

文章编号:1006-3471(2001)04-0427-06

热对银电极阳极膜光电流测定的影响

顾元,江志裕*

(复旦大学 化学系,上海 200433)

摘要: 利用光电流、光热信息和热电流方法研究了热对 Ag 在 1 mol/L NaOH 溶液中表面阳极膜光电流的影响。所用光源为 488 nm 和 532 nm 的激光。结果表明 Ag_2O 层具有半导体光电流特性,在 Ag、 Ag_2O 和 AgO 的转变过程中,光照下电极表面的温升不同。对照循环伏安曲线、光电流和热电流曲线,可以证明在电位朝负方向扫描过程中于 0.37 V 出现的阳极光电流峰和 0.1 V 出现的阴极光电流峰主要是由光照下温度升高引起的热电流所造成的。光电流和热电流随着光强度的增强而线性增强。

关键词: Ag 电极;光电流;热电流

中图分类号: O 646;O 649.4

文献标识码: A

有关银阳极膜的性质和电化学行为研究已有较多的报道^[1~8],研究中使用了各种现场波谱方法,诸如 Raman 光谱^[4],光热光谱^[5],EXAFS^[6],EQCM^[7],以及非现场的 XPS 分析^[8]方法等。光电流方法也用于研究银阳极膜的半导体性质^[9,10],我们曾采用测量光电流的方法研究银电极在 1 mol/L NaOH 溶液中阳极膜的性质,结果表明 Ag 表面生成的 Ag_2O 膜具有 n 型半导体性质,其价带电子间接跃迁和直接跃迁的禁带宽度分别为 0.98 eV 和 1.05 eV,平带电位为 0.23 V (vs. Hg/HgO 电极)^[10]。在与循环伏安曲线同时测得的光电流循环伏安图上,光电流呈现 4 个峰,其中的 2 个峰较小。已经知道,在镍电极体系光照下电极表面温度的升高可促进反应电流的增加。这种热电流会影响光电流的正确测定^[11]。本文将利用光热信息和光电流、热电流的测试对银电极的阳极膜作进一步研究。

1 实验方法

实验所用电解池类似文献^[11]所述。研究电极为厚 0.15 mm,直径 18 mm 的银箔,辅助电极为铂丝,参比电极用 1 mol/L NaOH 的 Hg/HgO 电极,所有电极电位均相对于该电极而言。光电流研究方法如同文献^[10]。在进行光热信息测定时,采用聚偏氟乙烯(PVDF)热释电膜组成的测温传感探头,置于研究电极背面,其热电信息反映了光照下电极的温度变化。热电流的测定是以光照在研究电极背面时测定的。由于电极足够厚,光并不能透过电极。所用试剂均为分析纯,并用二次蒸馏水配制成溶液。

收稿日期:2001-01-09, 修订日期:2001-04-13

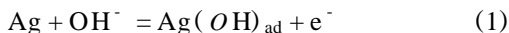
* 通讯联系人

使用的光源设备分别为:Nd-YAG激光器,波长 488 nm,功率 400 mW,光斑大小 0.78 cm^2 ; HeNe 气体激光器波长 632.8 nm,功率 40 mW,光斑大小 0.78 cm^2 ;半导体激光器(上海冠威光电仪器有限公司生产,型号 DPGL-3010F),波长 532 nm,功率 20 mW,光斑大小 0.03 cm^2 ,光电流、热电流及光热信息的幅值由 PAR5210 型锁相放大器测定.所用斩波器为 PAR197 型,斩波频率为 11 Hz.电化学测试系统由 ZF-3 型恒电位仪,ZF-4 型信号发生器,3086 型和 RA-452 型 X-Y 记录仪组成.

2 结果和讨论

2.1 银电极的电化学和光电化学行为

在 1 mol/L NaOH 溶液中,Ag 电极在 488 nm 波长的激光照射下,其电化学和光电化学行为见图 1.图中 a,为循环伏安曲线,电位扫描速度为 5 mV/s ;b,和 c,为同时测到的光热信息 V_{th} 曲线和光电流 I_{ph} 曲线;d,为热电流 I_{th} 的变化.从循环伏安曲线中可以看出,在阳极电位扫描过程中,一价银氧化物的形成分 3 个阶段(A_1 , A_2 , A_3).当电位正向扫到 0.22 V 左右时, A_1 峰出现,对应于金属表面被吸附的 OH 所覆盖,反应为:



此时光电流和热电流尚未产生,而光热信息已经开始增大,说明银电极表面有新物相出现,形态发生了变化,从而对光的吸收增加. A_2 峰表征单分子 Ag_2O 层的产生.此时开始出现光电流,但幅度不大.而光热信息继续增大,但未观察到热电流. A_3 峰对应于电极表面多层 Ag_2O 的形成.此时电极变黑,由于 Ag_2O 的半导体性质和很强的吸收光的能力,故随着银电极表面的 Ag_2O 膜的不断增厚,其光电流急剧增大,光热信息继续增大.在此过程中热电流仍未产生.

电极电位扫描到 0.65 V 左右,电极上的 Ag_2O 开始进一步氧化形成 AgO ,出现 B 峰,



由于 AgO 并不具半导体性质,致使光电流达到 P_1 峰后开始衰减.在 AgO 生成区间,出现

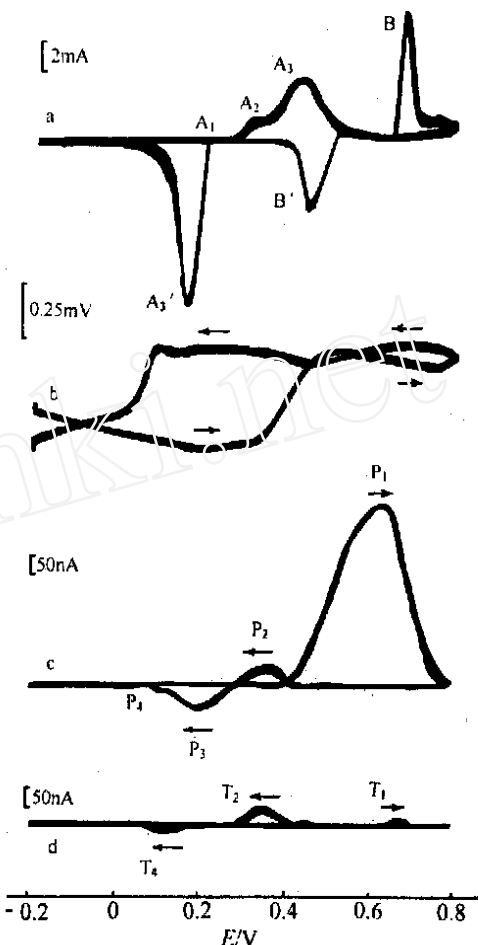


图 1 银电极在 1 mol/L NaOH 溶液中被 488 nm 波长激光照射时的电化学和光电化学行为

Fig. 1 The electrochemical behavior of Ag electrode in the range of $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$. Scan rate 5 mV/s , chopping frequency 11 Hz , wave length 488 nm . a) CV curve, b) photothermal signal. V_{th} , c) photocurrent I_{ph} , d) thermal current I_{th}

了热电流,并形成与B峰相对应的热电流峰.这是由于温度一升高,促进了式(2)反应的进行.但该热电流很小,对光电流的影响并不明显.又因为由于在此波长下 Ag_2O 和 AgO 的光热性能相似,于是光热信息的变化也较小.

当循环伏安逆向扫描时,于 0.41 V 出现了 AgO 还原为 Ag_2O 的阴极电流峰 B'. 而在阳极膜中的 AgO 大部分还原为 Ag_2O 时出现了阳极光电流,并于 0.37 V 左右呈现了较弱的 P_2 峰.这个光电流峰与正向电位扫描时的 P_1 峰的性质不同,因为此时同步出现了强度相似的热电流峰 T_2 . 从前面的讨论可知,阳极膜中的 AgO 对 Ag_2O 的光电流有很强的抑制作用.当膜中的 AgO 绝大部分还原成 Ag_2O 时,电位已移至 0.42 V 左右,此时的光电流很弱. P_2 峰的主要成分是热电流.一种可能的解释是该热电流与阳极膜的结构变化有关. Hepel 曾经提出对碱溶液中 Ag 的阳极膜,当 AgO 已被还原为 Ag_2O 并开始进一步转变成 Ag 时,存在着大的结晶过电位^[12]. 我们采用交流电化学热方法研究过 Ag 的阳极膜,也发现在该电化学反应转变区间有异常的电化学反应热产生,并归因于结晶过电位热效应^[13]. 在这区间,由于膜中物质结构的改变有可能使渗入膜中的电解液与基底金属 Ag 接触,产生微弱的阳极电流.光照时电极表面的温度的升高可减小结晶过电位,促进膜的结构变化,并增加基底 Ag 的阳极反应.于是产生了热电流峰 T_2 .

在电极电位进一步向负向扫描过程中,出现 Ag_2O 还原为 Ag 的阴极电流峰 A_3 . 同时也测到阴极光电流峰 P_3 , 但无对应的热电流峰.说明该光电流峰是由 Ag_2O 的半导体性质决定的.该光电流峰位于 0.21 V. 比 Ag_2O 的平带电位更负,所以 P_3 峰是阴极光电流峰.在阳极膜中的 Ag_2O 接近全部被还原的电位区间,约在 0.10 V, 光电流曲线上出现了 P_4 峰,同时热电流曲线出现 T_4 峰,热信息上也出现了一小升温峰.这是因为金属

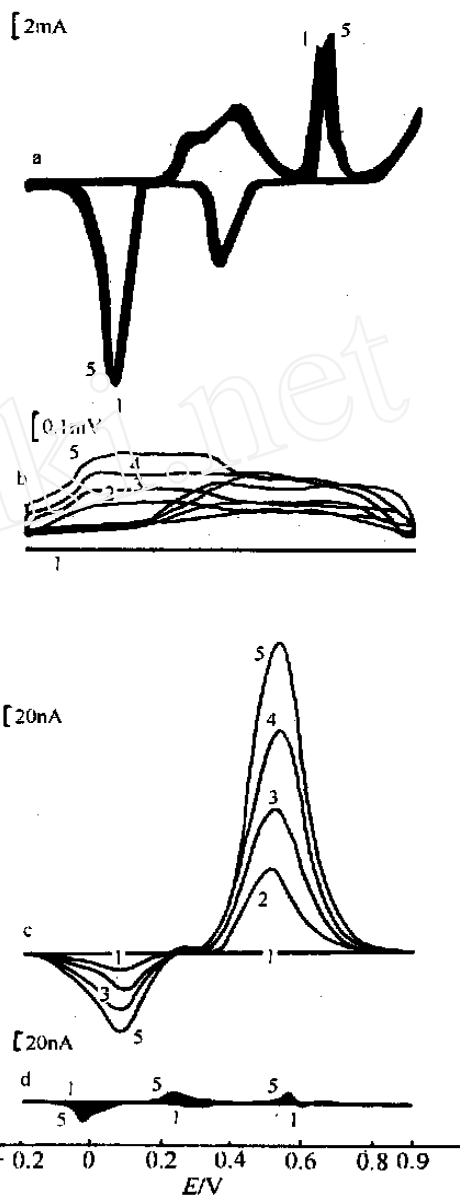


图2 采用不同的入射光强,银电极在 1 mol/L NaOH 溶液中电化学和光电化学行为, $\lambda = 532 \text{ nm}$

Fig. 2 The electrochemical behavior of Ag electrode under the irradiation of light with different light intensity, 1) - 0 mW, 2) - 5 mW, 3) - 10 mW, 4) - 15 mW, 5) - 20 mW, $\lambda = 532 \text{ nm}$

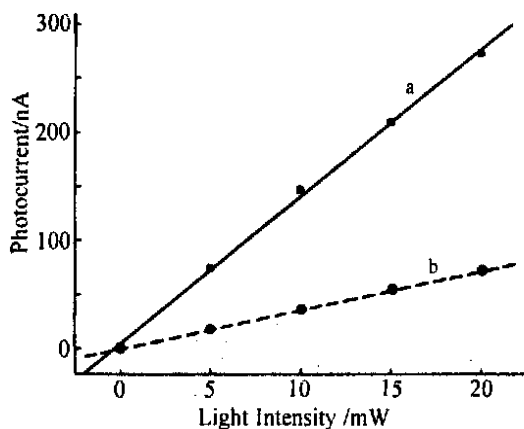


图 3 图 2 中光电流随入射光强度的变化, a- P_1 , b- P_3 峰

Fig. 3 The variations of photocurrent with the light intensity, a-peak P_1 , b-peak P_3 , data from Fig2

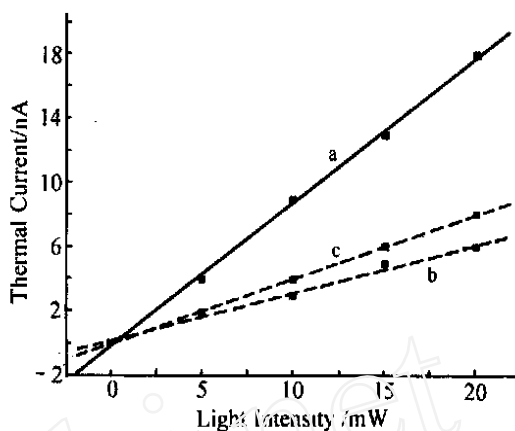


图 4 图 2 中热电流随入射光强度的变化, a- T_1 峰, b- T_2 峰, c- T_4 峰.

Fig. 4 The variations of thermal current with the light intensity, a- peak T_1 , b- peak T_2 , c- peak T_4 , data from Fig2

Ag 的电导率远高于 Ag_2O , 在此电位区间膜导电性能的增加可促进电极反应. 另一方面由于表面粗糙度的变化引起光的吸收增强, 使表面温度略有上升, 促进了电极反应. 光电流和热电流峰均很小, 在循环伏安曲线 a 上并不明显.

改变入射光波长为 532 nm 和 632.8 nm 时可得到相似的结果, 这是因为 3 种不同波长的光的光子能量均高于 Ag_2O 的禁带宽度.

2.2 入射光强度的影响

图 2 是使用波长为 532 nm 激光时, 采用不同入射光强度, 银电极在 1 mol/L NaOH 溶液中的电化学和光电化学行为. 入射光的强度分别为 5 mW, 10 mW, 15 mW 和 20 mW. 图 2a 示出了循环伏安曲线随光照强度的变化. 正向电位扫描时, 光照的增强使 B 峰略有增强并向正向移动, 而逆向扫描时的 A 峰则向负向移动. 光强越大移动愈甚. 这是光照下电极表面的温升造成的. 类似的现象也在 1 mol/L KOH 溶液中 Ag 电极于不同温度下的循环伏安特性研究中观察到^[14]. 光热信息随着光强度的增加而增加 (见图 2b). 光电流随着光强度的变化如图 2c 所示. 各个电流峰均随光强的增加而增强, P_1 峰的峰位向正方向略有位移. 图 3 为阳极光电流峰 P_1 强度和阴极光电流峰 P_3 强度随光强的变化. 它们是直线关系. 这是因为根据 Gartner-Butler 理论, 光电流正比于光的强度. 曲线 d 反映了热电流随光强度的变化. 阳极热电流峰 T_1 、 T_2 和阴极热电流峰 T_4 的强度也随光强作线性增强 (见图 4).

3 结论

利用循环伏安曲线, 光电流, 光热信息和热电流的方法研究了 Ag 在 1 mol/L NaOH 溶液中的电化学和光电化学行为. 结果表明光照下电极表面温度的上升对光电流, 热电流, 光热信息和循环伏安曲线有明显的影 响, 其中光电流 P_2 和 P_4 峰主要是由吸收光后电极表面温度升

高促进电极反应造成的.

Thermal Effects on the Measurement of Photocurrent at Anodic Films on Silver Electrode

GU Yuan, JIANG Zhi-yu

(Dept. of Chem., Fudan Univ., Shanghai, 200433, China)

Abstract : The influence of heat on the photocurrent of Ag electrode in alkaline solution was investigated by measuring photocurrent, photothermal signal and thermal current under the irradiation of laser beams with the wavelengths of 488 nm and 532 nm. It was found the photocurrent at the Ag_2O film was influenced by the temperature change at the electrode surface under the irradiation of light. During the electrochemical transfer between Ag, Ag_2O and AgO in the anodic film, the surface temperature changed obviously due to the different absorptance of the surface substances. It was suggested by comparing the voltammograms, photocurrent curves and thermal current curves that the anodic photocurrent peak at 0.37 V and the cathodic photocurrent peak at 0.10 V on the photocurrent cycle curves can be attributed to the temperature rise under the irradiation of light. the photocurrent and the thermal current increased proportionately with the increase of light intensity.

Key words : Ag electrode, Photocurrent, Thermal current

References :

- [1] Salvarzza R C, Gomez B G, Arvia J. Kinetics and mechanism of the silver(I) oxide to silver() oxide layer electrooxidation reaction[J]. *Electrochimica Acta*, 1988, 33:1 753~1 759.
- [2] Dirkse T P. A potentiodynamic study of the electrolytic formation of AgO [J]. *Electrochimica Acta*, 1989, 34:647~650.
- [3] Popkirov G S, Burmeister M, Schindler R N. Electrode potential redistribution during silver oxidation and reduction in alkaline solution[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 380:249~254.
- [4] Savinova E R, Krafé P, Pettinger B, Doblhofer K. In situ Raman spectroscopy studies of the interface between silver(III) electrodes and alkaline NaF electrolytes[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 430:47~56.
- [5] Jiang Zhiyu, Xiang Yang, Wang Jiangtao, Wu Jinagen, Shi Bingwen, Shen Shoupen. The investigation on the behavior of silver electrode by using in situ photothermal spectroscopy method[J]. *Acta Chimica Sinica*(in Chinese), 1992, 50:372~377.
- [6] Hecht D, Frahm R, Strehlow H H. Quick-scanning EXAFS in the reflection mode as a probe for structural

- information of electrode surfaces with time resolution: an in situ study of anodic silver oxide formation[J]. J. Phys. Chem., 1996, 100: 10 831 ~ 10 833.
- [7] Chen Shengli, Wu Bingliang, Cha Chuansin. Application of time-resolved EQCM to the study of the mechanism of silver(I) oxide formation on a polycrystalline silver electrode in alkaline solution[J]. J. Electroanal. Chem., 1996, 416: 53 ~ 59.
- [8] Savinova E R, Zemlyanov D, Pettinger B, Scheybal A, Schlögl R, Doblhofer K. On the mechanism of Ag(III) sub-monolayer oxidation: a combined electrochemical, in situ SERS and ex situ XPS study[J]. Electrochimica Acta, 2000, 46: 175 ~ 183.
- [9] Perkins R S, Tilak B V, Conway B E, Kozłowska H A. Impedance and formation characteristics of electrolytically generated silver oxides - II. Photo-effects[J]. Electrochimica Acta, 1972, 17: 1 471 ~ 1 489.
- [10] Jiang Zhiyu, Huang Siyu, Qian Bin. Semiconductor properties of Ag₂O film formed on the silver electrode in 1M NaOH solution[J]. Electrochimica Acta, 1994, 39: 2 465 ~ 2 470.
- [11] Chen Hang, Jiang Zhiyu. The influence of heat on the measurement of photocurrent at the anodic film of nickel electrode[J]. Electrochemistry (in Chinese), 1999, 5: 125 ~ 129.
- [12] Hepel M, Tomkiewicz M. Impedance relaxation spectrum analysis of oxidized silver electrodes[J]. J. Electrochem. Soc., 1985, 132: 32 ~ 38.
- [13] Zhuang Jihua, Dong Liangjun, Zhang Weijia, Jiang Zhiyu. Study on Ag electrode by AC electrochemical thermal method[J]. J. Fudan Uni. (in Chinese), 1999, 38: 111 ~ 115.
- [14] Pound B G, MacDonald D D, Tomlinson J W. The electrochemistry of silver in KOH at elevated temperatures - II, Cyclic voltammetry and galvanostatic charging studies[J]. Electrochimica Acta, 1980, 25: 563 ~ 573.