modulated
FP, frame sync start pulse
CP, cycle sync start pulse
PD, pulse delay
SDA, spectra data acquisition
Note, ϕ ought to be ϕ_1 in figure

1991 08 02收到初稿, 1991-09-28收到修改稿, 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室资助课题

本文利用 OMA 作为光谱探测器,在国内外首次建立了时间分辨为 μs - ms 级的电化调制时间分辨紫外可见光谱测量技术,并将其应用于研究聚邻苯二胺修饰电极的电变色过程。图 1 为系统框图。系统由以下几部分构成。1.光信号检测部分:由探测器 (Detector)、多色仪 (Polychromator)、探测器控制器 (Detector Modeler) 和以微机为核心的控制系统组成。2.光学系统:由光源和聚焦透镜组等组成。3.电化控制部分:由可编程信号发生器 (Universal Programmer) 和恒电位仪等组成。4.信号同步控制系统:由脉冲发生器及延时系统 (Gate Pulser)、脉冲放大器 (Pulse Amplifier) 和示波器组成。以上主要单元仪器均为美国 PARC 公司产品。5.光谱电解池部分:由光透明电极 (OTE)、光窗、辅助和参比电极组成。本系统的光谱分辨率约 5\AA /每通道。对连续工作方式,时间分辨达 ms 级;对选通工作方式,可达 μs 级。选通方式比较适合于对电位变化可逆的体系。电化现场光谱实验的关键在于电位调制和光信号采集的同步控制。本系统采用可编程信号发生器作为电位调制的信号源和光谱数据采集的触发电源。当光谱检测时间为 ms 级时,工作在连续 (CW) 状态。在该状态下,信号发生器通过恒电位仪给 OTE 电位阶跃信号时,从其 Fram Syn 接口同时输出一个脉冲 (Start Pulse)。该脉冲输送给 OMA,用以控制光信号同步采集。数据采集方式由微机编程控制。当检测时间为 μs 级时,工作在选通 (GATE) 状态。在该状态下,由信号发生器通过恒电位仪给 OTE 一系列电位调制方波信号的同时,由其 Cycle Sync 接口给出一系列脉

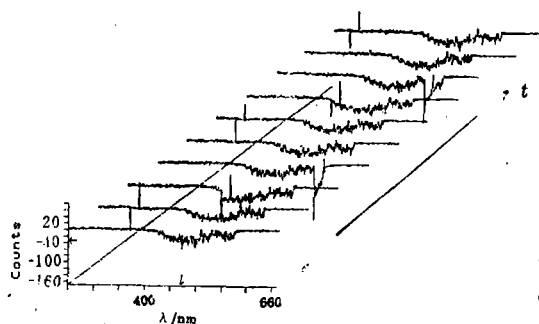


图 3 用选通方式获得的 POPD 聚合物膜电变色时间分辨光谱

Fig.3 Time resolved absorption subtractive spectra of POPD film acquired by gate mode Exposure time (gate width) $500\mu\text{s}$, Time interval 1.5ms
 $\phi_0 = -0.2\text{V}$ $\phi_1 = +0.5\text{V}$ $t = 0$ to 18ms

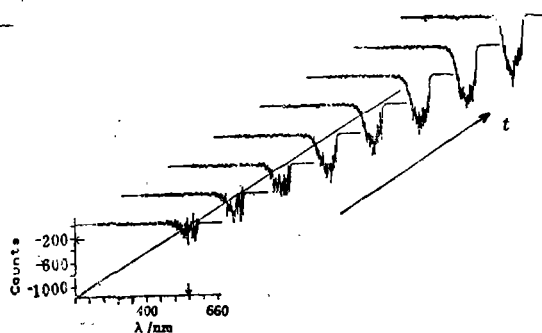


图 4 用连续方式获得的 POPD 聚合物膜电变色时间分辨光谱

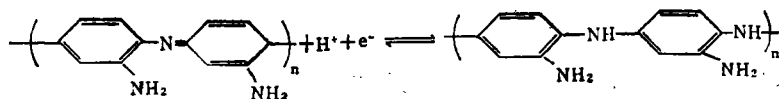
Fig.4 Time resolved absorption subtractive spectra of POPD film acquired by continuously scanning mode Scanning time 16.633ms , Time interval 16.633ms .
 $\phi_0 = -0.2\text{V}$ $\phi_1 = +0.5\text{V}$ $t = 0$ to 208ms

冲信号,每个脉冲信号先后输送给脉冲延时器。延时器根据所选择的延迟时间送到脉冲放大器去打开探测器,采集光信号。延时器最大延迟时间不能超过一个调制方波中 ϕ_1 电位持续的时间。上述两种工作状态时间关系分别如图2a,b所示。为了提高测量灵敏度,获得直观的吸收谱图,本文采用差谱方法。即先收集稳态电位 ϕ_0 时的透射光作为背景,存于RAM中;当改变电位到 ϕ_1 时,测得的透射光信号通过计算机自动减去背景,获得两个电位下的差谱。

用上述系统对聚邻苯二胺 (POPD) 的电显色行为进行了研究。OTE用真空蒸镀法在光学玻璃或石英上喷涂厚度为 $150-250\text{\AA}$ 的金膜制成。辅助电极为铂丝,参比电极为饱和甘汞

电极(本文电位均以此为标准)。实验所用化学试剂均为分析纯,用二次蒸馏水配制。将OTE在 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 邻苯二胺+ $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中,在 -0.1V — $+1.6\text{V}$ 范围,以 $20\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 速度循环扫描若干次制得POPD膜。在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中研究POPD膜的电变色效应。经施加方波电位(-0.2V — $+0.5\text{V}$)观察,膜在氧化态呈棕红色,在还原态颜色变浅。以不加电位的体系为背景,分别测量了稳态下 -0.2V 和 $+0.5\text{V}$ 时的光吸收谱,发现还原态在可见光区无吸收峰出现,氧化态在 550nm 左右出现吸收峰。以稳态下 -0.2V 的电极为背景,测量电位调制到 $+0.5\text{V}$ 时光吸收时间分辨差谱,得图3、图4。由图3、4可见,在电位从 -0.2V 阶跃到 $+0.5\text{V}$ 的最初 $500\mu\text{s}$ 即出现弱的 550nm 的吸收峰,但此后的一段时间(18ms)谱峰无明显增强。随着时间进一步推移,谱峰明显增强,最后(约 250ms)达到稳态。

POPD在酸中氧化还原反应为^[4]



由上式可见,POPD由还原态转变成氧化态后,其中一半数目的苯环转变成醌式结构。氧化态 550nm 左右出现吸收峰,可能是由于转变成醌式结构后,链上的N出现 π 轨道,使其孤对电子可能向 π^* 轨道跃迁,即产生 $n\rightarrow\pi^*$ 之故。进一步分析时间分辨谱(图3、图4),发现POPD聚合膜的电变色反应过程主要受 H^+ 传质步骤的控制。最初 $500\mu\text{s}$ 内出现弱吸收峰,表明这时已有少量反应发生,但可能只发生在最内层。因受 H^+ 传质的限制,只有到一定时间后,才使氧化产物浓度明显增大,吸收峰随时间明显增强。已有报导^[5],POPD变色时间响应为 100ms 。从我们的实验结果看,变色反应实际上在数百 μs 内即已开始发生, 100ms 对应的是反应过程中已有一定产物生成并能用肉眼观察到的时间。

参 考 文 献

- [1] 林仲华等编著, 电化学中的光学方法, 科学出版社, 1990
- [2] Seiji Matsuda, Fusao Kitamura, Machiko Takahashi, Masatoki Ito, *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 274, 305
- [3] 陈佳圭, 金瑾华等著, 微弱信号检测, 中央广播电视大学出版社, 1989
- [4] 郭景东, 厦门大学硕士研究生毕业论文, 1986
- [5] 郭景东, 陈衍珍, 田昭武, 物理化学学报, 1988, 4, 505

**A NEW ELECTROCHEMICALLY MODULATED TIME
RESOLVED UV/VIS SPECTROSCOPIC (EMTRUV/VIS)
TECHNIQUE AND ITS APPLICATION
IN THE ELECTROCHROMISM
OF POPD FILM**

Fu Zhidong* Lin Zhonghua Luo Jin Lin Zugeng Tian Zhaowu
(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of the Solid Surface,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

ABSTRACT

A new electrochemically modulated time resolved uv/vis spectroscopic (EMTRUV/VIS) technique based on optical multichannel analyzer (OMA) has been presented. EMTRUV/VIS measurement apparatus consists of five units: an optical signal detection unit which includes a detector, a polychromator, a detector module, an optics unit, a spectroelectrochemical cell unit, which includes optical transparent electrode (OTE), an electrochemical control unit. The limit of time resolution can reach the order of ms by continuously scanning mode and the order of μs by gate mode which is suitable to reversible system with respect to a potential change, respectively. A high S/N ratio can be obtained by subtractive spectrum method. The electrochromism of a poly-*o*-phenylenediamine (POPD)-coated Au OTE in aqueous $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ solution was studied by EMTRUV/VIS technique. The optical absorption ($\lambda_{\text{max}} = 550\text{ nm}$) of oxidized POPE is ascribed to $n \rightarrow \pi^*$ transition. The time resolved spectra acquired suggest that the oxidation reaction of PDPD occurs during the first 500 μs and that the electrochromism is controlled by H^+ transport.

Keywords: Spectroelectrochemistry, Time resolved uv/vis spectroscopy, Poly-*o*-phenylenediamine