

# 现场FT-IR光谱电化学方法及应用研究

IN SITU SPECTROELECTROCHEMISTRY AND ITS APPLICATIONS  
ON CONVENTIONAL FT-IR SPECTROMETER

陈昌国 黄宗卿

Chen Changguo Huang Zongqing

(应用化学系)

**摘要** 介绍了常规FT-IR光谱仪上的现场电化学测定,分析讨论了这一方法在溶液反应及其定量处理,修饰膜电极,金属的氧化,腐蚀与缓蚀等方面的应用。

**关键词** 现场FT-IR光谱; 电化学反应; 电极表面膜

**ABSTRACT** In situ spectroelectrochemistry on a conventional FT-IR spectrometer and its applications in the following fields are briefly described: electrochemical reactions in solution, the determinations of formal potential ( $E^{0'}$ ) and electron transfer number ( $n$ ), chemically modified electrode film, the oxidation, corrosion and inhibition on metal surface.

**KEY WORDS** In-situ FT-IR spectra, electrochemical reaction, electrode surface film

用红外光谱现场 (*in-situ*) 研究电化学体系, 早在60年代后期就有人作过尝试<sup>[1,2]</sup>, 而突破性的进展还是在最近几年才取得的[3]。

1980年, Bewick及其合作者根据紫外-可见光区的调制光谱原理, 在一个特制的反射式薄层电解池中成功地实现了铂电极表面吸附H的化学调制红外光谱测量 (EMIRS)<sup>[4]</sup>。

红外光谱法用于表面吸附研究具有较高的灵敏度。因此, 前几年现场红外光谱电化学中发展起来的新装置、新方法多是基于提高对电极表面吸附的检测能力, 并且, 大量的研究几乎都与吸附现象有关<sup>[5]</sup>。虽然在常规光谱仪上难以现场研究电极表面的吸附, 但却发现它在电极表面膜体系、金属腐蚀、溶液反应等电化学过程中有很大的应用潜力。本文报道了我们的一些研究结果。

## 一、实验技术

在通用型FT-IR光谱仪上进行现场电化学测量, 其关键是设计一个合适的电解池。图1是参考一般文献并结合Nicolet 5DX FT-IR光谱仪及其Harrick型镜反射附件的特点所吹制

本文于1988年4月4日收到

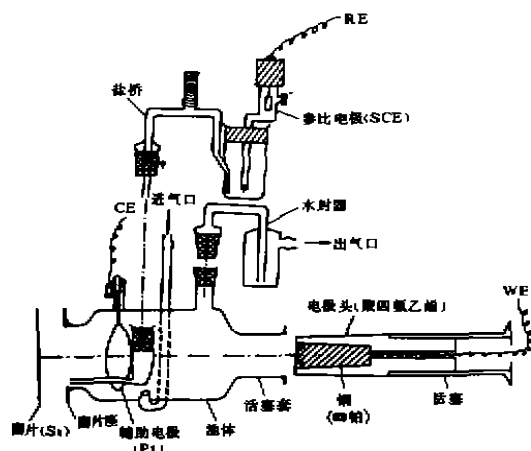


图1 红外光谱测量电解池

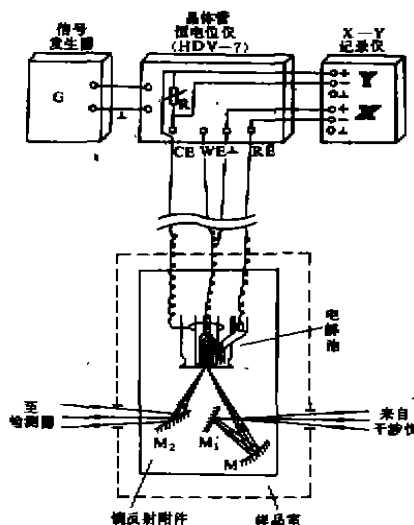


图2 光路与电路

的玻璃电解池。其中红外窗片使用了抗酸耐碱的单晶硅片Si(111)。电极头与磨口玻璃活塞之间的连接成插口结构以利于换取不同的电极材料。电解池光学系统采用一次调节，定位操作，这样可以简化实验过程，增强电解池的适用性。图2为现场测定时的电路连接与光路布置。在电解池中，电极表面与红外窗片之间的液层很薄，其值( $d$ )由下式估算(利用水或其他溶液的吸收)

$$d = A \sqrt{n^2 - \sin^2\theta} / 2nec$$

式中， $A$ 为吸光度， $n$ 为折射率， $e$ 为摩尔吸收系数， $c$ 为浓度， $\theta$ 为射角。一般 $d$ 值在1~5  $\mu\text{m}$ 可得较好的实验结果。

谱图表示可用吸收谱( $A$ )或反射率相对变化( $\Delta R/R$ )。前者有利于定量处理电化学过程，它以透射时的空气或空白电解液或无膜电极表面为参比。反射率相对变化实际是一种差谱，优点是能有效地消除环境因素(诸如大气干扰，窗片与电解液的吸收等)，只研究光谱随电位(电流、时间等)的变化，同时也便于直接与电位调制红外光谱(EMIRS)  $\Delta R/R$  进行比较，因EMIRS本身就是一种差谱<sup>[5]</sup>。当使用反射谱时有：

$$\begin{aligned} \frac{\Delta R}{R} &= \frac{R(E) - R(E_0)}{R(E_0)} = \frac{R(E)}{R(E_0)} - 1 \\ &= \frac{I_E/I_0}{I_{E_0}/I_0} - 1 = \frac{I_E}{I_{E_0}} - 1 \\ &= R(E/E_0) - 1 \end{aligned}$$

其中， $I_0$ 、 $I_E$ 、 $I_{E_0}$ 分别为入射光强和研究电位( $E$ )及参考电位( $E_0$ )下的反射光强， $R(E)$ 、 $R(E_0)$ 是相应电位下的反射率。于是，求 $E$ 在 $E_0$ 为背景时的透射率并减去100%(或坐标平移)即得 $\Delta R/R$ 。这一过程在FT-IR光谱仪上极易完成。

光谱测定可以恒电位、电位阶跃(时间分辨)、动电位扫描等方式进行。由于薄层电解池内溶液电阻较大，所以光谱测量只能用响应较慢( $\sim \text{mV/sec}$ )的电位扫描。为消除IR电

位降, 利用恒电位下的结果进行定量处理时应增加光谱扫描次数来提高精度, 但动态测量一般少于10次。

另外, 5DX FT-IR光谱仪是以单光束方式操作, 在定量测定及时间分辨测量中应采用较长时间的预热来保证光谱仪的稳定性, 否则, 光谱将会产生严重失真。

## 二、应用实例

### 1. 溶液中的电化学反应克式量电位 ( $E^{0'}$ ) 和电子转移数 ( $n$ ) 的测定<sup>[6-8]</sup>

$\text{SCN}^-$  离子的电氧化机理及产物确定曾有一些报道, 但结论不一<sup>[9]</sup>。现场 FT-IR 差谱 (见图 3) 否定了产生  $\text{CN}^-$  的水解机理, 光谱分析表明氧化产物可能为 2, 4, 6-三聚三嗪:

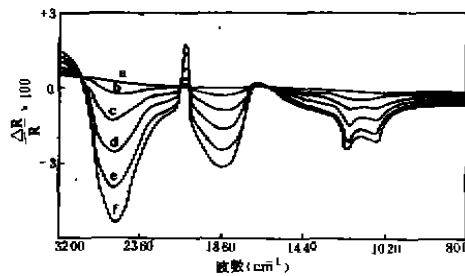


图 3 0.2 MKSCN(0.1M $\text{HClO}_4$ ) 体系中氧化时的现场 FT-IR 差谱  
电位: a:0.30, b:0.35, c:0.40, d:0.45, e:0.50, f:0.80V (SCE)  
参考电位: -0.20V

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  氧化还原体系是电化学研究中的一个典型例子。众多的紫外-可见薄层光谱电化学方法都是首先以  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  为实例来对方法本身进行讨论<sup>[10-13]</sup>。在红外电解池中, 电极表面液层很薄 ( $\sim 1\mu\text{m}$ ), 自然就构成了一个典型的薄层电解池, 图 4 是  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  氧化时的 FT-IR 吸收谱,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  还原时的光谱变化 (未画出) 有相似的逆过程。按薄层电解原理<sup>[5]</sup> 定量处理图 4, 结果发现 Nernst 作图具有很好的线性 (见图 5), 并从中得到了克式量电位 ( $E^{0'}$ ) 和电子转移数 ( $n$ ), 表 1 是多次重复实验的结果。

对红外薄层电解池效应及其应用的进一步研究将有助于薄层光谱电化学方法的发展<sup>[7]</sup>。

表 1

过 程	实 验 次 数	$E^{0'}/\text{mV vs. SCE}$	$n$	相关系数( $\gamma$ )
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 氧化	4	$232 \pm 2$	$0.99 \pm 0.03$	0.999
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 还原	5	$228 \pm 5$	$1.01 \pm 0.06$	0.999

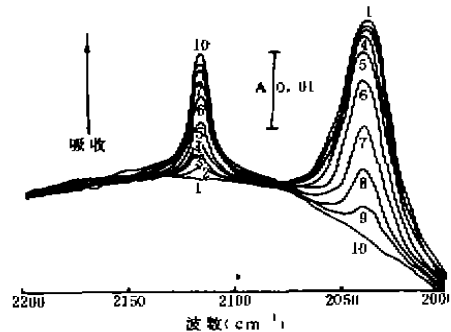


图4 在0.10MK<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>(0.20MK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)体系中氧化时的现场FT-IR吸收谱电位, 1:000, 2:160, 3:180, 4:200, 5:220, 6:240, 7:260, 8:280, 9:300, 10:400mV(SCE)

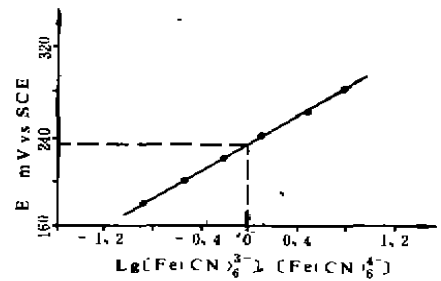


图5 Nernst作图, E~lg[O]/[R]

### 2. 化学修饰电极

利用现场红外光谱电化学方法可以得到丰富的光谱信息对修饰电极进行结构表征并进而分析其氧化还原机理。对一大类混合价态修饰电极膜 $M'^{+1}M'^{+2}Fe(CN)_6$  ( $M'$ 为碱金属,  $M'$ 为过渡金属)的电化学变色现象, 以前多用现场紫外-可见光谱法提供颜色变化的光谱特征, 但现场红外光谱法则更易阐述其成键结构。图6是新型电化学变色(黄、绿、兰三色)修饰薄膜六氰铁钒(VHF)氧化时的现场FT-IR差谱( $\Delta R/R$ ), 它清晰地反应了电化学反应过程中配合物中心金属(Fe)离子及外配位金属(V)离子价态变化对配体 $C\equiv N$ 和 $V=O$ 键伸缩振动频率的影响。谱图呈三个阶段的变化与三种颜色转变及循环伏安曲线上的两种氧化还原峰相对应, 吸收率( $A$ )或其导数( $dA/dE$ )—电位( $E$ )图可直接与伏安曲线比较。另外, 现场光谱变化还可推证VHF膜的结构及其颜色转变的可逆性<sup>[14]</sup>。

### 3. 金属表面氧化

以前使用现场红外光谱法研究的电化学体系多是发生在惰性金属(如Pt, Au等)表面上的电化学反应, 而活性金属(如Fe, Cu, Pb等)表面上的现场红外光谱电化学研究正开始引起人们的注意。图7是Cu在 $Fe(CN)_6^{4-}$ 溶液中进行电化学氧化时现场测得的FT-IR吸收谱。这个三维谱图清楚地表现了 $Fe(CN)_6^{4-}$ 离子在Cu表面上的反应及其随电位、时间的变化关系。对谱图的解析可以了解Cu表面的吸附, 表面膜的形成与结构转变, 以及薄层电解池作用的影响等<sup>[15]</sup>。

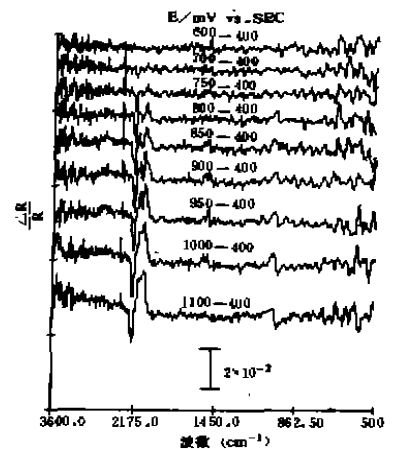


图6 电沉积在Pt基上的VHF修饰膜于4.8MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+0.5MK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中氧化时的现场FT-IR差谱  
沉积条件: 液液; 20mMNa<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+20mMK<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>+3.6MH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 电位扫描范围: +0.4~+1.2V(SCE), 扫速: 200mV/sec

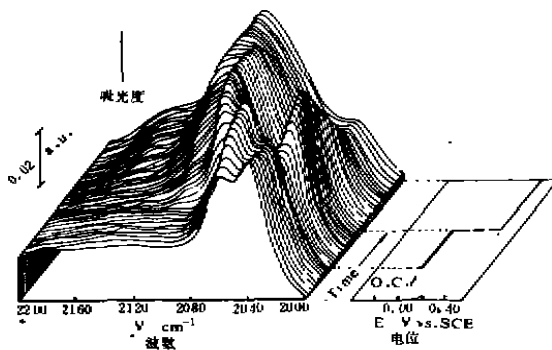


图7 Cu在 $0.1\text{MFe}(\text{CN})_6^{4-}$ 液液中阳极氧化时的FT-IR吸收谱及其随电位、时间的变化

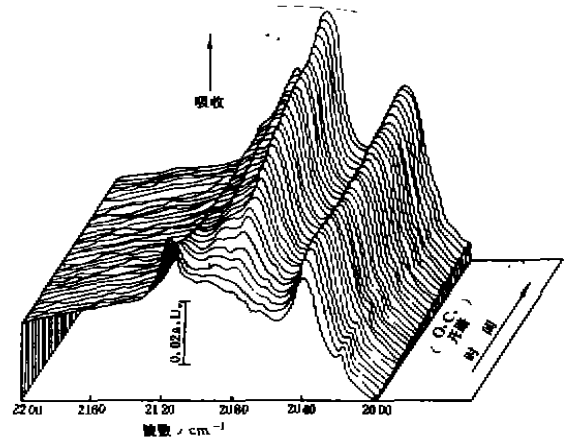


图8 Cu在 $0.1\text{MFe}(\text{CN})_6^{3-}$ 介质中腐蚀的现场FT-IR吸收谱及其随时间的变化

#### 4. 金属腐蚀

在金属腐蚀过程及缓蚀作用的研究中, 红外光谱在产物鉴定与机理分析方面比紫外—可见光谱(如椭圆法, 调制光谱等)具有更强的指纹特征。图8是金属Cu在含有 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 介质中腐蚀时的现场FT-IR吸收谱。从谱图变化可以分析产物组成, 计算腐蚀速率, 讨论腐蚀过程以及金属表面上 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 转变。

Dinnappa等人[16]发现Cu的腐蚀在一定条件下能被 $\text{SCN}^-$ 离子所减缓。现场FT-IR光谱实验结果表明 $\text{SCN}^-$ 的缓蚀作用可能与Cu表面生成 $\text{CuSCN}$ 有关。

#### 参 考 文 献

- [1] Mark, H.B. and Pons, S., An in situ Spectrophotometric Method for Observing the Infrared Spectra of Species at the Electrode Surface during Electrolysis, *Anal. Chem.*, 1966, 38: 119—121
- [2] Reed, A. H. and Yeager, E., Infrared Internal Reflexion Studies of the Germanium/Electrolyte Interface, *Electrochim. Acta*, 1970, 15: 1345—1354
- [3] Korzeniewski, C. and Pons, S., Infrared Spectroscopy of the Electrode Surface, *Prog. Analyst. spectrosc.*, 1987, 10: 1—56
- [4] Bewick, A., Kunimatsu, K. and Pons, S., Infrared spectroscopy of the Electrode-Electrolyte Interphase, *Electrochim. Acta*, 1980, 25: 465—468
- [5] Bewick, A., Kunimatsu, K., Pons, S. and Russell, J.W., Electrochemically Modulated Infrared Spectroscopy (EMIRS), Experimental Details, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 160: 47—61
- [6] Chen, C. G., Xie, S. F. and Huang, Z. Q., FT-IR Thin-layer Spec-

- troelectrochemical Study of the Oxidation of  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ , The Electrochemical Society Extended Abstracts, Honolulu, Hawaii, 1987, 87(2): 1476
- [7] 陈昌国, 谢上芬, 黄宗卿, 原位FT-IR光谱研究电化学反应及其应用, 傅里叶变换红外光谱技术及其应用研讨会论文集, 北京, 中国环境科学出版社, 1987, 214—217
- [8] 陈昌国, 黄宗卿, 现场FT-IR光谱电化学方法对 $\text{SCN}^-$ 氧化反应的研究, 第三届FF-IR光谱学术报告会论化汇编, 桂林, 1987, (11)
- [9] Itabashi, E., Identification of Electrooxidation Products of Thiocyanate Ion in Acidic solution by Thin-Layer Spectroelectrochemistry, *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 177: 311—315
- [10] DeAnglis, T.P. and Heineman, W.R., An Electrochemical Experiment Using an Optically Transparent Thin-Layer Electrode, *J. Chem. Educ.*, 1974, 53: 594—597
- [11] Porter, M.D. and Kuwana, T., Glassy Carbon and Graphite Electrode with a Hole for Long Path Length Thin-Layer Spectroelectrochemistry, *Anal. Chem.*, 1984, 56: 529—534
- [12] 宋士华, 程广金, 董绍俊, 光透薄层光谱电化学电解池, *分析化学*, 1987, 15: 461—464
- [13] 王丽琴, 曾子文, 胡荫华, 一种简易的光谱电化学电池, 1987年电分析化学学术会议论文集(下册), 广州, 1987, G22
- [14] 陈昌国, 黄宗卿, 六氰铁钒修饰电极的现场FT-IR光谱电化学研究, *重庆大学学报*, 1988, 11(8): 19—26
- [15] 陈昌国, 黄宗卿, 现场FT-IR光谱法研究铜电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 溶液中的表面反应, 全国第五届分子光谱学术报告会论文集, 海口, 北京大学出版社, 1988, 17—18
- [16] Dinnappa, Z., Rudreshi, H. B. and Mayanna, N., The Effect of Thiocyanate Ions on the Corrosion of Copper in perchloric Acid, *Surf Technol.*, 1980, 10: 363—369