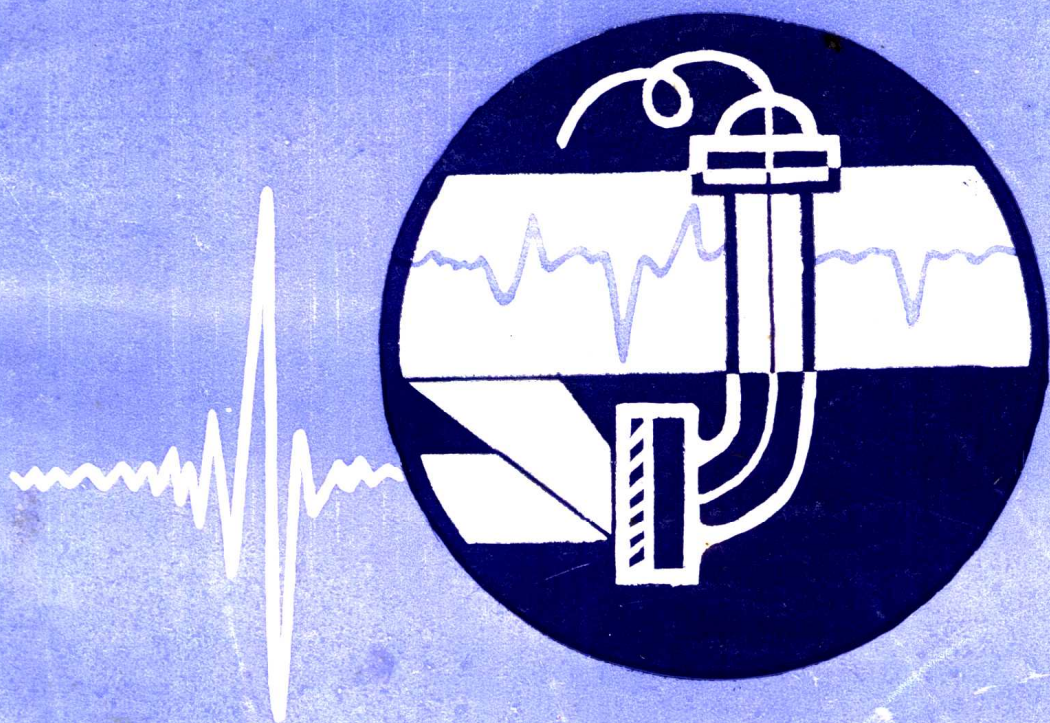


064-292C2

06345

# 电化学实验方法进展

田昭武等 编著



厦门大学出版社

电 化 学 实 验 方 法 进 展

田昭武等 编著

厦 门 大 学 出 版 社 出 版 发 行  
厦 门 大 学 印 刷 厂 印 刷

开本787×1092 1/16 20印张 456千  
1988年5月第1版 1988年5月第1次印刷

印数 1—1000册

ISBN 7—5615—0074—2

---

O·5 定价：3.95元



# 电化学科学研究的进展

## (代序)

在能源、材料、信息和生命等重大科技领域取得迅速进展并酝酿着新的突破形势下，电化学科学研究面临着多方面的任务。但是，电化学科学技术的总的奋斗目标可以概括为：以液体/固体（电极、生物膜等）界面区为主要舞台，固定、修饰和剪裁特定的分子（包括多基团大分子或多分子），以最有利的键接方式及空间排列取向，发挥电场与分子、基团的协同作用，达到催化或阻化指定的化学或生命过程的目的。

要实现上述目标，必须发挥多学科的优势和长期的努力。当前，电化学科学研究的发展动向有以下三大方面：

**一、研究的对象体系范围扩大。**从局限于金属和碳电极的狭窄范围，扩大到许多新的材料，如氧化物，有机高聚物导体，半导体以及仿生膜等等，并以各种分子、离子、基团对其表面进行修饰，对其内部进行嵌入或掺杂。从水溶液介质，扩大到非水介质（有机溶剂，熔盐，固体电解质）从常温扩大到高温高压（超临界状态）等极端条件。

**二、处理方法深入微观。**从以宏观唯象为主的研究方法，发展为微区（微米级）及分子水平的研究。利用电子计算技术对复杂的电化学体系进行模拟，并开始用量子力学、统计力学的方法对简单的电化学体系或基元步骤进行研究。

**三、实验技术提高创新。**传统的电化学研究方法以电信号为激励和检测手段，只能获得电极各种微观信息的总和（包括各种晶面、各种缺陷，各种分子吸附排列取向、各种电极过程等等共同表现出来的总效果。）这种单纯电化学研究方法已不能适应上述扩大了的研究对象和深入微观的要求。另一方面，由于电化学体系的复杂性，许多用于匀相体系及固/气界面的行之有效的谱学（Spectroscopy）研究方法在电化学现场的应用会遇到各种额外的困难。例如，界面区的分子数量很少，信号微弱，易受大量溶剂分子及溶液中同种分子信号的干扰等等。近年来，由于已有的谱学技术的灵敏度和应用范围的提高和新技术的出现，以及新的电化学体系的需要，大大加速了从分子水平上研究电化学体系的进展。另一方面，界面区的分子状况（品种、数量、位置和键合）强烈地依赖于电化学参量（电极电位和电流，即界面区电场分布与电荷传递），所以各种非电化学技术从电化学体系得到的信息必然与电化学参量密切相关。因此，把谱学方法与常规的电化学方法相结合为谱学电化学方法（Spectro-electrochemical method）是在分子水平上现场（in situ）表征和研究电化学体系的很有效的新技术。这方面的重要发展包括以下几个方面：

1. 鉴定参与电化学过程（包括中间步骤）的分子品种。分子振动光谱（红外和拉曼技术，特别是表面增强拉曼散射技术）是当前最有效的技术。还应该发展质谱与电化

学体系联用技术和适用于电化学体系的核磁共振等新技术。

2. 研究界面的微观结构, 包括晶面、晶界状况、缺陷、活性中心以及吸附分子取向和键接情况等等。除了常用的谱学方法之外, 还应该发展X射线现场技术(如EXAFS等)和分辨率很高的电化学现场扫描隧道电子显微镜(STM)技术。

3. 取得并表征明确结构(Well-defined structure)的电极表面, 例如具有从原子水平看来是平整且干净的单晶面或修饰层。评估其被沾污的程度与速度。采用现场和非现场技术表征并研究此类电极表面的电化学行为, 如吸附和电极过程等等。还应该发展对有明确组织的介质, 如仿生膜, LB膜, BL膜等的研究。

总之电化学科学研究的主要任务是液固界面在可变的强电场下的结构与动力学。这是一个复杂而艰难的任务。在分子水平上探索这样复杂的体系, 不论是理论或实验方面, 都还处在摇篮时期。然而这种探索已经提供了许多前所未有的宝贵的信息和见解, 并初步形成了一系列与电化学交叉的边缘学科。人们可以期待在不远的将来出现新的突破, 展现在我们面前的将是一个崭新的电化学新时代。

田 昭 武

## 编 写 说 明

当今常规的电化学研究技术面临新的突破。现场光谱技术、准现场能谱技术以及微型电子计算机技术等电化学研究中的广泛应用，使电化学研究达到分子级水平，在研究的深度和广度上都有引人注目的发展，有关的论文明显增多。

1984年9月厦门大学曾邀请英国南安普敦大学著名电化学家 Fleischmann 教授和 Peter 博士来校为国内高等院校和研究机构的教师和科研人员举办现代电化学实验培训班，建立电化学现场拉曼、红外、紫外可见光反射及光电流、微电极、微机控制等六个实验。

为了促进电化学现代实验技术的推广，加速我国电化学教学与科研事业的发展，赶上世界先进水平，国家教委委托厦门大学于1985年9月举办电化学现代实验技术研究班。厦门大学电化学教研室除了对上述建立的六个实验经过一年的消化与提高外，还增设了X光电子能谱、正电子湮没技术、微区电位和电流测量等三个实验，使电化学现代实验技术研究班学习内容更加充实。通过学习，学员们开阔了眼界，对现场光谱、能谱和微机等新技术在电化学研究中的应用有了实际的了解，我们深信在今后几年内，研究班播下的种子必将在电化学的教学和研究中开花结果。

本书就是根据这次研究班使用的教材进行修改写成的。此外，我们还邀请武汉大学陆君涛同志编写了电子自旋共振谱实验，使本书内容更为充实。

在举办研究班和本书编写过程中，得到国家教委高教一司理科处陈祖福同志的指导和支 持，我们表示感谢。

本书由田昭武、周绍民、林祖赓主编。参加编写的有：第一章，林仲华；第二章，王仲权；第三章，沈培康；第四章，陆君涛；第五章，陈体衍；第六章，陈笃慧；第七章，姚士冰；第八章，尤金跨；第九章，林昌健；第十章，卓向东。书中不妥和错误之处，敬请读者指正。

1987年1月

# 目 录

<b>第一章 电化学调制紫外可见镜面反射光谱法</b> .....林仲华 ( 1 )	
一、差示反射光谱理论 .....	( 1 )
二、电化学调制紫外可见镜面反射光谱法实验技术.....	( 6 )
2.1 谱仪.....	( 6 )
2.2 光学电解池.....	( 8 )
2.3 电极制备.....	( 10 )
三、电化学调制紫外可见镜面反射光谱法在电化学中的应用.....	( 10 )
3.1 电反射效应.....	( 10 )
3.2 电化学中吸附行为的研究.....	( 17 )
3.3 电极表面膜的研究.....	( 28 )
3.4 欠电位沉积的研究.....	( 34 )
3.5 电极反应中间物的检测和反应机理的研究.....	( 37 )
3.6 化学修饰电极的研究.....	( 41 )
<b>第二章 拉曼光谱在电化学中的应用</b> .....王仲权 ( 50 )	
一、拉曼振动光谱的基本概念 .....	( 50 )
1.1 拉曼光谱的产生.....	( 51 )
1.2 分子对称性与拉曼活性.....	( 52 )
1.3 退偏比.....	( 55 )
1.4 基础应用实例.....	( 56 )
二、实验技术 .....	( 58 )
2.1 激光光源.....	( 59 )
2.2 样品池.....	( 59 )
2.3 单色器.....	( 59 )
2.4 数据处理系统.....	( 60 )
三、拉曼光谱在电化学中应用 .....	( 60 )
3.1 测定本体溶液中物种的变化.....	( 60 )
3.2 表面增强拉曼光谱.....	( 61 )
3.3 测定电极-溶液界面物种和电极反应机制.....	( 70 )
<b>第三章 电化学现场红外光谱方法</b> .....沈培健 ( 80 )	
一、金属表面的红外光反射特性 .....	( 81 )
二、实验原理和仪器 .....	( 82 )
2.1 三种主要方法的基本原理.....	( 82 )
2.2 红外光学电解池.....	( 85 )
2.3 SNIFTIRS 光谱仪原理 .....	( 86 )

三、在电极/电解质溶液界面研究中的应用	( 88 )
3.1 简单双电层组成的研究	( 88 )
3.2 离子自由基中间物的测定和鉴别	( 90 )
3.3 氧化还原离子对的吸附机理研究	( 92 )
3.4 离子和分子的化学吸附研究	( 94 )
3.5 半导体/溶液界面的 FTIR 光谱研究	( 98 )
3.6 电催化反应中吸附物的鉴别	( 99 )
<b>第四章 电化学现场电子自旋共振方法</b>	陆君涛 ( 110 )
一、基本原理	( 110 )
1.1 ESR 现象	( 110 )
1.2 线宽	( 110 )
1.3 线型	( 111 )
1.4 弛豫时间	( 112 )
1.5 g 因子	( 116 )
1.6 超精细分裂 hfs	( 118 )
1.7 溶液谱与粉末谱	( 120 )
二、仪器方法	( 122 )
2.1 ESR 仪	( 122 )
2.2 测量条件的选择	( 124 )
2.3 ESR 谱数据的读取	( 126 )
2.4 ESR 电解池	( 127 )
三、在电化学研究中的应用	( 131 )
3.1 电极反应产物和中间物的检测	( 131 )
3.2 电化学反应动力学与机理研究	( 133 )
3.3 均相电子交换速度测定	( 137 )
3.4 电极材料及电催化剂的研究	( 141 )
<b>第五章 半导体电极光电化学</b>	陈体銜 ( 151 )
一、基本概念	( 151 )
1.1 半导体	( 151 )
1.2 半导体与电解质溶液接触界面	( 153 )
1.3 光电流	( 154 )
二、半导体电极光电化学动力学	( 157 )
2.1 基本过程	( 157 )
2.2 光电流伏安曲线方程	( 159 )
2.3 光电流基本规律	( 166 )
三、实验技术	( 169 )
3.1 半导体电极与电解池	( 169 )

3.2 光电流的测量	(175)
3.3 光电流伏安曲线的测量	(174)

附录  $\int_0^{\infty} R(x)dx$  的积分

## 第六章 电子能谱在电化学中的应用 ..... 陈笃慧 (179)

### 一、原理 ..... (180)

1.1 XPS 和 AES 原理	(180)
1.2 能量关系	(182)
1.3 测试原理	(183)
1.4 XPS 的数据分析	(185)
1.5 电极的厌氧转移	(189)

### 二、在电化学中应用 ..... (190)

2.1 钝化膜	(190)
2.2 转化膜	(197)
2.3 电沉积层表面膜	(201)
2.4 表面富集	(203)
2.5 表面吸附	(203)
2.6 表面修饰	(204)
2.7 其他应用	(205)

## 第七章 正电子湮没技术在电化学中应用 ..... 姚士冰 (212)

### 一、基本原理 ..... (212)

1.1 正电子湮没	(212)
1.2 寿命谱的分析	(217)
1.3 正电子素化学	(220)
1.4 寿命谱的拟合	(222)

### 二、实验技术 ..... (223)

### 三、研究动态 ..... (226)

3.1 镀层机械性能与平均寿命的对应关系	(226)
3.2 镀层的渗氢	(227)
3.3 镀层的杂质化学聚团作用与再结晶机理	(227)
3.4 水溶液中金属离子单电子转移动力学研究	(228)
3.5 电镀中有机添加剂接受电子能力的测定	(230)
3.6 光敏剂激发三重态浓度的检测	(231)

## 第八章 微电极伏安技术 ..... 尤金跨 (233)

### 一、微电极体系 ..... (233)

1.1 微电极的制备和类型	(233)
---------------	-------



1.2	微电极体系的扩散动力学	(236)
1.3	微电极体系溶液欧姆电位降	(239)
二、	微电极的伏安特性	(241)
2.1	扫描速度对循环伏安特性的影响	(241)
2.2	高阻溶液体系中的伏安特性	(243)
2.3	电极半径对伏安特性的影响	(244)
三、	微电极的应用	(256)
3.1	电结晶机理的研究	(256)
3.2	电化学动力学研究	(258)
3.3	能源电化学的研究	(259)

## 第九章 金属表面微区电位和电流密度分布

	的测量及其在局部腐蚀研究中的应用	林昌健 (264)
一、	原理	(265)
二、	微参比电极	(266)
三、	扫描机械装置	(267)
四、	表面微区电位分布的测量	(269)
五、	表面微、区电流密度分布的测量	(274)
六、	测量微区信号的灵敏度和分辨率	(276)
七、	应用	(278)

## 第十章 微计算机与电化学实验系统的接口技术

		卓向东 (284)
一、	微处理器与微计算机总线	(284)
1.1	微处理器总线	(284)
1.2	微计算机内部总线	(285)
1.3	微计算机外部总线	(286)
二、	微计算机与电化学测试系统的接口技术	(288)
2.1	实验系统中开关量的控制与识别	(288)
2.2	给定信号的程序控制	(289)
2.3	电极响应信号的采集	(294)
2.4	控制系统中的干扰抑制	(298)
三、	微计算机控制实验系统举例	(305)
3.1	微计算机控制的电化学实验系统	(305)
3.2	腐蚀电化学在线测量系统	(311)
3.3	WF-Ⅱ 微区腐蚀电位分布测试系统	(311)
3.4	电化学阻抗测量系统	(311)

## 第一章 电化学调制紫外可见镜面反射光谱法

利用反射光谱获得电极界面的信息,已成为电化学现场(in situ)研究技术的一个重要组成部分。反射光谱的名称和分类有多种。例如,按其反射辐射来自电极的外或内表面,可分为镜面反射或外反射光谱和内反射光谱;按其是否施加外来调制,可分为一般的反射光谱和调制反射光谱。调制的方式又有多种,因而又有相应的名称和分类,按其激发辐射的频率范围,分为紫外可见反射光谱和红外反射光谱。本章只介绍电化学调制紫外可见镜面反射光谱法,即激发光在紫外可见(以UV/V表示)光谱范围,反射光来自电极/溶液界面的电极外表面,而以改变电极电位施行调制的方法。

镜面反射光谱是在椭圆光法基础上发展起来的,在物理学中的应用已有相当长的历史。到了60年代初,调制反射光谱开始在固体物理学的研究中获得广泛应用。1965年Serapin和Hass<sup>[1]</sup>首先观察到半导体电极的反射率会随电极电位的调制而改变,人们称这种效应为电反射(Electroreflectance,简称ER)效应。其后不久,在1966年,Feinleib<sup>[2]</sup>令人惊讶地发现金属电极Ag、Au的反射谱也因调制电解池电压而改变。这就是说,不单外加电场可影响表面深度大的半导体电极(电场穿透深度一般在几百nm,可与光穿透深度约100nm比拟)有ER效应,就连外加电场的穿透深度远小于此的金属(电场穿透深度一般小于0.1nm),在构成电极时,也发生ER效应。此后,电化学调制紫外可见反射光谱在电化学中迅速地得到应用。自70年代后期,电化学现场激光拉曼光谱、红外光谱相继迅速地崛起,比起紫外可见反射光谱,它们识别分子的能力更强。但是,电化学调制紫外可见反射光谱的灵敏度较高,一般不受溶剂(尤其是水)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,它仍然是电化学现场光学方法中的一个活跃分支。

电化学调制紫外可见反射光谱法中,通常直接测量相对反射率变化 $\Delta R/R$ (有时也测量相对反射率 $R/R_0$ 或绝对反射率差的相对值),并不测量绝对反射率。这是因为:第一,要准确测量放置在光学电解池中研究电极表面的绝对反射率是极其困难的,而测量 $\Delta R/R$ 时,分光光度仪器的误差,光窗反射,电解质溶液吸收,分散散射,电解池中光束散焦等引起的误差,作为共同的因子相消去,因此有可能准确地测量 $\Delta R/R$ ;第二,非结构的光谱背景得以抑制,突出了局限在光能范畴的结构,使得理论处理上较为简单;第三,突出了在绝对反射率谱上看不出来的弱结构。以上已述,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(包括扫描速度足够慢的线性电位扫描),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。直流电位调制中取某一电位 $R$ 为 $R_0$ ,其他电位与之相比较求出 $\Delta R/R$ ,是一种间接求 $\Delta R/R_0$ 的方法,实质上可视为测量相对反射率 $R/R_0$ 。阶跃电位调制往往在界面发生某个过程的前后两个电位间阶跃,例如从电极表面尚是裸露的电位阶跃到形

成表面复盖层（吸附或膜）电位，以研究表面复盖层；又如在某个电极反应发生的前后电位间阶跃，以检测这个电极反应的中间物，研究它的机理等。小幅度电位调制则在直流电位或线性扫描电位上迭加低频（几十赫兹到几百赫兹）小幅度（几十毫伏到上百毫伏）方波电位或正弦波电位，也称交流电位调制。直流电位、阶跃电位和大幅度方波电位调制测量  $\Delta R/R$ ，有人称之为  $\Delta R/R$  的积分测量，而小幅度交流电位调制测量  $\Delta R/R$  或  $R^{-1}(\partial R/\partial E)$ ，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，上述提及的测量  $\Delta R/R$ （或  $R^{-1}\partial R/\partial E$ ） $\sim E$ 、 $\lambda$ 、 $\hbar\omega$ ，在电位调制后，光响应达稳态时测量  $\Delta R/R$ （或  $R^{-1}\partial R/\partial E$ ），是稳态反射实验；若在电位调制后，即刻测量  $R$  或  $\Delta R/R$  的时间响应，则是暂态反射实验。在电位调制后测量时间分辨光谱，也属暂态实验。

### 一、差示反射光谱理论

电极体系是个复杂的多相体系，包含有电极基体、紧密双电层、分散双电层、扩散层、电解质溶液本体相，电极表面复盖层。电极界面还可能发生传荷过程、电聚合过程等。要准确描述如此复杂体系的光学模型，必然也是相当复杂的。在反射光谱中，迄今为止，仍相当流行 McIntyre 和 Aspnes<sup>[3]</sup> 在70年代初提出的模型，该模型简单地以三层光学模型来描述电极体系（见图1.1），模型中每层各自具有相同的光学常数，层与

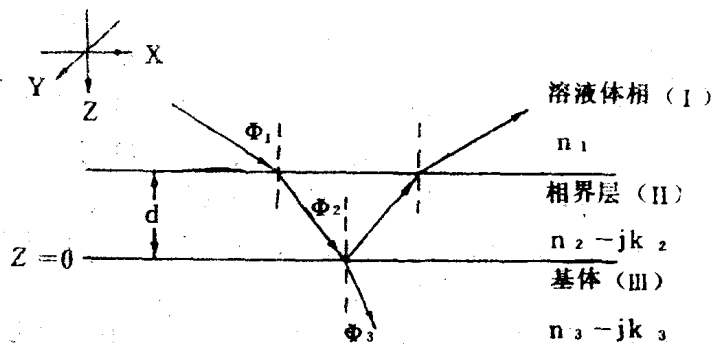


图1.1 描述电极体系的 McIntyre-Aspnes 三层光学模型

层之间以平面相界。在反射光谱中，溶液体相层（I）近似地视为透明的，折射率为实数。相界层可能是吸附的反应物、中间物或产物，或不参与电极反应的吸附物，也可能是表面膜（成相或不成相的），例如氧化物膜；还可能是电极基体本身的薄表面层，该表面层因外加电场或应力，或者因与电极表面吸附相互作用等的扰动，而具有不同于电极基体内部的光学性质。电极基体层（III），常用惰性金属 Au、Ag、Cu 等，及半导体。虽然三层模型是多层（相）结构的电极体系的简化，但实验事实证明，当控制一定的实验条件，三层模型能较好地描述真实的、具有薄表面层的电极体系。

当相界层（II）的厚度  $d$  远小于入射光波长  $\lambda$  时，McIntyre 和 Aspnes 根据上述的三层光学模型，并略去  $d/\lambda$  的高次项，推导出相对差示反射率，即相对反射率变化  $\Delta R/R$  与各层光学常数的关系式<sup>[3]</sup>。对于垂直（s）和平行（p）偏振光入射，

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_r = \frac{8\pi dn_1 \cos \phi_1}{\lambda} I_m \left( \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \right) \quad (1.1)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_p = \frac{8\pi dn_1 \cos \phi}{\lambda} I_m \left\{ \left( \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \right) \left[ \frac{1 - (\hat{\epsilon}_1 / \hat{\epsilon}_2 \hat{\epsilon}_3)(\hat{\epsilon}_2 + \hat{\epsilon}_3) \sin^2 \phi_1}{1 - (1/\hat{\epsilon}_3)(\hat{\epsilon}_1 + \hat{\epsilon}_3) \sin^2 \phi_1} \right] \right\} \quad (1.2)$$

当正向入射时,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{r, \phi_1=0^\circ} &= \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{r, \phi_1=0^\circ} = \frac{8\pi dn_1}{\lambda} I_m \left( \frac{\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \right) \\ &= -\frac{8\pi dn_1}{\lambda} I_m \left( \frac{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_2}{\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_3} \right) \end{aligned} \quad (1.3)$$

(1.1)、(1.2)两式即为反射光谱中相当普遍使用的 McIntyre-Aspnes 线性近似公式。(1.3)式最右边的等号,由线性近似的对称推理而出。上述各式中,

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{123} - R_{13}}{R_{13}} = \frac{R(d) - R(0)}{R(0)} \quad (1.4)$$

即  $R_{123}$  或  $R(d)$  为有相界面 (I) 时的反射率,  $R_{13}$  或  $R(0)$  为无相界面 (I) 时的反射率,不过,这是 McIntyre 和 Aspnes 最初在推导以上公式时所下的定义,随着反射光谱应用领域的扩大,  $\Delta R/R$  所包含的物理意义已不限这里所述的,例如

$$\Delta R/R = [R(d)_{k_2 > 0} - R(d)_{k_2 = 0}] / R(d)_{k_2 = 0},$$

但是,若使用 (1.1), (1.2) 和 (1.3) 各式,  $\Delta R$  还是按前面所下的定义,除非  $R(d)_{k_2 = 0} = R(0)$ 。

为了更好地理解线性近似公式的物理意义和利于应用,作以下简要的讨论:

### 1. 实验数据的分析:

原则上,利用实验测量的  $\Delta R/R$  进行曲线拟合可以计算出三层中各层的光学常数,从而鉴别各层成分,研究各层性质。应用上,往往对相界面 (I) 感兴趣,因而从文献上去获得  $\hat{\epsilon}_2$  (它从椭圆光法或分光光度法等测定,图 (1.2) 列出几种常用金属光学常数与波长的关系) 和  $\hat{\epsilon}_1$ ,  $d$  由电量法或椭圆光法测得,  $\phi_1$  和  $\lambda$  为实验控制物理量。根据 (1.1)、(1.2) 两式建立  $\hat{\epsilon}_2$  实部  $\epsilon_2'$  的三次方程,选择在所测量的光频范围合适的一个解,进而求出  $\hat{\epsilon}_2$  的虚部  $\epsilon_2''$ 。由于下述原因,可能引起得到的结果不一致: (i) 利用电量法测定相界面厚度  $d$  因缺乏薄膜准确的密度数据,  $d$  将偏差; (ii) 对  $\hat{\epsilon}_2$  的三个解的挑选可能存在任意性; (iii) 相界面若有各向光学异性,入射角  $\phi_1$  不同,将影响光学常数值; (iv) 样品表面条件,尤其是表面粗糙度和晶粒存在的不同,将导致不同的光学常数; (v) 电极表面膜的研究中,膜的成分及物理性质常受其电化学制备方法的影响,因此采用不同电极电位调制方法,可能影响它们的反射光谱测量结果。

在一定条件下,例如电极界面双电层对  $\Delta R/R$  无贡献;在实验的光谱范围,电极基体对光的吸收随表面复盖层变化不大且无 ER 效应,则  $\Delta R/R$  与相界面 (I) 对光的

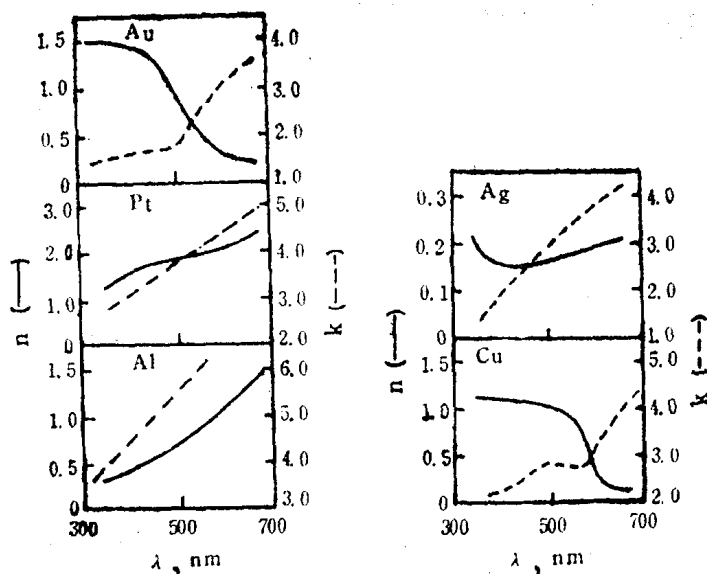


图1.2 一些金属的光学常数与波长的关系

吸收光谱谱图的分析可应用到反射光谱中来。这是一个不通过计算光学常数来识别相对差示反射谱的方法，在电化学调制反射光谱中经常得以使用。

## 2. 线性化条件

平行偏振光  $0 \leq d/\lambda \leq 0.03$

垂直偏振光  $0 \leq d/\lambda \leq 0.01$

符合上述条件时， $\Delta R/R$  误差在  $\pm 20\%$  内。

## 3. 电极界面双电层对 $\Delta R/R$ 的贡献

电极界面双电层的离子双电层若对  $\Delta R/R$  有贡献时，三层模型过于简化将产生较大的误差。计算已表明，双电层溶液一侧的折射率随电极电位变化很小且为实数（对水溶液而言），利用 (1.1)、(1.2) 两式计算表明，当入射角  $\phi_1 = 45^\circ$  时， $(\Delta R/R)_{\phi_1 = 45^\circ}$  很小， $(\Delta R/R)_{\phi_1 = 45^\circ} \approx 0$  ( $\phi_1 = 45^\circ$ )，它近似等于溶液体相/离子双电层界面的 Brewster 角，此时该界面的  $R_{p, \phi_B} = 0$ ，因此采用  $45^\circ$  入射角，可以忽略双层对  $(\Delta R/R)$  的贡献。

当为了提高  $\Delta R/R$  的测量灵敏度而采用高角入射时，则要注意双电层对  $\Delta R/R$  的贡献，将所测量的  $\Delta R/R$  视为相界面 (I) 的  $\Delta R/R$  可能产生的误差，尤其是在紧密双电层内取向溶剂偶极子随电极电位改变有电致压缩效应时，该层的折射率将有效较大变化，由双电层引起的  $\Delta R/R$  不可忽略。

## 4. 入射偏振光和入射角的选择

由于金属表面高的导电率，金属界面附近入射光和反射光相互干涉所产生的在入射相一侧的驻场，其场强平方的空间分布随采用平行偏振光或垂直偏振光而很不相同（红外光区与紫外可见光区又不甚相同，它是红外反射光谱中表面选律的起因之一），随入射角改变而变化，因此在有吸收相界面时， $\Delta R/R$  将与采用的偏振光及入射角有关（见图 (1.3)）。 $\Delta R/R$  对平行偏振光比较灵敏，高角入射比较有利，但当入射角  $\phi_1$  接近三

层模型的 Brewster 角  $\phi_B$  时, 线性近似公式将产生大的误差 (通常采用入射角在  $45^\circ-70^\circ$  间)。

显然, 半导体电极  $\Delta R/R$  对入射光偏振方向不如金属电极敏感。

### 5. 亚单分子复盖层复盖度 $\theta$ 的计算

(i) 在光激发下, 若复盖层如同连续相响应, 光学常数和密度恒定, 只是平均厚度  $d$  随  $\theta$  变化, 则

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_\theta = \theta \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\theta=1} \quad (1.5)$$

(ii) 若复盖层中吸收光物种在特定跃迁中基态和激发态的吸附热随  $\theta$  变化的方式不同, 则吸收带将出现频移,  $\hat{\epsilon}_2$  将随  $\theta$  变化,  $\theta$  近似由下式计算:

$$(\hat{\epsilon}_2)_\theta = \frac{1+2r\theta}{1-r\theta} = 1+3r\theta+3r^2\theta^2+\dots$$

(1.6)

(1.6) 式中

$$r = \left(\frac{\hat{\epsilon}_2-1}{\hat{\epsilon}_2+2}\right)_{\theta=1}$$

(1.7)

在反射光谱的理论分析中, 经常用到物理光学的一些基本公式, 罗列于下:

Fresnel 公式:  $r_{sjk} = \frac{(E_{sj})_{ref}}{(E_{sj})_{in}}$

$$r_{pjk} = \frac{(E_{pj})_{ref}}{(E_{pj})_{in}} \quad (1.8)$$

$j, k$  两相反射率:

$$R_{sjk} = |r_{sjk}|^2 = r_{sjk} \cdot r_{sjk}^*$$

$$R_{pjk} = |r_{pjk}|^2 = r_{pjk} \cdot r_{pjk}^* \quad (1.9)$$

Maxuell 公式:  $\hat{n} = (\mu\hat{\epsilon})^{1/2}$

(1.10)

(非铁磁体、光谱范围  $\mu=1$ 、水、酒精、玻璃等不服从此公式)

$$\hat{n} = n - jk, \quad \hat{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1.11)$$

$$\epsilon' = n^2 - k^2, \quad \epsilon'' = 2nk \quad (1.12)$$

Lambert 光吸收定律:  $I = I_0 \exp(-\alpha z)$

(1.13)

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$$

(1.14)

介电常数和极化率  $\alpha$ 、电导率  $\sigma$  的关系:

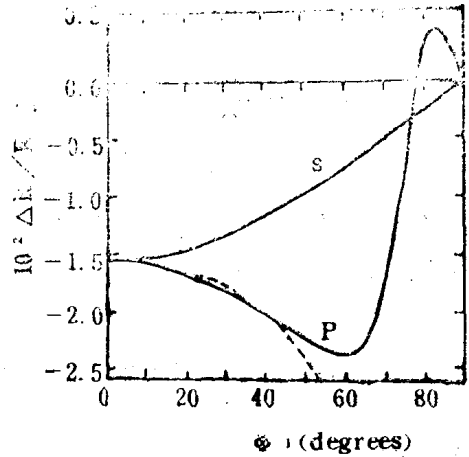


图1.3 单分子层吸收膜 ( $d/\lambda=1.0 \times 10^{-3}$ ) 的相对反射率变化  $\Delta R/R$  与入射角  $\phi_1$  的关系曲线。

光学常数:  $n_1=1.333,$

$n_2=3.0, k_2=1.5, n_3=2.0, k_3=4.0$

[虚线表示  $(\Delta R/R)_p$  随  $\phi_1$  以  $1/\cos \phi_1$

增加] [一般2]



$$\begin{aligned} \epsilon' &= 1 + 4\pi[\alpha_{\text{带内跃迁}} + \alpha_{\text{带间跃迁}} + \alpha_{\text{晶格吸收}} + \alpha_{\text{局域态}} + \alpha_{\text{离子实电势}} + \dots] \\ \epsilon'' &= \frac{4\pi}{\omega}[\sigma_{\text{带内跃迁}} + \sigma_{\text{带间跃迁}} + \dots] \end{aligned} \quad (1.15)$$

(注意: (1.13), (1.14) 两式中  $\alpha$  为吸收系数。(1.8), (1.9) 两式中字母  $k$  代表两个不同的相, 而 (1.11) 式  $j = \sqrt{-1}$ 。(1.11), (1.12) 和 (1.14) 诸式中  $k$  为消光系数, Fresnel 公式中  $r$  为 Fresnel 系数)。

## 二、电化学调制紫外可见镜面反射光谱法的实验技术<sup>[1-7]</sup>

### 2.1 谱仪

至今尚未见到商品化电化学调制紫外可见反射光谱仪。自设计的谱仪主要包含三个部分: 光学系统, 电化学控制系统和弱信号检测系统。光学系统可利用紫外可见分光光度计改装; 有单光束谱仪和双光束谱仪两类, 后者又有时间分隔型和空间分隔型之分。

图(1.4)为单光束电化学调制紫外可见反射光谱仪的一种形式。来自光源的光通过一个光栅单色器分离出单色光, 然后经光斩波器调制成脉冲单色光。脉冲光经过起偏器使其变为平面偏振光(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), 平面偏振光通过光学电解池的光窗投射到研究电极的表面。入射角的调节根据测量要求及设计具有相应张角的光学窗口来实现。电极电位由恒电位仪和信号发生器控制。入射光在电极表面反射之后, 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。为了光路准直和在研究电极上得到小光斑的入射光, 还必须在上述光学系统的适当位置配置透镜。

在进行直流电位或阶跃电位调制测量  $\Delta R/R$  时, 两个锁定放大器的参考信号均来自光斩波器(其频率为光脉冲重复频率  $f_2$ ), 其中一个锁定放大器量测  $R(0)$ (或  $R$ ); 另一锁定放大器利用其输出直流电压补偿, 将已量测的  $R(0)$  扣除, 随后它的测量输出将为  $\Delta R = R - R(0)$ 。

在进行大幅度方波电位调制或交流调制时, 锁定放大器之一的参考信号来自光斩波

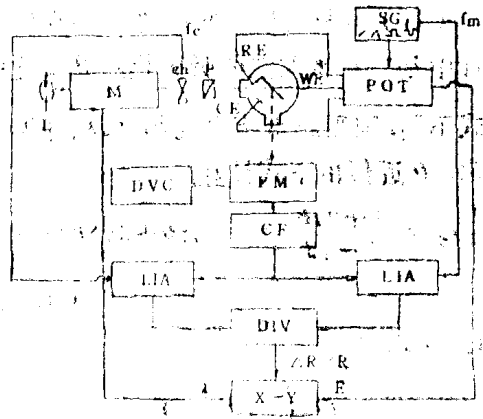


图1.4 单光束电化学调制紫外可见反射光谱仪简图<sup>[4]</sup>

L 光源, M 单色器, ch 光斩波器(切光器), P 偏振棱镜, RE 参比电极, WE 研究电极, CE 辅助电极, POT 恒电位仪, SG 信号发生器(慢扫描线性波, 复波, 正弦波, 方波), PM 光电倍增管, DVC 光电倍增管高压电源, CF 电流跟随器, LIA 锁定放大器, DIV 除法器, X-Y 函数记录仪

器 ( $f_c$ )，另一的参考信号来自信号发生器的调制信号 (频率  $f_m$ )，前者量测  $R$ ，后者量测  $\Delta R$  (或  $\delta R$ )。

在直流电位调制或交流电位调制技术中，可在定波长下测量  $\Delta R/R$  与电极电位关系，也可以在恒定电极电位下测量  $\Delta R/R$  与波长的关系。在阶跃电位调制或大幅度方波电位调制中，只测量  $\Delta R/R$  与波长的关系。

在以  $\Delta R/R$  代替  $\Delta R/R(0)$  的测量中，当  $\Delta R/R$  小时，带来的误差可忽略，若  $\Delta R/R$  数值大于百分之几，则应当进行修正，修正式为

$$\frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{1 - (\Delta R/R)} \quad (1.16)$$

以上介绍的是稳态反射实验情形，若以一个信号平均仪取代图 (1.4) 中两个锁定放大器，信号平均仪的触发信号来自信号发生器的电位调制信号，不必进行入射光调制，不用除法器，即可进行暂态反射测量。

图 (1.5) 为双光束电化学调制 UV/V 反射光谱仪的一种。来自光源的光经过起偏器变成平面偏振光 ( $P$  或  $S$  偏振)，为了消除高次谐波光，在此之前加入一个滤光器。然后，光经过光栅单色器，及用叶片为扇形镜片的光斩波器同时进行光调制和光束分裂 (时间分隔)，光斩波器的透射光经过光学电解池的光窗，入射到研究电极表面，光斩波器扇形镜片的反射光通过可调光衰减器入射到与光学电解池并列的反射镜  $S_{ref}$ 。这两者不是同时发生，而是交替进行。测量  $\Delta R/R$  时，调节光衰减器，使反射镜  $S_{ref}$  的反射光强等于研究电极表面反射率为  $R(0)$  时的反射光强。这样，研究电极电位被调制时，来自反射镜  $S_{ref}$  和研究电极的两束反射光进入光电倍增管后，产生包含有直流  $R$  和反射率变化  $\Delta R = R - R(0)$  信息的电信号，直流放大器将检出  $R$ ，锁定放大器 (其参考信号取自光斩波器，频率  $f_c$ ) 将检出  $\Delta R$ ，经除法器后， $X-Y$  函数记录仪记录  $\Delta R/R$ 。注意到这里的直流  $R = R(0) + \Delta R/2$ ，因此若出现  $\Delta R/R$  数值大于百分之几的情形，必须进行修正， $\Delta R/R$  的准确值  $\Delta R/R(0)$  为

$$\frac{\Delta R}{R(0)} = \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{1}{1 - 0.5(\Delta R/R)} \quad (1.16)$$

图 (1.5) 时间分隔双光束电化学调制反射光谱仪中的光分裂器，若代以既可以让部分光透射，又可以让部分光反射的半透明光学材料做成的光分裂器，并使用两个光电倍增管分别检测参比光束和电极反射光束，以及对弱信号检测系统作一定的更动，便成了空间分隔双光束电化学调制反射光谱仪。

用双光束光谱仪测量  $\Delta R/R$  时，因光路不稳定性引起的测量误差比单光束光谱仪小，但光学系统比较复杂，且电化学调制反射光谱中  $\Delta R$  的检测也可不经过直流  $R$  相减 (如直流电位调制和阶跃电位调制中用  $R$  相减法)，而是直接由调制的电位 (如大幅度方波电位调制、交流电位调制) 检出，其效果相当于双光束光谱仪测量，因此在电化学调制反射光谱仪中，比较普遍使用单光束光谱仪。

电化学调制紫外可见反射光谱技术一直在不断发展中，近期的发展主要朝以下几个方向：

1. 快速 包括快速波长扫描和快速测量  $\Delta R/R$  或  $R$  的时间响应。在快速电极反应的动

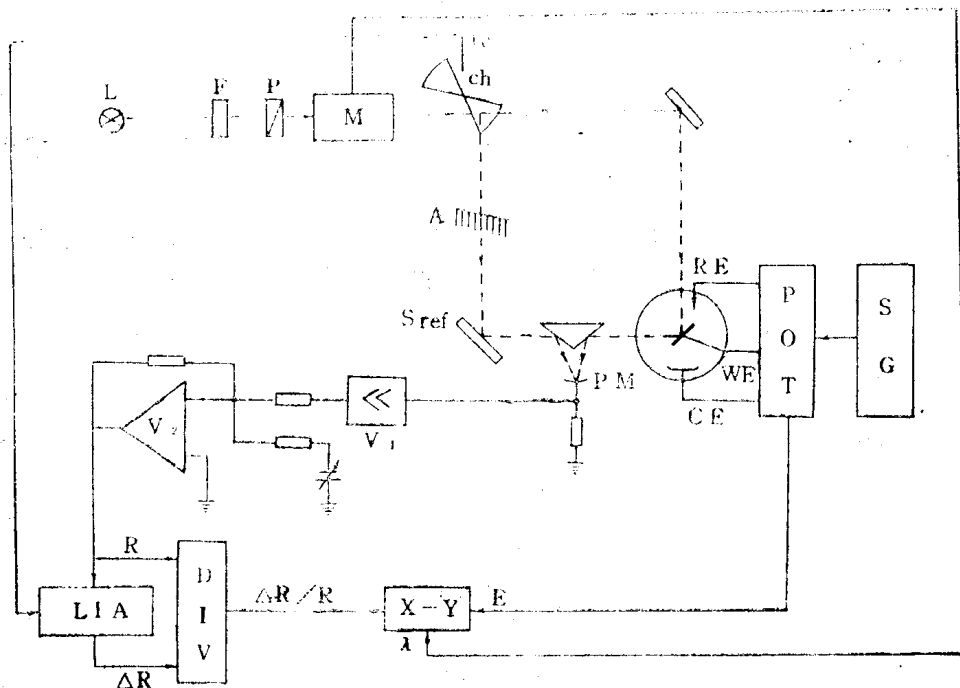


图1.5 时间分裂双光束电化学调制紫外可见反射谱仪简图<sup>[5]</sup>

L 氙灯, F 滤光器, P 偏振棱镜, M 单色器, ch 光斩波器, A 可调光衰减器, PM 光电倍增管(带高压电源),  $V_1$  高输入阻抗直流放大器,  $V_2$  可补偿光电倍增管暗电流的 1:1 加法放大器, LIA 锁定放大器, DIV 除法器, X-Y 函数记录, POT 恒电位仪, SG 信号发生器, RE 参比电极, WE 研究电极, CE 辅助电极

力学研究中,对短寿命、不稳定中间物的检测等,快速显得很重要。正研究利用光学多道分析仪(OMA)作为反射光的检测器,来实现快速波长扫描。利用微电极(例如直径几十微米的微电极)及快速响应的电极电位控制系统<sup>[6]</sup>,来实现快速暂态测量。

**2. 微区反射率分布测量** 正研究利用激光扫描测量电极表面反射率的微区分布。微区测量将应用于点腐蚀,及与电极晶面取向有关联的金属电沉积发生初期等的研究。当然,这里微区不是指分子大小标度,因为光学方法不可能分辨出远小于入射辐射波长的标度范围。

**3. 微机控制** 包括电化学调制反射光谱的自动测量、数据采集及处理。

**4. 电化学调制紫外可见反射光谱—光电流谱联用** 这两种技术结合在一起,将便于于半导体电极能带结构、半导体电极表面能带结构同发生在界面上各种过程的相互影响和内在关系、光电转换过程及金属电极表面半导体性复盖膜等的研究。

## 2.2 光学电解池

要定量地进行电化学调制紫外可见镜面反射光谱测量,对所使用的光学电解池有一些基本要求:

1. 研究电极表面必须光学上平整和光滑,且保持有均匀的电流密度,镜面的严格含义是指表面的不均匀程度足够小于所采用辐射的波长,