

电化学中的 光学方法

林仲华 叶思宇 编著 田昭武 审
黄明东 沈培康

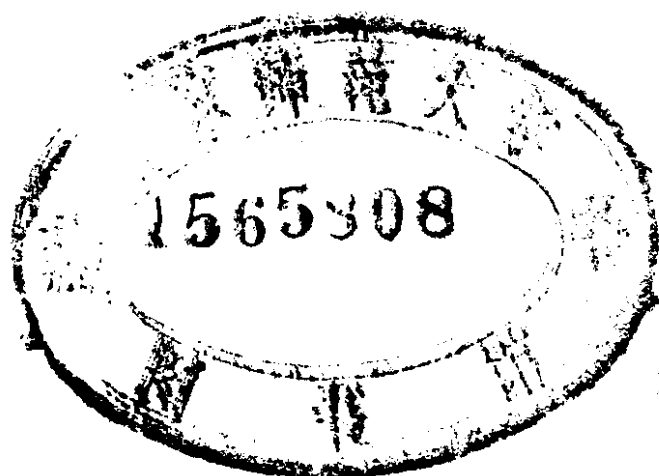
科学出版社

科学出版社

JUL 11 1984/29

电化学中的光学方法

林仲华 叶思宇 编著
黄明东 沈培康
田昭武 审



科学出版社

1990

内 容 简 介

本书主要介绍目前比较流行的电化学现场光学研究方法,重点介绍这些方法的实验技术和它们在电极/电解质界面研究中的具体应用.全书共分六章,第一章对电化学现场光学研究方法作了综述,第二至五章分别介绍电化学现场拉曼光谱法、红外光谱法、紫外可见光谱法和光电流谱法,第六章简要介绍椭圆偏振光法、光声光谱法及外延X射线吸收精细结构.

本书可供电化学、固体表面物理化学、电催化、半导体光电化学等与表面科学有关的大学生、研究生、教师和研究参考.

电 化 学 中 的 光 学 方 法

林仲华 叶思宇 编著

黄明东 沈培康

田昭武 审

责任编辑 杨淑兰 林长青

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100707

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1990年11月第一版 开本:787×1092 1/32

1990年11月第一次印刷 印张:17 3/4

印数 0001—1350

字数:404 000

ISBN 7-03-001557-6/O·317

定价:16.50元

序

70年代以来,电化学的发展,有两个特点引人瞩目:一是许多边缘领域正在迅速发展,例如半导体光电化学、电催化、生物电化学、激发态电化学、化学修饰电极、导电聚合物电极和无机化合物电极等;二是开始在原子、分子水平研究电极/电解质界面结构、性质和界面上的动力(态)学。电化学的这些进展与各种电化学现场(in situ)研究方法的发展和现场(ex situ)表面物理测试技术的应用息息相关,相辅相成。80年代以来,这些非传统的电化学研究方法有了更大的发展。

电化学和电化学研究方法的发展已在国内引起比较大的反响。鉴于至今尚未见到国外有比较系统地介绍电化学现场研究方法的专著,国内对这一领域开展研究的时间不长,有缺乏资料之感,为此,我们编写了《电化学中的光学方法》(它是电化学现场研究方法的主要组成部分)一书,奉献读者。

本书着重介绍一些常用的电化学现场光学方法的实验技术和在电极/电解质界面研究中的具体应用,对于方法本身的原理只作十分简要的介绍。考虑到习惯上尚未将光电流谱法归入谱学技术的范畴,本书没有选用“光谱电化学”一词作为书名。鉴于外延X射线吸收精细结构(EXAFS)技术可能成为有用的一种电化学现场技术,书中也作了简要介绍。

全书共分六章,第一章综述了电化学中光学方法的主体——光谱电化学,第二至五章依次介绍电化学现场激光拉曼光谱法、红外反射光谱法、紫外可见反射光谱法和光电流谱法,第六章简要介绍电化学现场椭圆偏振光谱法、光声光谱

法和外延X射线吸收精细结构。

本书由林仲华副教授组织编写，并编写第一、四两章，叶思宇编写第五、六章，黄明东编写第二章，沈培康编写第三章，本人总校。厦门大学化学系电化学教研室的同事们对于编写本书给予了热情的支持，胡维玲同志担负了全书的大部分抄稿工作，我们在此表示衷心的感谢。鉴于本书不只涉及电化学学科的知识，书中疏漏错误之处在所难免，敬请读者批评指正。

田昭武

1987年3月于厦门大学

• II •

目 录

第一章 光谱电化学综述	1
§1.1 引言.....	2
§1.2 透射方法.....	3
§1.3 反射方法.....	16
§1.3.1 衰减全内反射光谱法	16
§1.3.2 椭圆偏振光测量	20
§1.3.3 紫外可见反射光谱法	31
§1.3.4 表面电导	44
§1.3.5 红外反射光谱法	45
§1.3.6 表面等离子振荡量子谱法	47
§1.4 激光拉曼光谱法.....	52
§1.4.1 共振拉曼光谱法	54
§1.4.2 表面增强拉曼散射	55
§1.5 光热和光声光谱法.....	61
参考文献	63
第二章 电化学现场激光拉曼光谱法	76
§2.1 表面增强拉曼散射.....	78
§2.1.1 引言	78
§2.1.2 表面增强拉曼散射	79
A.仪器和电极的预处理	79
B.KCl电解质体系	85
C.电极电位循环	101
D.K ₂ SO ₄ 电解质体系	108
E.其它电解质和分子	114
F.其它金属	116
参考文献	119

§2.2 目前对表面增强拉曼散射机理的认识·····	123
§2.2.1 引言·····	123
§2.2.2 表面覆盖度·····	126
§2.2.3 表面光共振·····	129
§2.2.4 活性中心·····	131
§2.2.5 吸附原子·····	134
§2.2.6 结论·····	138
参考文献·····	138
§2.3 共振拉曼光谱法·····	141
§2.3.1 引言·····	141
§2.3.2 实验·····	143
§2.3.3 结果与讨论·····	145
§2.3.4 结论·····	155
参考文献·····	155
§2.4 表面增强共振拉曼光谱法·····	157
§2.4.1 引言·····	157
§2.4.2 实验·····	158
§2.4.3 结果与讨论·····	159
参考文献·····	164
§2.5 正常拉曼光谱法·····	166
§2.5.1 引言·····	166
§2.5.2 实验·····	166
§2.5.3 结果与讨论·····	166
参考文献·····	177
第三章 电化学现场红外反射光谱法·····	179
§3.1 电化学调制红外光谱法和差示归一化界面傅里叶变换红外光谱法·····	180
§3.1.1 引言·····	180
§3.1.2 金属表面的红外反射·····	181

§3.1.3 实验技术	183
A. 光谱电化学电解池	184
B. 电化学调制红外光谱仪	188
C. 差示归一化界面傅里叶变换红外光谱仪	189
D. 光谱形式	193
§3.1.4 应用	195
A. 离子自由基中间物	195
B. 在简单氧化还原反应中的吸附	207
C. 简单双电层的研究	213
D. 简单离子的化学吸附	217
E. 在电催化反应中的吸附	223
F. 分子吸附	239
§3.1.5 展望	245
参考文献	247
§3.2 线性电位扫描红外反射光谱法	250
§3.2.1 引言	250
§3.2.2 实验	251
§3.2.3 结果和讨论	255
参考文献	266
§3.3 红外反射-吸收光谱法	267
§3.3.1 引言	267
§3.3.2 红外反射-吸收光谱仪	269
A. 光学系统设计	271
B. 双调制系统	272
C. I_p 和 I_s 的光学平衡	273
§3.3.3 实验结果	274
§3.3.4 结论	276
参考文献	277
§3.4 偏振调制傅里叶红外反射-吸收光谱法	278
§3.4.1 引言	278

§3.4.2 实验	279
§3.4.3 结果和讨论	280
A.CO在Pt电极上的吸附和氧化	280
B.氰化物在Ag和Au电极上的吸附	285
参考文献	290
第四章 电化学现场紫外可见反射光谱法	293
§4.1 电极/电解质界面反射光谱的理论	294
§4.1.1 引言	294
§4.1.2 在反射界面的电场强度	295
§4.1.3 光学常数	296
§4.1.4 菲涅耳系数和反射率	297
§4.1.5 镜面反射	298
A.引言	298
B.线性近似理论	298
C.多层表面层	300
D.多层模型的失效	302
参考文献	303
§4.2 金属电极表面膜的紫外可见镜面反射光谱法研究	303
§4.2.1 金属表面氧化物层的研究	303
A.引言	303
B.理论	304
C.实验技术	306
D.结果和讨论——吸附氧和氧化物层	309
参考文献	317
§4.2.2 金属阳极钝化膜的研究	319
A.引言	319
B.覆盖钝化膜的金属表面其反射率变化的理论分析	320
C.实验	322
D.结果和讨论	325

E. 结论	336
参考文献	337
§4.3 电极界面结构和电化学吸附行为的紫外可见镜	
面反射光谱法研究	339
§4.3.1 电极界面结构的研究	339
A. 引言	339
B. 实验技术	340
C. 结果和讨论	341
D. 结论	360
参考文献	360
§4.3.2 有机分子吸附的研究	362
A. 引言	362
B. 实验	363
C. 结果和讨论	363
参考文献	372
§4.3.3 单晶表面上金属吸附物的结构的研究	373
A. 引言	373
B. 实验	374
C. 结果	374
D. 讨论	381
参考文献	383
§4.4 电反射效应	383
§4.4.1 金属/电解质界面上表面态的观测	383
A. 引言	383
B. 结果和讨论	384
参考文献	390
§4.4.2 半导体/电解质界面电反射的测量与界面电压分布的	
测定	390
A. 引言	390
B. 方法原理	392

C.实验	395
参考文献	405
第五章 光电流谱法	407
§5.1 金属钝化膜的光电化学研究	408
§5.1.1 钝化膜的光电化学研究	408
A.引言	408
B.理论基础	409
C.实验技术	420
D.实例	422
E.结论	439
参考文献	439
§5.1.2 钛上阳极氧化膜的光电流谱法研究	443
A.引言	443
B.实验	443
C.结果	444
参考文献	459
§5.2 半导体电极的光电化学研究	460
§5.2.1 半导体电极的表面复合	460
A.引言	460
B.实验	462
C.结果和讨论	463
D.结论	481
参考文献	481
§5.2.2 CdSe/多硫化物电解质体系的光电流谱法研究	483
A.引言	483
B.实验	483
C.结果和讨论	484
参考文献	491
§5.3 光电化学电池的激光点扫描方法	492

§5.3.1 引言	492
§5.3.2 仪器	492
§5.3.3 光电极表面修饰的研究	494
§5.3.4 电池设计的研究	499
§5.3.5 结论	501
参考文献	502
第六章 其它电化学现场光学方法	503
§6.1 椭圆偏振光谱法	503
§6.1.1 引言	503
§6.1.2 实验	506
A.电极和电解池	506
B.现场自动椭圆偏振光测量	507
C.技术评论	511
§6.1.3 结果和讨论	513
§6.1.4 结论	527
参考文献	528
§6.2 光声光谱法	530
§6.2.1 引言	530
§6.2.2 实验	531
§6.2.3 结果和讨论	532
A.半导体电极的阴极反应	532
B.半导体电极的阳极反应	537
§6.2.4 结论	542
参考文献	542
§6.3 外延 X射线吸收精细结构 (EXAFS)	542
§6.3.1 EXAFS 的原理	542
A.X射线吸收光谱法(XAS)	542
B.EXAFS	544
§6.3.2 EXAFS应用于研究钝化膜	547
A.引言	547

B.实验和讨论	548
C.结论	554
参考文献	555

第一章 光谱电化学综述

本章综述光谱电化学中的主要光学方法。不十分严格地说,光谱电化学产生于70年代初,理由在于光谱电化学中的大部分技术的建立以及人们有意识地将它们作为在分子水平上研究电化学的技术是70年代的事情,尽管光谱电化学中的部分技术(如光透明电极、光透明薄层电极、衰减全内反射和椭圆偏振光测量等)在70年代以前便已经逐步建立。阅读本章后,读者将对电化学现场(in situ)光学研究方法有个基本的了解。因限于篇幅,本书无法编进所有的光学方法,只能着重于电化学现场激光拉曼光谱法、红外反射光谱法、紫外可见反射光谱法、椭圆偏振光谱法和光声光谱法(以及光电流谱法和外延X射线吸收精细结构)。本章除了简单地介绍上述这些方法以外,还对其它光学方法作了颇为详细的介绍,这在一定程度上弥补了本书的不足之处。

本章的第一节简述电化学研究方法的现代发展。第二节介绍透射方法,包括光透明电极、光透明薄层电极和其它透射方法,以及它们的理论、实验技术和应用。第三节介绍反射方法,包括衰减全内反射光谱法、椭圆偏振光测量、紫外可见镜面反射光谱法和表面等离子振荡量子谱法,以及它们的理论、实验技术和应用,并简要地介绍表面电导测量和红外反射光谱法。第四节简要地介绍激光拉曼光谱法,包括共振拉曼散射和表面增强拉曼散射。最后一节简要地介绍光热和光声光谱法。

§ 1.1 引 言

以往, 电化学家习惯用电流、电位和电荷测量, 来获得有关电极/电解质溶液界面相的结构、电极过程的机理和动力学的信息. 这种信息是间接的, 因此在已过去的 15 年内, 一系列其它技术, 尤其是谱学技术, 日益广泛地应用于这个领域的研究. 研究电极的一种途径是使用高真空表面技术, 例如 ESCA (化学分析电子能谱)、LEED (低能电子衍射) 和 AES (Auger 能谱). 在电化学中, 采用这些技术中常用实验方法的同时, 正在大力发展从电解池到真空室的转移技术, 以减少电极表面的变化. 尽管如此, 表面结构仍可能发生变化, 在界面溶液一侧的信息仍可能失去, 因此发展了一批电化学现场技术. 这些技术中, 有的使用通用的仪器, 例如 ESR (顺磁共振), 有的使用只适合于电化学体系的仪器.

本章只限于介绍电化学现场光谱技术. 这些技术可用于鉴别反应中间物, 获得这些中间物的动力学信息和结构数据. 要全面评论这些技术的文献是不可能的, 本章将通过许多实例, 概述各种技术的实验方法、可能得到的主要信息和这些技术未来的发展. 选用例子的原则是它们将为开始从事这一领域研究的人们提供有用的基础知识.

有关光谱电化学的一些参考书及期刊专辑请看参考文献 [1—3].

§ 1.2 透 射 方 法

60年代初期以前, 电化学中所有有关机理和动力学的研究几乎全都依靠电流和电位的测量, 显然有局限性. 例如所测量的电流是全部电极过程的集合速度, 因此需要比较专一的分子信息. 为了满足这一需要, 当时发展了透射光谱方法. 透射光谱方法的共同特点是检测透射过电极的电磁辐射束(通常在紫外可见光区, 偶尔也使用红外辐射). 该辐射束或是垂直地透射过光透明电极(optically transparent electrode, OTE)、扩散层和体相溶液, 或是透射过平行于电极的扩散层. 在透射途中, 辐射束被吸收光的物种所衰减, 于是通过测量吸光度可得到电极扩散层中光吸收物种的光谱和实时信息. 到目前为止, 透射光谱中主要使用辐射束垂直地透射过 OTE 的装置.

Kuwana 等设计了第一个 OTE. 他们用玻璃基体附上掺杂 Sb 的氧化锡膜作电极, 研究 HCl 水溶液中邻甲苯胺的电氧化^[4]. 这种电极在紫外可见光区透明, 允许现场记录电氧化产物邻甲苯胺阳离子自由基的吸收光谱和固定波长下电极电位调制的光响应——吸光度时间暂态. Kuwana 等还提出许多其他类似的研究途径. Kuwana 和 Winograd^[5] 及 Kuwana 和 Heinemann^[6] 分别对 70 年代中期以前这个方面的工作做了评论.

Kuwana 等设计的电极和电解池要求满足半无限线性扩散条件. 在他们提出 OTE 后不久, Murray 等提出结构上有点不同的另一种电解池^[7]. 这种电解池的电极使用一块金的微孔栅(孔数有限的金箔), 称为光透明薄层电极

(optically transparent thin-layer electrode, OTTLE).把这电极封入用厚度 $100\mu\text{m}$ 胶合垫片结合在一起的两块显微镜载物玻片之间,这样装配的OTTLE同辅助电极和参比电极一道放在一杯溶液中,通过毛细管作用或外加的氮气压力使它充满溶液.OTTLE装置只有底部几毫米浸没在溶液中,光束能够垂直地透过玻片和高度透明的微孔栅电极. Murray等利用这种电解池研究了邻甲苯胺的电氧化,同样得到邻甲苯胺阳离子自由基的可见光谱.上述两种电极之间的差别主要有两个:第一,OTTLE系统内 IR 降较大,不适宜于动力学研究;第二,薄层结构允许光程中所有的电活性物种迅速地转化为产物(少于1分钟).因而,两种方法在应用上有点不同.

实验技术

为了满足半无限线性扩散条件,对用于透射光谱中的电极进行了大量的研制工作.最早使用的OTE是带有掺杂物的 SnO_2 膜,重现性不好,导电性能差,电化学性质也不佳. Rons等用金铂涂料制造OTE^[8],把涂料薄膜刷在玻璃上,然后燃烧除去有机配合基,得到OTE.这种电极基本上满足要求,只是重现性还有问题.过后不久,发展了制备Au和Pt薄膜电极的金属蒸镀技术. Von Benken和Kuwana发现^[9],在经过辉光放电清洗后的热玻璃或石英上蒸镀Pt可得到质量最佳的Pt膜,要蒸镀稳定的Au膜则要求在玻璃或石英上有层金属氧化物底漆. Pt膜和Au膜退火后,当厚度介于 $1000-100\text{\AA}$ 时电阻为 $5-20\Omega\text{cm}^{-2}$,在可见光区透光度达 $20-85\%$. Osa和Kuwana^[10]研究了上述Pt, Au和掺杂 SnO_2 三种OTE在包含电解质的有机溶剂中的电化学和光谱行为,