

# 电化学反应的椭圆偏振光谱分析 方法研究的进展

THE PROGRESS OF SPECTROELLIPSOMETRIC INVESTIGATION  
FOR ANALYZING ELECTROCHEMICAL REACTIONS

黄宗卿 谢上芬 张胜涛

Huang Zongqing Xie Shangfen Zhang Shengtao

(化工学院)

**摘 要** 介绍作者等由实验结果提出的建立研究电化学反应的椭圆偏振光谱新方法的设想,并在一系列实验中证实了实现最初设想的可能性。最近在不同波长下进行了铁阳极氧化过程、聚苯胺膜电变色的氧化还原过程等所得光谱图的实验结果表明:建立新的椭圆偏振光谱方法的实验基础已经具备。

**关键词** 椭圆偏振技术;椭圆偏振光谱;阳极氧化  
中国图书资料分类法分类号 O646

**ABSTRACT** This paper describes the initial idea of building up a new approach of spectroscopic ellipsometry for studying electrochemical reaction from some of the author's experimental results on ellipsometry. The results which have proved the possibility of this idea is also presented. The study on anodic oxidation of iron and the oxidation and reduction processes of polyaniline film by ellipsometry with different wavelength show that the ellipsometric spectroscopy might be a new method for analyzing electrochemical reactions.

**KEY WORDS** ellipsometry; ellipsometric spectroscopy; anodic oxidation

## 0 引言

椭圆偏振技术用于研究固体表面薄膜的厚度和光学参量,在物理、半导体和腐蚀科学等领域已应用达五十年以上。近年来不少人又将其用于研究电化学反应<sup>[1]</sup>,也有人企图将它作为一种光谱方法应用于研究电化学和材料科学<sup>[2,3]</sup>。但文献报道仍局限于研究直接测得的位相差 $\Delta$ 或相对振幅比 $\psi$ 与波长的单值函数关系,而单纯用 $\Delta$ (或 $\psi$ )与波长的关系似尚不能

收文日期 1990-02-07

• 国家自然科学基金资助项目

获得中科院长春应化所电分析化学开放研究实验室资助

完全反映表面薄膜物化特性上的若干客观规律，故迄今此种单值函数关系的研究尚未见有明显的进展。

研究碱性溶液中铁的氧化还原反应时，黄宗卿与Ord曾发现，铁在氧化还原过程中不同价态的变化，除反映在电位—时间曲线上有不同转折点之外，同时在椭圆参量 $\Delta$ 和 $\psi$ 的变化曲线上也有对应的转变点或某些特征的变化规律。并在文献(4)中首先提出了光学参量变化速率(Optical tracking rate)这个新的物理量，用它表示 $\Delta$ 和 $\psi$ 随反应进行时间的总变化率，并首次作出了光学参量变化速率对时间的变化图谱。图谱上不同谱峰正好与发生电化学反应各步骤时在电化学极化曲线上的转折点相对应。这就启示人们产生由这一实验事实去寻求新的分析方法的念头。可以设想：如进一步证明有更多电化学反应及反应过程中的各步骤都有光学参量变化速率图谱中的特征谱峰与之对应，则可经过大量实验得出更多图谱，或经标准物质在指定条件下作出标准图谱，由图谱中的不同特征谱峰表征或鉴定不同电化学反应的存在。这就是一种新的光谱分析方法(5)。

## 1 定波长条件下的椭圆参量变化图谱在电化学反应研究中的应用

为寻求上述新方法的建立，我们进行了以下主要方面的实验研究。

由电化学氧化还原反应中光学参量 $P$ 、 $A$ (或 $\Delta$ 、 $\psi$ )的变化规律，获取反应电极上固相膜消长的信息以分析反应过程。

图1是研究铂上沉积的 $MnO_2$ 薄膜于电流密度 $11\mu A/cm^2$ 下进行氧化还原时，膜生长的 $P$ - $A$ 曲线。O点坐标表示铂上开始沉积 $MnO_2$ 膜时的 $P$ 、 $A$ 值。由O到B，膜开始生长并逐渐变厚，然后经C、D、E…逐渐沉积更厚的膜。

曲线上由O至B膜长厚时， $P$ 值减小，而 $A$ 值变化不大。由C到D，也是膜长厚的方向，此时 $P$ 值增加，而 $A$ 值变化也不大。BC段和DE段也分别代表膜长厚的过程，但这两种情况下的 $P$ 值变化不大，而 $A$ 值则变化较多(6)。

作者由图1中膜生长的 $P$ - $A$ 曲线变化的实验结果，提出以下规律作为分析电化学反应中具有类似特性的体系在电极上膜生长或溶解时准则。

准则一、如基体上长膜时 $P$ 值(或 $\Delta$ )增加，则 $P$ (或 $\Delta$ )值减小时为膜溶解的方向。如

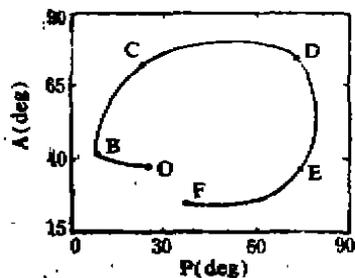


图1 二氧化锰膜生长时的 $P$ - $A$ 变化曲线

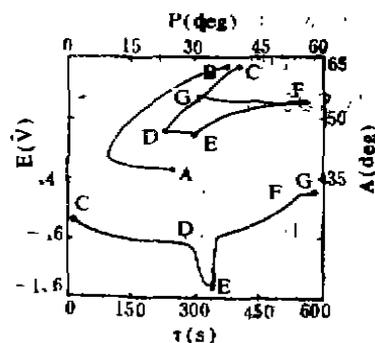


图2 上部： $MnO_2$ 膜在氧化还原时的 $P$ - $A$ 变化曲线  
下部：同一过程的电位—时间曲线

长膜时 $P$  (或 $A$ ) 值减小, 则 $P$  ( $A$ ) 值增加时为膜溶解的方向。

准则二: 由 $O$ 至 $E$ 的顺时针方向为基体上长膜的方向, 则反时针方向 $E$ 至 $O$ 表示膜变薄或膜溶解的方向。

上述后一准则包括了第一准则的内容, 且能同时适用于 $P$ 和 $A$  ( $A$ 和 $\psi$ ) 的变化规律。

作者曾用以上规律研究过不同实验, 成功地分析了不同的反应过程。如图2, 上部为电解质溶液( $0.01\text{mol/L MnSO}_4 + 0.017\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ )中沉积在铂电极上的阳极膜 $\text{MnO}_2$ 厚度达约 $50\text{nm}$ 时 ( $AB$ 段), 立即转移到 $0.05\text{mol/L NaOH}$ 溶液中进行恒电流还原氧化循环所观测到的一个循环的光学参量变化 $P$ - $A$ 曲线 $CDEFG$ 。其余多次循环结果与此相似, 未绘出。

图2下部为上述同一还原氧化循环中测得的电位-时间曲线, 上下部两组曲线上的 $C$ 、 $D$ 、 $E$ 、 $F$ 、 $G$ 等点, 均为同一时刻分别测得的 $P$ 、 $A$ 和 $E$ 、 $T$ 值。 $CDE$ 为还原曲线,  $EFG$ 为氧化曲线。

由图2上部曲线看出,  $AB$ 顺时针方向表示 $\text{MnO}_2$ 膜的生长。由 $C$ 至 $D$ 的还原过程, 是反时针方向, 故 $CD$ 表示 $\text{MnO}_2$ 膜的溶解。但继续还原时的 $DE$ 段为顺时针方向, 应为膜的重新生长, 氧化过程中的 $EF$ 段为顺时针方向, 表示 $\text{MnO}_2$ 膜的生长, 而继续氧化时的 $FG$ 段则表示膜溶解时的反时针方向。

由上述膜还原溶解时出现膜的生长以及氧化长膜过程中出现膜溶解等“反常”现象, 作者讨论了 $\text{MnOOH}$ 的歧化反应和中间物的存在(6)。

图3为研究铂上沉积 $\text{PbO}_2$ 膜的氧化还原过程的结果(7)。图中 $AB$ 为生长 $\text{PbO}_2$ 膜的最初阶段的 $P$ - $A$ 曲线。膜厚度约为 $80\text{nm}$ 时, 立即将其在醋酸铅缓冲溶液中恒电流沉积 $\text{PbO}_2$ 膜的铂电极移入硼酸缓冲液中进行氧化还原循环, 得到 $P$ - $A$ 曲线 $CDEF$  (氧化) 和 $FGHI$  (还原)。

与图2的分析相似, 图3的氧化过程中,  $CD$ 和 $EF$ 段为顺时针长膜方向, 而 $DE$ 段则与长

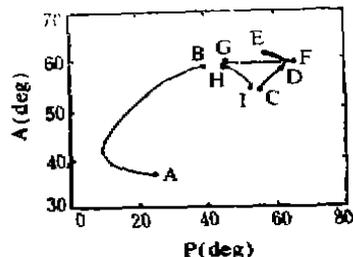


图3  $\text{PbO}_2$ 膜在进行氧化还原循环时的 $P$ - $A$ 变化曲线

膜的顺时针方向相反。在还原过程中,  $FG$ 表示膜溶解的反时针方向, 而 $HI$ 则应为膜生长过程。作者曾以 $\text{PbO}_2$ 中存在非化学计量的 $\text{PbO}_2$ 及晶格中掺氢解释了此类“反常”现象。

作者还对铜的阳极氧化膜的氧化还原过程进行了上述类似的讨论(8)。这些实验结果和讨论都表明椭圆法所得光学参量变化规

律不仅与电化学极化曲线表征的规律一致, 而且还提供了电化学方法不能提供的固相膜消长的信息, 因而可以作为分析电化学过程的光学方法。

从椭圆偏振光学参量图谱与电化学反应的关系, 进一步发现了建立椭圆偏振光谱分析方法的一些实验依据。

图4为作者等在研究碱性溶液中铁的氧化还原时, 首先阐明的用光学参量变化速率与时间关系作出的图谱(虚线)与电化学极化曲线的对应关系(4)。

图4中清楚地看出: 在电位-时间曲线(实线)上, 有反映电化学氧化还原过程中发生反应的转折点或台阶 ( $AB$ 、 $CD$ 、 $DE$ 及 $BC$ )。而在光学参量变化速率曲线(虚线)上, 在

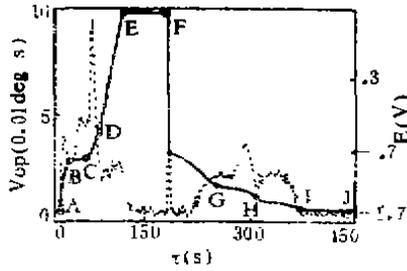


图4 实线：铁在恒电流下氧化还原循环时的电位—时间曲线  
虚线：同一循环时的光学量变化速率对时间的变化图谱

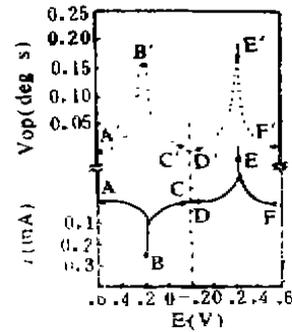


图5 铂上普鲁士兰修饰氧化还原时的光学量变化速率曲线(虚线)与*i*-*E*曲线(实线)

析氢的时间也出现不同高度的谱峰。在析氢(*II*段)和析氧(*EF*段)的阶段,则光学参量变化速率曲线上谱峰变化不大。实验观察到的现象是:气体只有极微小的气泡吸附在电极上而未逸出。

图5是铂上普鲁士兰修饰电极的氧化还原过程的光学参量变化速率曲线(虚线)与电流—电位曲线(实线)。前者的谱峰与后者的电流峰是完全吻合的(9)。

图6是 $MnO_2$ 膜在铂电极上氧化还原时光学参量变化速率曲线(虚线)与电位—时间曲线(实线)。可以看出:前者的谱峰仍与电化学极化曲线上反映发生电化学变化的转折段相对应,如*DE*、*EF*和*FG*。

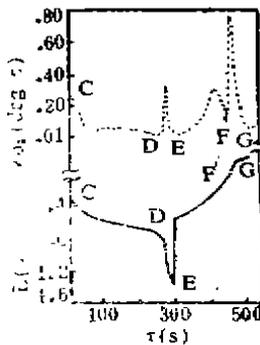


图6 铂上 $MnO_2$ 膜的氧化还原时的光学量变化速率图谱(虚线)与电位—时间曲线(实线)

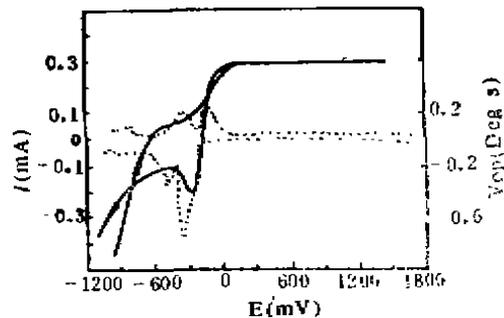


图7 铁在阳极氧化时的循环伏安曲线(实线)与光学量变化速率图谱(虚线)

图7是铁在有少量钼酸盐的硫酸溶液中阳极氧化时的循环伏安曲线(实线)和光学参量变化速率曲线(虚线)。前者曲线上的转折和电流峰与后者图谱上的谱峰不仅一一对应,而且可以看出光学量变化(峰高)远比极化曲线更为灵敏(10)。

图8是铜在碱性溶液中进行氧化还原时得出的光学参量变化速率图谱(虚线)与电位—时间曲线(实线)。实线上氧化过程中的*AB*、*BC*及*CD*段,在虚线上均有对应的谱峰。*CD*段的一些微小波动的谱峰,与前述铁氧化图谱中电极上吸附有气体时的情况相似。如认为*AB*与*BC*段表示 $Cu_2O$ 与 $CuO$ 的生成(11),而*CD*段反映 $CuO$ 吸附水分子形成 $Cu(OH)_2$ (或 $CuO \cdot H_2O$ )的过程,则图谱与实验事实相符,也与文献(11)报道的结果一致。至于还原过程中实线上*EF*

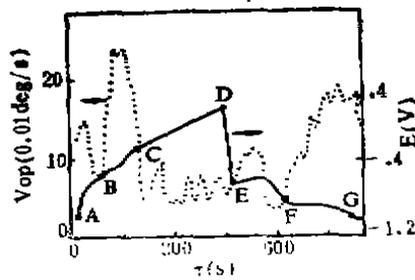


图8 铁氧化还原循环时的光学量变化速率图谱 (虚线)与电位-时间曲线(实线)

学方法更灵敏。但如能在改变波长的条件下得到电化学反应的光学参量变化规律，并从而作出光谱图，则有可能建立一种椭圆偏振光谱分析方法。

## 2 在多波长条件下建立椭圆偏振光谱方法的尝试

最近，根据铁在碱性溶液中进行阳极电位扫描时发生不同氧化反应步骤时的电流峰，测得四个不同电位。将四个试样铁分别在不同电解池中控制在这四个不同电位下阳极氧化，并分别测定波长连续改变时的椭圆参量变化。结果发现：在每一谱图上均有不同特征的谱峰表征不同条件下进行的反应(12)。

图9即为铁在0.05mol/LNaOH溶液中的线性电位扫描伏安图。图上标有四个不同电流峰相应的电位值。与文献(13,14)报道的结果一致。

图10表示：铁试样在NaOH溶液中跃迁至-1.317V保持数分钟后，取出试样，冲洗、风干后，立即测定不同波长下的光学参量 $\Delta$ 和 $\psi$ ，由 $\Delta$ 和 $\psi$ 的总变化速率 $V_{OP}$ 对波长的变化作出的图谱。

与图10的结果相似，作者等还作出了在-1.444V、-1.060V与-0.225V等不同电位下铁阳极氧化的 $V_{OP}-\lambda$ 图。并对各图谱中的谱峰及其对应的反应机理进行了讨论。这些图谱表明：在不同电位下进行阳极氧化时，铁试样在不同波长下有不同光学参量变化速率谱峰。如以这些谱峰证明某些特定的反应或某些物质的存在，则是一种类似红外光谱或拉曼光谱等方法的椭圆偏振光谱分析方法。

为了探索上述结果是否适合其他体系，最近，作者等还对铂上电化学聚合的聚苯胺磺在硫酸溶液中的电变色反应进行了循环伏安曲线测定，并同时于几个电位下分别测定了在还原态、氧化态时的椭圆光谱(波长范围：300~700nm)。实验发现：在不同电位和不同氧化、

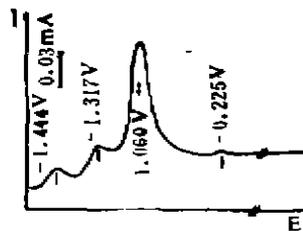


图9 铁阳极氧化的线性电位扫描伏安图 速：10mv/s

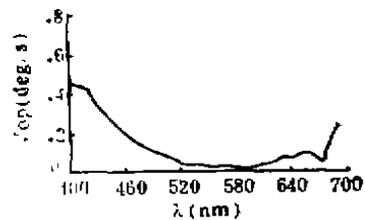


图10 铁在阳极氧化时光学量变化速率对波长的变化图谱

与FG段与虚线上谱峰的对应，看得十分明显。

上述实验结果都表明：电化学反应的发生均对应着椭圆偏振光学参量的有规律变化，因此可能用椭圆偏振光图谱的谱峰鉴别电化学反应及其相应的步骤。

以上是在单一波长的椭圆光入射电极表面时测得的结果。尽管以上实验结果表明椭圆法能研究电化学反应，且远比电化

还原态时, 椭圆光学参量变化速率 $V_{OP} \sim \lambda$ 谱图上有表征发生不同反应的特征谱峰。由实验结果讨论了从还原态(黄色)到氧化态(绿色)的电变色反应中, 要经历一个中间态(466~468nm) [15], 与文献[16]报道的结果一致。

以上改变波长条件下的实验结果表明: 由椭圆偏振光学参量作出的光谱图中, 有表征不同反应发生和不同粒子出现或消失时的特征谱峰。因而可由大量实验结果的积累或标准谱图的获得, 建立起类似红外、拉曼的新的椭圆偏振光谱分析方法, 在研究电化学反应中发挥特殊的作用。

### 3 小结

1. 本文总结了作者等用实验测得的椭圆参量( $P$ 、 $A$ )变化规律分析电化学反应的方法和判断电极上固相膜消长的准则。

2. 介绍在固定波长下研究电化学反应时获得的光学量变化速率 $V_{OP} \sim t$ (或 $E$ )图谱上不同谱峰与电化学极化曲线上发生反应时的转折点(或电流峰)相对应的若干实验结果, 提出建立椭圆偏振光谱方法的设想。

3. 最近在改变波长的条件下研究铁的阳极氧化过程和聚苯胺膜电变色的氧化还原反应过程时获得的光谱图表明: 谱图上有表征不同反应过程(或不同粒子消长)的不同谱峰, 为建立新的椭圆偏振光谱分析方法提供了必要的实验基础。

### 参 考 文 献

- [1] 谢上芬, 黄宗卿. 光谱电化学中的一种现场研究方法, 自然杂志1987, 10(2): 98~103
- [2] Aspnes D E. Recent Progress in the Nondestructive Analysis of Surfaces, Thin Films, and Interfaces by Spectroellipsometry, Applications of Surface Science, 1985, 22/23: 792~803
- [3] Farmer J C Muller R H. Effect of Rhodamine-B on the Electrodeposition of Lead on Copper, J. Electrochem Soc., 1985, 132: 313~319
- [4] Huang Z Q, Ord J L. An Optical Study of the Iron Electrode in Alkaline Electrolyte, J. Electrochem. Soc., 1985, 132(1): 24~29
- [5] 黄宗卿. 光学方法对电化学反应的研究: 铁表面膜的氧化还原反应. 重庆大学学报, 1986, 9(4): 109~117
- [6] 黄宗卿. 光学方法对电化学反应的研究: 二氧化锰膜的氧化还原反应. 重庆大学学报, 1987, 10(1): 129~135
- [7] 黄宗卿. 铂上电沉积 $PbO_2$ 薄膜的氧化还原过程的现场椭圆法研究. 见: 全国第四届电化学会议论文摘要集, 武汉: 1987.
- [8] 黄宗卿. 光学方法对电化学反应的研究: 铜表面膜的氧化还原反应. 重庆大学学报, 1988, 11(8): 1~7
- [9] Huang Z Q, Xie S F, Zhang S T. Recent Advances in Ellipsometric Spectra for Studying Electrochemical Reactions, in: The Electrochemical Society Extended Abstracts, Los Angeles, California, 1989, (1): No. 619

- [10] Zhang S T, Huang Z Q, Ellipsometric Spectre for Studying the Role of M O on the Titanium Surface, The Electrochemical Society Extended Abstracts California, 1989, (1): NO. 44
- [11] Shoesmith D W, Rummery I E, et al, Anodic Oxidation of Copper in Alkaline Solution, J. Electrochem. Soc., 1976, 123: 790
- [12] 黄宗卿, 张胜涛, 椭圆偏振光分析方法对铁表面阳极氧化过程的研究, 科学通报, 1990, 6: 429~431
- [13] Schrebler Guzman R S, Vilche J R, Arvia A J, The Potentiodynamic Behaviour of Iron in Alkaline Solutions, Electrochimica Acta, 1979, 124: 395-403
- [14] Andrzej Weickowcki and Edward Ghali, On the Interpretation of Cyclic Voltammograms of Iron Electrode in Alkaline Solution at Verious Temperatures, In: The Electrochemical Society Extended Abstracts, San Francisco, CA, 1983, 64
- [15] 谢上芬, 沈辉, 聚苯胺膜电变色的椭圆偏振光谱, 见: 全国第五届电化学会摘要论文集, 济南: 1989
- [16] Kobayashi T., Yoneyama H, Tamura H, Electrochemical Reactions concerned with Electrochromism of polyaniline Film-Coated Electrodes, J. Electroanal. Chem, 1984, 177: 281~291