

现场光热光谱法研究银电极行为

江志裕* 向阳 王江涛 邬建根

(复旦大学化学系, 上海, 200433)

时炳文 沈寿彭

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海, 200032)

利用聚偏二氟乙烯 (PVDF) 热释电膜作为热传感器, 本文首次独立设计了现场光热光谱研究用的电解池, 对电解池的光热信息进行了理论分析, 并用该法研究了碱性溶液中银电极表面氧化层的性质。从光谱的变化证实: Ag 表面 Ag₂O 层的生成与循环伏安曲线上阳极电流增长(约 0.22 V)同步。类似情况亦发生在 AgO 层的生成过程。

近十多年来, 电化学研究的一个重要进展是现场(*in-situ*)波谱技术的应用^[1], 这就可能从分子水平来研究电极表面过程。其中之一是光声光谱及与此相关的光热光谱的应用。利用一定波长的光束照射在电极表面, 若表面物质吸收光, 并作无辐射跃迁去激励, 则光能转变为热能。由于热膨胀, 薄片电极发生振动。用微音器或压电片在电极的背面测量发出的声音, 此为光声光谱法。目前光声光谱方法在电化学中的研究已有较多的报道。如果仅测量电极温度的变化, 则为光热光谱方法。

光热光谱在电化学中的应用, 早期为 Bard 等^[2]运用热敏电阻放在电极表面, 测量电极温度的变化。由于灵敏度较低, 限制了应用。近年来, 随着新材料的发现, 出现了灵敏度很高的热传感器件, 其中之一是聚偏二氟乙烯 (PVDF) 热释电膜, 这是一种受热后能产生微小电压变化的薄膜^[3, 4]。我们利用这种传感器, 设计了可用于现场光热光谱研究的电解池。利用锁定放大器, 对电极表面现象进行了研究。并已作了首次报道^[5]。最近 Dohrman 等亦报道了采用类似技术对光电化学的研究^[6]。

实 验

仪器 测量所用热传感器件为聚偏二氟乙烯 (PVDF) 热释电膜。它是在一片 PVDF 薄膜两面各镀上铝电极作为测量电压的导电电极。PVDF 膜先经强直流电场处理, 使 PVDF 膜发生永久性极化, 处理后的膜成为对热相当敏感的热释电膜。当其一端受热时, 二导电电极间会产生电位差。测量电位差值即可得知热量的多少。实验所用 PVDF 热释电膜传感器探头见图 1a。PVDF 热释电膜厚为 50 μm 。其一侧与不锈钢块相接触, 以使该面保持室温。

用于现场光热光谱研究的电解池见图 1b, 电解池本体由聚四氟乙烯制成。研究电极为铂片(厚度 0.025 mm), 铂片上电沉积银。热传感器紧贴在研究电极片的背后, 使铂片与 PVDF 热释电膜的另一面紧密相连。辅助电极为铂丝, 参比电极为同浓度溶液的 Hg/HgO 电极、本文所示电极电位均相对此而言。电解池窗口为石英片, 调节窗口与研究电极之间的距离, 即可控制溶液的厚度。

1990 年 10 月 29 日收到, 修改稿于 1991 年 7 月收到。国家自然科学基金资助项目。

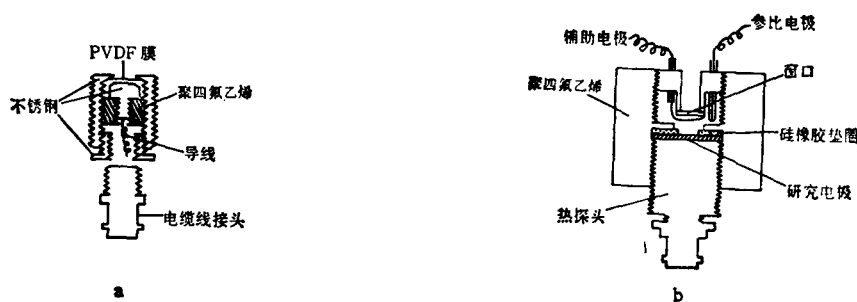


图1 热探头(a)和光热光谱电解池(b)

仪器装置示意图见图2. 其光源及光谱记录系统利用 Model 6001型光声光谱仪. 由 1000W 氙灯产生的光束经单色仪, 并经斩波器周期性遮断后垂直照射到电解池中的研究电极表面. 如果电极表面物质对光吸收, 且作无辐射去激励, 则电极温度上升. 热传到紧贴其后的 PVDF 热释电膜上, 产生光热电压. 光热信号经前置放大器放大, 由 PAR 5210 锁定放大器进行检测. 电极的电化学行为由 JH2-0 恒电位仪、XFD-8 超低频信号发生器控制, 并用 LZ3-204 记录仪进行记录.

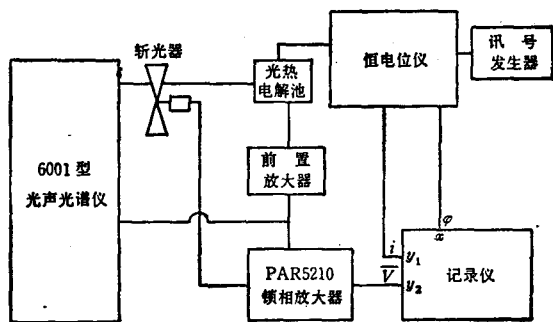


图2 光热光谱测量仪器示意图

试剂 实验所用试剂为 A. R. 级, 并用重蒸馏水配制溶液.

结果和讨论

方法的理论模型

虽然对于光声光谱的理论分析已有较多的报道, 但对于光热光谱的分析相对较少. 文献 [7] 讨论了光热光谱中的热扩散. 在某些有关光声光谱理论分析中, 也讨论了热扩散的模式 [8,9]. 在本实验中, 电极材料是金属, 光只能作用于其表面层, 而不能深入其中, 因此可提出较为简单的模式.

设电极表面处于 $x=0$ 位置. 电极厚度为 d . 光垂直射于电极表面, 在电极表面接收到的光强度为 I_λ . 由于斩波器的遮切, I_λ 可为余弦变化

$$I_\lambda = I_0 \cos \omega t \quad (1)$$

式中 I_0 为幅值, ω 为斩波器的角频率, 余弦项取绝对值. 由于金属的热传导率比溶液大得多, 因此可以认为在表面产生的热以较大比例向金属内部的方向传递. 而且电极厚度与电极表面尺寸相比是非常小的, 故可看作是一维方向的热扩散过程. 低频时 PVDF 膜的传热性能较好, 整个体系可以近似认为处于半无限热扩散的状况.

如果设样品的原始温度为基准零, 并忽略刚开始时样品表面温度逐渐上升阶段, 而仅考虑表面已建立了稳定的温度状况. 此时表面温度

$$T_{s=0} = T_0 \cos(\omega t - \theta) \quad (2)$$

式中 T_0 为表面温度的幅值, θ 为位相差. 在这种情况下, 从解热扩散方程可得电极内部的温度分布为^[10]

$$T = T_0 e^{-bx} \cos(\omega t - bx - \theta) \quad (3)$$

式中,

$$b = (\omega/2\alpha)^{1/2} \quad (4)$$

$$\alpha = k/\rho c \quad (5)$$

α 为固体样品的热扩散率、 k 为热传导率、 ρ 为密度、 c 为比热.

在稳态时, 表面吸收光所产生的热量应与传导出的热量相等. 前已说明, 在我们的研究场合, 光被金属电极的表面层或表面氧化膜吸收. 若假定光的遮切速度不太快, 并不影响表面的光热转换效率, 则表面产生的热 H_0 与 I_λ 成正比

$$H_0 = \varepsilon I_\lambda = \varepsilon I_0 \cos \omega t \quad (6)$$

ε 为样品对入射光的光热吸收系数, 它与物质的吸光系数及表面反射率有关.

如果忽略传导到溶液中的那部分热量, 从表面向电极内部传递的热量可由热传导 Fourier 定律决定

$$H' = -k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (7)$$

将式(3)代入上式, 并可求得

$$H' = \sqrt{2} k T_0 b \cos\left(\omega t - \theta + \frac{\pi}{4}\right) \quad (8)$$

虽然产生的热与扩散的热有位相差, 但其热量绝对值相等, 所以 H_0 和 H' 的模数应相等. 由此求出 T_0 , 并代入式(3), 可得电极内部温度分布为

$$T = \frac{\varepsilon I_0}{\sqrt{2} k b} e^{-bx} \cos(\omega t - bx - \theta) \quad (9)$$

如果考虑热量向溶液传导, 可在上式乘上向金属内部传导的热量分配比例常数. PVDF 热释电膜测到的是处于电极背面(即 $x=d$ 处)的温度. 在此处

$$T_{x=d} = \frac{\varepsilon I_0}{\sqrt{2} k b} e^{-bd} \cos(\omega t - bd - \theta) \quad (10)$$

PVDF 热释电膜传感器的电压输出与膜内的温度分布有关. 它不仅取决于被测温度, 而且在膜的厚度大于其热扩散波长($\mu = b^{-1}$)时它与 $\omega^{-1/2}$ 成正比. 若热传感膜的热电转换系数为 ξ , 则热探头的电压 V 为

$$V = \frac{\varepsilon \xi I_0}{\sqrt{2} k b \omega^{1/2}} e^{-bd} \cos(\omega t - bd - \theta) \quad (11)$$

在电极材料一定时, 该电压是电极表面物质光学性质 ε 的函数. 由此可测定表面物质的性能. 为了验证上述关系式, 作了如下的论证实验.

V 与 ω 的关系 V 的模数 \bar{V} 可由锁定放大器测得. 把式(4)代入式(11), 并取模数

$$\bar{V} = \frac{\varepsilon \xi I_0 \alpha^{1/2}}{k \omega} \exp\left(-\left(\frac{\omega}{2\alpha}\right)^{1/2} d\right) \quad (12)$$

已知 Ni 和 Cu 的 α 分别为 0.152 和 $0.34 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[11]. 实验用的 Ni 片和 Cu 片的厚度为 0.0113 和 0.005 cm . 测得的 \bar{V} 与 $\omega^{-1} \exp\left(-\left(\frac{\omega}{2\alpha}\right)^{1/2} d\right)$ 的关系见图 3. 由图可见, 在 ω 较小时它们是线性关系, 并且直线的外延通过原点. 在 ω 较高时, 由于热释电膜的传热性减小, 影响其半无限热扩散的存在, 因此实验点发生偏离.

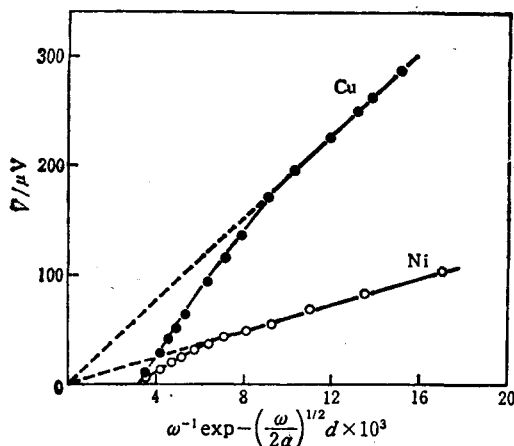


图3 金属电极在无溶液时 $\bar{V} - \omega^{-1} \exp - \left(\frac{\omega}{2\alpha} \right)^{1/2} d$

关系图
 $\lambda = 550 \text{ nm}$

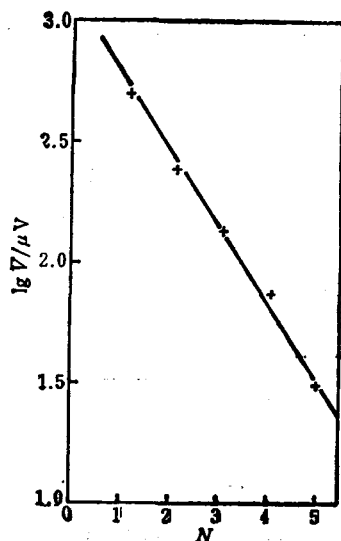


图4 $\lg \bar{V}$ 与 Ni 电极层数 N 的关系图
 $\lambda = 550 \text{ nm}$; $f = 7 \text{ Hz}$; Ni 片厚度 0.09 mm

光热信号与样品厚度的关系 由式(11)可得

$$\lg \bar{V} = -0.434bd + \lg \frac{e\xi I_0}{\sqrt{2kb\omega^{1/2}}} \quad (13)$$

即 $\lg \bar{V}$ 与 d 成线性关系。改变 Ni 电极的组成片数 N , 可改变电极厚度。所得 $\lg \bar{V}$ 与 N 的关系见图 4, 其间亦是很好的线性关系。当然, 其中也包括了两片 Ni 间空气层的影响。

银在碱性溶液中的现场光热光谱

由于银在碱性电池中的应用, 银表面氧化层的研究受到重视。已有不少研究报道确定, 在碱性溶液中随着电位向正方向移动, Ag 表面先生成 Ag_2O ($2\text{Ag} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$)。进一步升高电位可使 Ag_2O 氧化成 AgO ($\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$)^[12,13]。近年来, 对 Ag 表面的氧化层还作了现场 Raman 光谱研究^[14]。测定了氧化过程中 Raman 光谱的相应变化, 并提出了强激光照射下, 在一定电位下 Ag_2O 可通过光电化学作用转变为 AgO 。我们利用光热光谱方法现场研究了 Ag 电极表面的氧化还原过程^[15]。

Ag 电极是在 Pt 片上电沉积 Ag 制得。采用通常的 AgNO_3 、KCN 电沉积 Ag 溶液、阴极电流密度为 $6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电沉积 10 min。图 5 中曲线 A 为 Ag 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 溶液中的循环伏安曲线。图中峰 a (0.45 V) 和 b (0.74 V) 分别相应于 Ag 氧化成 Ag_2O 和 Ag_2O 氧化成 AgO 过程的阳极电流峰。峰 c (0.39 V)、d (0.08 V) 则为逆向扫描过程相应的阴极还原电流峰。

图 6 为在恒定于不同电位下测得的 Ag 电极表面现场光热光谱。从图上可以看出, 在 -0.2 和 0.2 V 所得光谱曲线相似, 在 450 nm 处有宽的吸收峰。这是金属 Ag 表面光热光谱特性。电位处于 0.4 V 时, 光热光谱的图形发生明显变化。这时在低波长区吸收较少, 在 600 nm 后光的吸收趋于稳定值。对照图 5 中循环伏安曲线, 可知此时表面为 Ag_2O 。当电位恒定在 0.8 V, 即在 AgO 生成区, 测得的曲线与在 0.4 V 时相似, 但略为偏低。这是 AgO 的光热光谱曲线。这也说明 Ag_2O 层表面有些光电氧化为 AgO 。

如果在电化学循环伏安曲线测定的同时, 进行光热信息的测定, 所得曲线见图 5 中的曲线

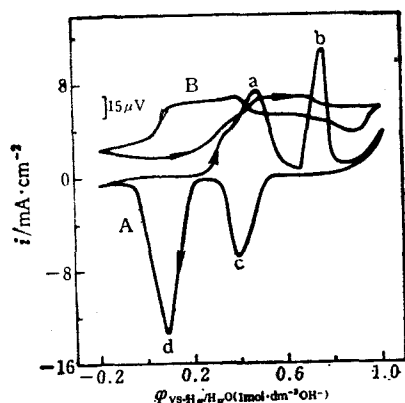


图5 Ag 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液中的循环伏安曲线 A、及现场光热信息变化 B
扫描速度 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; 波长 550 nm ; 斩波频率 20 Hz

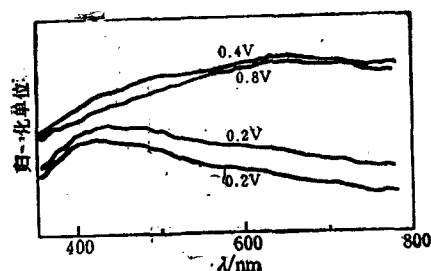


图6 Ag 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液中, 不同电位下现场光热光谱
斩波频率 20 Hz

B、所用光的波长为 550 nm 。当电位增加到 0.22 V 后, 与阳极电流产生的同时, 光热电压同步上升, 直到 a 峰顶端相应的电位时才趋于平坦。这说明 a 峰的出现确为 Ag_2O 的生成, 而且到达 a 峰顶端时, 表面已均匀覆盖了一层 Ag_2O 。当电位增至第二峰电流出现时, 光热信息略有下降, 相应于 AgO 膜的产生。同样, 到达电流顶峰后, 光热电压趋于平稳, 表面几乎被 AgO 完全覆盖。在电化学逆向扫描时, 光热电压的变化与阴极电流峰的出现相对应, 说明了逆过程的进行。处于回扫初始阶段的光热信息异常降低, 可能由于在正扫时电极表面区产生或吸附的氧对光热转变的影响。

上述结果表明, 光热光谱是一种可以研究表面膜的有效方法。由于可以现场测试, 真实地反映了电极表面氧化物的生成和转变过程。这种方法比反射光谱法简单, 并且可适用于表面粗糙的电极, 具有特殊的优越性。

参 考 文 献

- [1] 田昭武, 周绍民, 林祖庚, “电化学实验方法进展”, 厦门大学出版社, 厦门, 1988.
- [2] Brilmeyer, G. H.; Fujishima, A.; Santhanam, K. A. V.; Bard, A. J., *Anal. Chem.*, **1977**, *49*(13), 2057.
- [3] Yamazaki, H.; Ohwaki, J.; Yamada, T.; Kitayama, T., *Appl. Phys. Lett.*, **1981**, *39*, 772.
- [4] Dupin, Y.; Angu, Z.; Zhaoyong, W., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1988**, *21*, 641.
- [5] 江志裕, 向阳, 王江涛, 第五届全国电化学会议论文摘要集(一), **1989**, 1A12.
- [6] Rappich, J.; Schaaf, N. S.; Dohrmann, J. K., *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *279*, 123.
- [7] Tom, R.; Moore, T. A.; Lin, S. H.; Benin, D., *Chem. Phys. Lett.*, **1979**, *66*, 390.
- [8] Adams, M. J.; Kirkbright, G. F., *Analyst*, **1977**, *102*, 281.
- [9] Tam, A. C., *Rev. Modern Phys.*, **1986**, *58*, 381.
- [10] Carslaw, H. S.; Jaeger, J. C., “Conduction of Heat in Solids”, 2nd Edn. Clarendon Press, Oxford, **1958**.
- [11] 饭田修一, 大野和郎, 神前 照, 熊谷宽夫, 泽田正三著, 曲长芝译, “物理学常数表”, 科学出版社, 北京 **1978**.
- [12] Droog, J. M.; Huisman, F., *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, *115*, 211.
- [13] 徐品弟, 电源技术, **1983**, *6*, 6.
- [14] Temperini, M. L. A.; Lacconi, G. I.; Sala, O., *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *227*, 21.
- [15] 向阳, 硕士论文, 复旦大学化学系, 上海, **1990**.

The Investigation on the Behavior of Silver Electrode by Using *In-Situ* Photothermal Spectroscopy Method

Jiang, Zhi-Yu* Xiang, Yang Wang, Jiang-Tao Wu, Jian-Gen

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai, 200433)

Shi, Bing-Wen Shen, Shou-Pen

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academic Sinica, Shanghai, 200032)

Abstract

The electrochemical cell for *in-situ* photothermal spectroscopy measurement was designed for the first time independently. A polyvinylidene difluoride (PVDF) pyroelectric film was used as a thermosensor. The photothermal signal in the cell was analysed theoretically. The properties of oxide layers formed on Ag surface in alkline solution have been investigated by using such *in-situ* spectroelectrochemical method. From the change of spectra it was proved, that the Ag₂O layer is formed on Ag surface simultaneously while the anodic current increases on voltammetry curve, as well as in the case for the formation of AgO layer.