

中国电化学研究工作系列介绍

不断创新的电化学研究方法^①

(厦门大学电化学研究工作简介之二)

林仲华 罗瑾 田中群 孙世刚 林昌健
毛秉伟 杨勇 林华水 执笔

(固体表面物理化学国家重点实验室,厦门大学化学系,厦门 361005)

1 历史的回顾

与自然科学的其它分支学科一样,电化学科学的建立和纵深发展过程,穿插着实验技术(研究方法和仪器)的阶段性和贡献.本世纪四十年代中期,电极过程和电极过程动力学形成学科,可以说是苏联A. N. Frumkin 学派开辟了实验技术上新局面后产生的成果.五十年代动力学正趋于成熟,这一时期也是电化学传统研究方法(电化学稳态和暂态方法)蓬勃发展时期,P. Delahay, H. Gerischer 和 A. N. Frumkin 为此作出了系统性、开拓性的工作.七十年代以来,电化学发展到从分子、原子水平来阐明电化学界面结构、界面动态学和动力学的新阶段,电化学正超越原有电极过程动力学的范畴,电化学科学正在孕育之中,推动者之一正是各种电化学现场(in situ)谱学技术和高空间分辨显微技术的迅速建立、发展,南安普顿大学电化研究组、E. Yeager 和 A. J. Bard 等在这一方面作出了许多出色的工作.当然研究方法和仪器只是武器,只有充分利用这一武器去广泛探索自然界存在的多种多样的电化学体系,我们才能进一步打开电化学世界的大门,深化电化学理论,从而开拓电化学新技术.

厦门大学电化研究组,对发展传统电化学研究方法做出了有特色的贡献.六十年代,发展了电极交流阻抗的理论分析方法,提出选相调辉测定电极瞬间交流阻抗技术;七十年代,制备了集主要的电化学稳态方法和暂态方法于一体的电化学综合测试仪,提出控制电位脉冲电流法,制备了应用于电镀行业的电镀参数综合测试仪等;八十年代和九十年代,发展了电化学现场谱学技术和电化学现场扫描探针显微技术.本文将着重介绍近期来我们研究组在电化学研究方法和仪器试制方面的工作.

2 研究结果简介

2.1 电化学现场谱学技术

^① 本文1995-06-01收到

1) 电化学现场紫外可见光区光谱测量技术^[1~9]

电化学现场紫外可见反射光谱法的主要发展方向之一是朝时间分辨和空间分辨测量发展,之二是与相关的谱学电化学技术及其它电化学技术联用.我们主要开展了以下三方面的研究工作:

a. 建立了电化学调制紫外可见反射光谱、光电流谱和光电容谱联用测量系统^[1~2]. 电化学调制紫外可见反射光谱法、光电流谱法和电化学光电容谱法均是紫外可见光区的现场光谱电化学方法,具有各自独特的优点. 电化学调制紫外可见反射光谱法常用来研究金属和半导体电极界面的电化学及电极本身的电子结构;光电流谱法常用来研究半导体电极或半导体膜电极光吸收后产生的非定域态载流子的行为及电极或膜的电子结构等;电化学光电容谱法是检测半导体电极深能级和表面态的新方法. 由于这些光谱方法的光谱范围在常用的场合中基本上相同,因此我们将这些光谱方法在同一测量系统上实现,测量系统由微机控制,并实现它们的同时测量,使测量的结果可以有机地结合起来进行综合分析,能更有效地研究电极界面现象. 该测量系统已应用到金属、半导体、半导电氧化膜电极/溶液界面行为和生物分子电化学行为的研究. n-GaAs 电极/溶液界面的的研究结果定量说明了高密度表面态使得电极表面发生费米能级钉着^[3]. 反射光谱与光电流谱结果有机地结合起来可更深入地了解半导体的表面能带结构和电学性质,如半导体电极的平带电位、界面电压分布等^[4]. 阳极氧化膜 WO₃ 电显色效应的研究表明,生色机理是等离子体振荡^[5]. 研究了细胞色素c 电子传递过程^[6]、吸附分子与基底电极强相互作用^[7].

b. 发展电化学调制时间分辨紫外可见光谱技术,并建立了测量系统^[8]. 我们利用 OMA 作为光谱检测器,建立了时间分辨为 μs ~ ms 级的电化学调制时间分辨紫外可见光谱测量技术. 测量系统由以下几部分构成.(1) 光信号检测部分.(2) 光学系统.(3) 电化学控制部分.(4) 信号同步控制系统.(5) 以微机为核心的控制系统. 本系统的光谱分辨率约 0.5 nm/每通道,时间分辨达 3 μs . 尚未见到时间分辨达到这一水平的报道.

c. 发展用于研究固/液界面表面态的电化学现场联用技术^[9]. 表面态是位于固体表面或界面上的局域电子态,它直接影响固/液界面的微观结构和界面动力学. 我们建立用于测量和研究固/液界面表面态的各种电化学现场亚带光和电反射联用测量技术. 通过亚带光电流谱、亚带光电容谱、电反射谱、以及它们的暂态响应的测量,以获得表面态的定量信息.

2) 拉曼光谱技术^[10~24]

表面增强拉曼光谱(SERS)技术是进行现场研究电化学固/液界面的重要的谱学技术之一,由于它具有检测表面物种的极高灵敏度,已被较广泛地应用于研究各类电化学体系. 我们分别针对 SERS 技术优缺点,开展了以下四方面的研究:

a. 建立电位平均表面增强拉曼光谱(PASERS)技术, PASERS 方法在记录 SERS 谱时不是固定电极电位而是进行两个电极电位下的快速调制(变换). 它与谱学电化学中其他电位调制方法的主要不同在于, PASERS 谱是两电位下谱图的叠加,而后者则是两个电位下的差谱. 通过施加不同的调制电位和改变调制频率,并对获得的不同 PASERS 谱进行解谱分析后,可获得一些常规 SERS 方法难以获得的信息^[10]. 例如通过 PASERS 方法选择在强吸附电位和 SERS 活性位不稳定的弱吸附电位进行调制,解谱后可获得吸附物种在其弱吸附电位区间的 SERS 谱信

息,从而有可能正确地研究SERS谱峰强度和整个吸附电位区间与表面物种浓度的关系^[11].将不同频率下获得的PASERS谱与通过数据处理的模拟PASERS谱图进行比较,可以判定一些表面(吸附)过程随电位变化的难易程度,研究表面物种在电极表面取向或结构变化的速度和细节^[12].PASERS通过改变调制频率和差谱解析还可得到具有某种含义的两个电位下变化的“时间分辨谱”,并且由于PASERS测量可采用常规的单道谱仪,因此具有可在低频区域($5\sim 100\text{ cm}^{-1}$)测量“时间分辨谱”的特点.

b. 自行研制激光拉曼光谱仪的聚光会集系统,提高仪器检测灵敏度近八倍^[13].利用此开展电化学现场时间分辨拉曼光谱研究^[14~15].并且通过采用分区间录谱方法,获得了时间分辨值为5 ms的拉曼谱图,该时间分辨值目前尚未见文献报道,可以研究一般谱学电化学方法难以检测的中间物种,努力从分子水平上研究电化学界面动力学.

c. 在对多个体系的较系统研究的基础上,总结提出可利用SERS的极高表面检测灵敏度,在常规的电化学方法和一般谱学方法难以研究的强烈析氢电位区间研究和鉴别表面物种.例如研究具有 10^6 增强效应的体系时,相当于表(界)面的 10^6 分子层的信号完全不受氢气析出的干扰,测量时需采用薄层电解池便可以避免表(界)面产生较大的气泡而干扰入射激光或采集散射光,从而获得可提供一些重要信息的质量较高的谱图^[19~22].

d. 首次运用光纤技术建立拉曼光谱和STM联用系统^[18~19].通过研制特殊的STM探头和可环绕于STM针尖的多束拉曼光纤探头,通过微调机械机构进行二者的逼近和正确地耦合,基本上避免了两仪器之间的机械干扰.由于采用配置有光学多通道检测器的拉曼光谱仪,可在瞬间(零点几秒至几秒)摄取样品的拉曼谱,使得STM和拉曼光谱测试可以基本同时进行,并大大地避免了由于激光引入造成的STM测试中的热不稳定性问题,成功地同时获得电极微观形貌和吸附物种的表面增强拉曼光谱信息,从而可较好地发挥二种表面科学技术的各自特长.对该联用系统加以改进后还可用于STM与激光联合诱导纳米加工等具有重要应用前景的研究^[23~24].

3) 红外反射光谱技术^[25~35]

我们建立的高灵敏度电化学现场傅里叶变换红外反射光谱包括:1. 红外光路反射附件;2. 现场红外电解池;3. 电化学现场红外光谱方法软件包等.我们建立的的电化学现场红外反射光谱具有灵敏度高(可检测电极表面十分之一单层吸附分子),调整简单(可根据需要方便地改变红外光入射角),抗干扰性好,操作方便等优点.应用于电化学催化反应机理、固/液界面的吸附和脱附过程、电化学共吸附过程等的研究.首次在分子水平上阐明反应分子与电极表面相互作用时的分子结构效应,并检测到碱性介质中乙二醇在铂电极表面形成的乙炔酮中间体,等等.

我们利用FTIR仪的快速扫描功能(RSC)建立时间分辨现场红外光谱,并应用于不可逆电化学过程的研究,时间分辨率可达55 ms.首次在分子水平上研究了异丙醇在铂单晶电极上氧化反应的动力学,得到反应中间体和产物生成速率随铂单晶电极晶面结构和电极电位的变化规律.

为了研究吸附物与电极表面的相互作用规律、获得目前常规红外方法无法得到的信息,我们还发展了分子探针红外光谱方法.即利用 CO 、 HCOOH 、 CN^- 、 SCN^- 等小分子或离子本身可给出较强的红外信号,又对所处的环境十分敏感的特点,通过它们在电极表面的吸附或与其他物

质(如金属或非金属原子)共吸附时红外光谱信号的变化来探测电极表面的变化,或共吸附物质的成键情况(在一般情况下,这些物质吸附时成键的振动吸收在远红外区间,极难检测)。例如,用CO作为红外探针,当与S原子在Pt电极表面共吸附时CO振动频率升高,而与Bi共吸附时振动频率降低。结合量子化学计算,揭示了S和Bi吸附时不同的成键情况和表面电子结构的不同变化。

要在分子或原子的层次深入认识固/液界面结构表面电化学反应,使用表面原子排列结构明确的金属单晶电极是必要的基本条件之一。几年来我们系统研究了铂单晶电极的电化学催化性能,提出了具有较高活性表面位的结构模型,并用于指导在原子排列结构层次上设计和研制高性能电催化剂取得初步成功。我们在国内创新性地建立了金属单晶电极(样品)制备技术及有关设备,包括拉制金属单晶、定向(劳埃背反射法)、切割、研磨和表面处理等步骤。研制的单晶电极在定向精度($15'$)和研磨精度($0.05\ \mu$)上均优于国外商品化产品的指标(1° , $1.0\ \mu$)。

2.2 电化学现场扫描探针显微技术

1) 扫描参比电极显微技术^[36~45]

电极/溶液界面的电化学不均一性对于电极电化学行为的影响是至关重要的,有时可起到决定性的作用。譬如局部腐蚀的发生、发展过程就有明显的位置效应。传统电化学技术一般只能检测整个电极系统的电位、电流或阻抗等参数的平均值,难以获得电极表面不均一性的二维分布图象。电极/溶液界面的电化学不均性可利用扫描微电极进行测量。我们在国内首先开展了电化学扫描微探针技术中的一种类型—扫描参比电极显微技术的研究^[36~38],研制了一系列微区电位分布测量系统。

电极/溶液界面电场分布信号微弱,变化复杂,微电极内阻大,干扰严重。要精确测量界面电位分布信号,必须提高微区信号的检测灵敏度和微区分辨。一般要求扫描微探针尖端口径低达微米级,并具有良好的电化学性能和较低的内阻。自动扫描机械装置应具有相当高的精度和稳定性,以保证空间分辨率达到微米级。还应具有高阻抗、高灵敏度和高抗干扰的测量电路及数据采集系统,实验的控制和数据图象的处理应由计算机联机技术实现。我们研制的微区电位分布测量系统较好地解决了微电极探针形状、尺寸与内阻的关系,机械自动扫描与微弱信号测量的配合,数据的采集及处理的技术问题。测量系统具有较高的检测灵敏度和微区分辨度,功能强,适用性好。并在国际上最早推出商品化仪器。

扫描微探针技术可在现场快速检测金属电极在水溶液中,表面微区电化学行为的差异,指示电化学活性点的二维位置和活性大小,跟踪活性点的变化过程及影响因素。我们的扫描微探针技术已成功地用于研究多种形式的局部腐蚀行为,如点蚀的发生、发展过程,缝隙腐蚀的消长行为,应力腐蚀开裂的前驱电位效应,焊缝腐蚀行为的研究和材料耐蚀性的评估,以及缓蚀机理的研究等^[39~43],深化了对金属局部腐蚀的发生、发展的机理的认识。

不同的扫描微探针可提供不同形式的研究信息,用于表征电极/溶液界面的不均一性,我们除了研制扫描微参比电极,用于测量电极表面/溶液界面分布图象外,还发展了多种复合型扫描微探针,用于测量电极/溶液界面的电流密度分布,电极/溶液界面离子浓度分布等图象。对于某些研究体系,如有机膜层下的局部腐蚀破坏,Al/SiC复合材料选择性腐蚀等,因其界面电场高度集中在局部位置,用单一扫描微探针难以检测到这样高定域化的界面电场分布,由此

发展了扫描复合双微探针,即使两只微参比电极针尖前后复合放置,相距 ~ 0.4 mm,垂直于研究电极表面扫描,通过测量流过微参考电极尖端的电流形成的压降,而获得界面的电流密度分布。该技术比单个扫描微参考电极测量电位分布,可获得具有更高微区分辨度的界面电场分布图象,以扩大扫描微探针技术的研究范围^[41]。电极表面的不均一性可导致金属/溶液界面吸附或团簇物种浓度的差异,对电极行为有重要的影响。利用扫描微离子敏感探针可在电化学原位测量有关离子在金属/溶液界面分布的图象。我们发展了复合型离子选择性扫描微探针,首次在原位测得金属/溶液界面 Cl^- 浓度分布图象^[44,45]。

2) 电化学扫描隧道显微技术^[46~51]

由于电化学研究通常在电解质溶液中进行,并在一定的外电场(电位)下观察体系的电化学反应过程,这种研究环境和方法对普通STM测量产生最重要的影响是电化学反应电流(法拉第电流)的干扰,即由于探针和样品在电解质溶液中构成一二电极电化学体系,在其上所加的隧道偏压同时也相当于给该二电极施加了电极电位,并导致发生不可控电化学反应,使探针一样品间流过附加的 μA 量级的法拉第电流,从而引起对 nA 量级的隧道电流的严重干扰并破坏探针几何结构和稳定性,这种情形下仪器的反馈控制几乎是不可能的^[46]。因此,能有效抑制法拉第电流的STM探针侧面的绝缘保护是实现ECSTM测量的首要问题。绝缘保护的目的在于使探针的金属外表面成为绝缘体而仅露出尽可能小的探针金属尖端,这样既可用于产生隧道电流又极大地抑制了流过探针的法拉第电流。由于普通STM的探针一样品二电极结构,则在实验中仍需十分小心地选择探针一样品间的偏压,以避免在探针上发生严重的电化学反应,如电沉积或腐蚀、大量气体析出等,破坏探针尖端结构或造成对测量的不稳定性。这不仅限制了电化学体系研究的系统性,而且由于测量很可能并不在最合适产生隧道电流的偏压下进行,探测灵敏度也将大大受到影响。因此,将普通STM发展为探针一样品一参比一辅助四电极体系,是STM发展为适合于现场电化学研究的ECSTM的必经之路。此外,如何尽从电子线路角度尽可能地提高STM测量的信噪比,有助于获得更好的ECSTM结果。我们针对上述问题对自制的ECSTM仪作了全面的考虑并采取了以下三方面的措施:

a. STM针尖的侧面绝缘保护^[47,48]

分别利用汞接触电泳法和环氧-石蜡二步法对STM针尖进行侧面保护。电泳法中,STM针尖尖端插入于一覆盖有电泳液的毛细管汞珠内,除了利用该汞珠作为电极引线之外,还可根据其较大的热胀冷缩系数,控制其按一定速率下降,使STM针尖尖端不断有新鲜表面被暴露于电泳液中的涂上电泳层,当尖端完全脱离汞珠时,电泳过程被切断,从而保证STM侧面的保护而裸露非常小的尖端。环氧-石蜡二步法过程为先对STM针尖用环氧进行保护,由于环氧的收缩作用,固化后STM针尖尖端一般仍有相当程度是裸露的,此时进一步用熔隔石蜡对裸露尖端进一步包封,此过程可反复多次进行,以达到满意的包封效果。化ECSTM针尖经电泳法或环氧-石蜡二步法保护后具有很小的法拉第电流(< 0.1 nA),可实现高分辨ECSTM测量。

b. 特殊双恒电位仪的研制

该特殊的双恒电位仪可实现探针一样品间的隧道偏压及样品相对参比电极电位的独立调控,使操作方便同时又保证ECSTM测量的电化学条件和测量的系统性。

c. 交流调制法进一步提高 ECSTM 测量的信噪比^[49]

这一方法的目的在于进一步扣除流过针尖的法拉第电流。针尖在作 X-Y 扫描的每一点, 计算机控制其与样品表面的相对距离 STM 工作模式, 并通过特殊的电子线路分别记录针尖进入隧道区时的总电流(隧道电流加法拉第电流)和针尖退出隧道区时的法拉第电流, 然后进行差减, 以消除法拉第电流的干扰, 从而提高测量信噪比, 同时也降低了对 STM 绝缘保护程度的苛刻性。利用上述 ECSTM 仪器开展电化学问题的研究^[50], 并由此引出纳米技术的新课题: 用于三维纳米加工的腐蚀约束层技术(CELT)^[51]。

3) 激光扫描光电化学显微技术^[52~57]

八十年代逐步发展起来的激光扫描光电化学显微方法, 它通过聚焦激光束在电极表面的扫描, 现场测量电极表面光电流/光电压随空间位置变化的函数关系, 从而得到电极表面电子能级的局部分布与相对变化等性质。从电子结构的水平研究电极表面的微观结构变化。我们在国内首先建立了一套具有国际水平的激光扫描光电化学显微装置, 其光源可选择采用 Ar⁺ 及 He-Ne 激光器光源, 整套装置采用微机自动控制信号采集与处理。在测量区域的选择上, 不仅可以任意选择某一二维区域进行扫描, 而且也可以测量某一维(X)方向的光电流随时间的变化。可实现两种信号采集方式: 一是步进扫描—锁相法(step-scan lock-in method), 每一扫描点的光电响应由锁相放大器检出; 二是我们发展的步进扫描—直接法, 它通过光通与光断分别逐步延迟同步采样、平均的方法, 实现逐点暗电流的直接扣除。该装置还具有高信噪比和电化学反应电流补偿功能等。在光电响应的信号处理于分析上, 我们现已实现多种数据图形及图像的显示方式, 如等高线图、拓扑图、三维立体图等图形显示方式, 二维及三维灰度与彩色图像显示方式^[52, 53]。装置的主要性能指标如下: 最小聚焦光点(可见光范围)~3 μm, 每步长的最小移动距离 1 μm, 在每一扫描点的最小停留时间~640 μs, 最快扫描速度可达 1000 步长/秒, 最大扫描面积 10×10 mm²。

利用这套装置, 我们已对铅电极阳极膜内氧化铅的分布与转化^[54, 55], 新型“光学存储模式”^[56], 钢筋局部腐蚀过程^[57], 半导体材料的表面修饰与处理进行了一系列研究。

2.3 电化学检测器

1) 高性能流动体系电流检测器和流动体系库仑检测器技术^[58]

流动体系电化学检测器主要有四种类型: 极谱检测器, 电流检测器, 库仑检测器和电导检测器。我们研制了一种高性能的流动体系电流控制器和流动体系库仑检测新技术, 两个项目均获国家发明专利。作为三电极结构的电流检测器, 其最理想的电极排列方式是工作电极与辅助电极面对面放置。但是, 由于无法避免对电极反应产物的干扰, 一直未见有实用的检测器问世。我们的检测器的工作电极与辅助电极面对面放置, 利用离子交换膜将工作电极与辅助电极隔开, 同时实现使工作电极、参比电极、辅助电极处于上游到下游排列的最佳结构, 这样工作电极表面电位均一、电流分布均匀、电解池溶液欧姆压降小、电解效率高, 因此信噪比提高 1.5 个数量级, 检测灵敏度高, 浓度线性范围宽。我们设计的流动体系库仑检测器, 利用预示库仑法, 检测器由两个完全相同而又互相独立的高性能电流检测器组成, 处于上、下游的两个工作电极其电解效率相同, 且不随溶液浓度变化, 确保预示库仑法的实现。这种检测器的信号与温度和流速无关。

2) 离子色谱电化学抑制剂^[59,60]

离子色谱分为双柱法和单柱法,双柱法中,第一支柱为分离柱,第二支柱为抑制柱.抑制柱的作用是将高电导的淋洗液转化为低电导的溶液,降低背景信号,同时还能将样品成分转化为电导高的成分.我们研制的电化学抑制柱获国家发明专利,且已商品化,原理是离子在电场驱动下通过膜迁移,不需要其它再生系统,可以连续使用.使用这种抑制柱大大简化了离子色谱仪的整体结构,降低成本,方便操作,是目前最有竞争力的抑制柱.

3) 开放式毛细管等速电泳仪^[61~63]

毛细管等速电泳仪分析是近年来发展较快的一种分离、测试技术,该技术根据各种离子在介质中迁移率的差异,利用高压电场推动各种离子以不同速度运动来实现分离、检测,它可快速、连续测定离子混合物中的不同离子组分,具有独特的区带锐化和浓缩效应,可应用于生物、医学、食品工业、化合物的合成、环境保护和石油化工等领域,目前仅瑞典、日本等国少数几个厂家生产.我们研制了一种带悬滴式进样装置的开放式毛细管等速电泳仪,其中进样装置获国家发明专利.

4) 电迁移微离子色谱^[64,65]

电迁移微离子色谱是采用电场力代替机械泵的新型离子色谱方法.电迁移微离子色谱仪结构类似于上述的等速电泳仪,关键区别是毛细管分离柱较短,管中要填充料—离子交换树脂,这样各待测离子在液相中的运动速度与其有效淌度有关,而在固定相(树脂)上的吸附、洗脱速度又与它们同树脂的亲合力有关,待测离子在电迁移、吸附、脱附过程中,最终实现分离后进行检测.

感谢国家自然科学基金委员会的支持.本研究组有以下同志从事上述领域的研究:田昭武(指导),林仲华、罗瑾(UV/Vis),田中群、陈衍珍(Raman),孙世刚、林文峰(IR),林昌键(扫描微参比电极),毛秉伟、卓向东、穆纪千(ECSTM),林祖康、尤金跨、扬勇(激光扫描显微),胡荣宗、林华水(检测器).

Studies on Advanced Experimental Methods and Instruments in Electrochemistry

Lin Zhonghua Luo Jin Tian Zhongqun Sun Shigong Lin Changjian
Mao Bingwei Yang Yong Lin Huashui

(State Key Lab for Physical Chemistry of Solid Surfaces,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The following recent advances in the experimental methods and home-made instruments in Electrochemistry by electrochemistry group in Xiamen University are briefly surveyed.

1. In situ Spectroscopic Techniques and Home-made Instruments for Interfacial Electrochemistry.

(1) Combined UV/Vis reflectance, photocurrent and photoelectrochemical capacitance spectroscopy, time resolved UV/Vis spectroscopy with time resolution of 3 μ s and a comprehensive technique for studying surface states.

(2) Potential averaged SERS (PASERS), SERS in the potential range of severe hydrogen evolution, time resolved Raman spectroscopy with time resolution of 5 ms and a combined system of Raman-STM.

(3) Molecular probe-FTIR spectroscopy, and time resolved FTIR spectroscopy with time resolution of 55 ms.

2. In situ Scanning Probe Microscopies (High Spatial Resolution Techniques) for Interfacial Electrochemistry.

(1) Scanning reference-electrode microscopy for the studies of pitting corrosion of passive alloys at very early stage.

(2) Electrochemical scanning tunneling microscopy (ECSTM) specially designed for reduced the interference of Faraday current on tunneling current.

(3) Laser scanning photoelectrochemical microscopy with 3 μ m diameter of laser spot.

3. Electrochemical Detectors for Applied Electrochemistry.

(1) Enhanced amperometric detector for flow-system with signal/noise ratio improved one and half order of magnitude.

(2) New coulometric detector for flow-system with signal independent of temperature and flow rate.

(3) Electrochemical post-column for chromatography to depress the conductivity of eluent.

(4) Open type capillary electrophoresis.

(5) Micro ion chromatography without pump.

Keywords

In-situ spectroelectrochemistry, In-situ scanning probe microscopy, Electrochemical detectors

References

- 1 Luo J, Lin Z H, Tian Z W. A Combined Measurement System for UV/Vis in situ Spectroelectrochemical Study. *Chinese Chem. Lett.*, 1991, 2: 309
- 2 罗瑾, 林仲华, 卓向东, 田昭武. 微机化紫外可见区现场光谱电化学联用测量系统的研制. *分析化学*, 1992, 20: 484
- 3 林仲华, 罗瑾. 半导体/液结费米能级钉着的理论分析. *厦门大学学报(自然科学版)*, 1989, 28: 608
- 4 林仲华, 罗瑾, 陈海漪, 田昭武. 阳极氧化膜 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{I})$ ——膜的形成和电子性质. *高等学校化学学报*, 1993, 14: 978
- 5 林仲华, 罗瑾, 黄福民, 蔡秀娟, 田昭武. 阳极氧化膜 $\text{WO}_3(\text{I})$ ——电显色的介质效应. *高等学校化学学报*,

- 1993, 14: 841
- 6 Luo J, Lin Z H, Huang S H, Wu J T. In Situ FTIR and UV/Vis Study of the Adsorption of Cytochrome C on Gold Electrode. *Chinese Chem. Lett.*, 1994, 5:971
 - 7 罗瑾,林仲华,田昭武. 铂电极在氯化钾溶液中电化学行为的STM和EMUV-VRS法研究. 高等学校化学学报, 1992, 13: 662
 - 8 傅志东,林仲华,罗瑾,林祖赓,田昭武. 电化学调制时间分辨紫外可见光谱技术及其在电显色研究中的应用. 物理化学学报, 1992, 8: 4
 - 9 LUO J, ZHOU J Z, WU Z Y, LIN W Y, LIN Z H. Comprehensive in situ Techniques for Studying Surface States. Book of Abstracts; 46th Conference of International society of Electrochemistry(ISE-46), Xiamen, China, 1995; 2~32
 - 10 Tian Z Q, Lin W F, Mao B W. Potential Averaged SERS studies on SCN-Adsorbed at Ag Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1992, 319: 403
 - 11 田中群,李五湖,毛秉伟,钟起玲. 电位平均SERS技术研究物种在整个吸附电位区间的行为. 科学通报, 1993, 15: 1 439
 - 12 田中群,李五湖,陈衍珍. 电位平均SERS技术研究二巯基嘧啶与银电极的作用. 光散射学报, 1992, 4: 121
 - 13 陈捷光,田中群,廖远琰. 激光喇曼光谱仪的聚光会集系统. 现代科学仪器, 1994, 3: 39
 - 14 Li W H, Tian Z Q, Gao J S, Xie Q. In-Situ Time-Resolved Raman Spectroscopic Studies of Silver Electrode in NaSCN Solution. *Chinese Chem. Lett.*, 1993, 4: 829
 - 15 李五湖,高劲松,钟起玲,田中群. 原位时间分辨拉曼光谱研究电化学氧化还原与吸附. 光电子激光, 1994, 5: 311
 - 16 田中群,李五湖,高劲松,毛秉伟. SERS谱峰对电极电位阶跃的不同响应速率的证据. 物理化学学报, 1993, 9: 721
 - 17 Tian Z Q, Li W F, Mao B M, Gao J S. Surface Enhanced Raman Spectroscopic Studies on Structural Dynamics of Coadsorption of Thiourea and ClO_4^- at Ag Electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 379: 271
 - 18 Tian Z Q, Li W H, Qiao Z H, Lin W F, Tian Z W. Molecularlevel Investigations of Different Types of Coadsorption at Ag Electrodes by Raman Spectroscopy. *Special Issue of Russian Journal of Electrochemistry*, 1995, in press
 - 19 Tian Z Q, Mao B W. SERS Characterization of Adsorbed Water at Very Negative Potentials. *Chinese Chem. Lett.*, 1993, 3: 625
 - 20 Tian Z Q, Sigalaev S K, Zou S Z, Mao B W, Fountikov A M, Vazarinov V E. The Observation of SERS of Water in a Wide Potential Range. *Electrochim. Acta*, 1994, 39: 2 195
 - 21 Tian Z Q, Chen Y X, Mao B W, Li C Z, Wang J, Liu Z F. Extending Surface Enhanced Raman Spectroscopy study of Water to Gold Electrodes. *Chem. Phys. Lett.*, 1995, in press.
 - 22 Li W H, Mao B W, Tian Z Q. Surface-Enhanced Raman Spectroscopic Studies on Silver Electrodes in the Presence of 2-Mercaptopyrimidine. *J. Raman Spectrosc.*, 1995, 26: 233
 - 23 田中群,李五湖,穆纪千,毛秉伟,陈捷光,卓向东,郑炜,王铎,颜恩柔. Raman-STM联用系统及其初步实验. 物理化学学报, 1994, 10: 1 062
 - 24 李五湖,陈捷光,毛秉伟,卓向东,王铎,谢兆雄,郑炜,颜恩柔,穆纪千,田中群. 采用光纤技术实现Raman光谱和STM实时联用测试. 光学学报, 1995, 印刷中
 - 25 Sun S G, Yang D F, Tian Z W. in situ FTIR Studies on the Adsorption and Oxidation of n-Propanol and isopropanol at a Platinum Electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 289: 177

- 26 陈爱成,孙世刚. 乙二醇在铂电极上吸附和氧化过程的现场FTIR 反射光谱研究(II)——碱性介质. 高等学校化学学报,1994,15:548
- 27 Sun S G, Lin Y. Kinetics Aspects of Oxidation of Isopropanol on Pt Electrode Investigated by in situ Time-Resolved FTIR Spectroscopy, *J. Electroanal. Chem.*, 1994,375:401
- 28 Sun S G, Lu Q Q, Tian Z W. Kinetics of Dissociative Adsorption of Formaldehyde on Pt(111) Electrode in Sulfuric Acid Solutions Studied by Programmed Potential Step Technique and Time-Resolved FTIR Spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, in press
- 29 Lin W F, Sun S G, Tian Z W. Investigation of co-Adsorption of Carbon Monoxide with S or Bi Adatoms at Platinum Electrode by in situ FTIR Spectroscopy and Quantum Chemistry Analysis. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 357: 1
- 30 Lin W F, Sun S G. in situ FTIRS Investigations of Surface Processes of Rh Electrode——Novel Observation of Twin Adsorbates of Carbon Monoxide on Rhodium Electrode in Acid Solutions. *Electrochimica Acta*, accepted for publication
- 31 孙世刚,陈爱成,黄泰山,李竞白. 一种固体金属单晶电极制备方法的建立和Cu²⁺在铂单晶(100),(111),(110)晶面上UPD 过程研究. 高等学校化学学报,1992,13:390
- 32 孙世刚,王津建,穆纪千. 甲酸在Pt(100)单晶电极表面解离吸附过程的动力学. 物理化学学报,1992,8:732
- 33 Sun S G, Yang D F, Wu S J, Ociepa J, Lipkowski J. Electrochemical Auger Electron Spectroscopy and Low Energy Electron Diffraction Studies of the Stability of the Au(210) Electrode in the Presence of Adsorbed Pyridine. *J. Electroanal. Chem.*, 1993,349:211
- 34 Sun S G, Chen A C. Effects of Ethylene Glycol (EG) Concentration and pH of Solutions on Electrocatalytic Properties of Pt(111) Electrode in EG Oxidation—A Comparison Study with Adjacent Planes of Platinum Single Crystal Situated in [110] and [011] Crystallographic Zones. *Electrochim. Acta*, 1994,39:967
- 35 Chen S P, Sun S G, Huang T S. The Structure and the Electrocatalytic Activity of Electrode of Platinum Supported on Glassy Carbon. *Chinese Science Bulletin*, 1995,40:377
- 36 田昭武,林昌健,卓向东. 扫描微参比电极法测量金属表面微区电位分布. 中国腐蚀与防护学报, 1982, 2: 1
- 37 林昌健,卓向东,田昭武. WF- I 型微区腐蚀电位分布测试仪. 厦门大学学报(自然科学版),1985, 24: 457
- 38 卓向东,林昌健,田昭武. 联机微区腐蚀电位分布测试仪的研制. 中国腐蚀与防护学报,1985, 5: 457
- 39 林昌健,田昭武. 不锈钢点腐蚀发生早期过程研究. 物理化学学报, 1987 3: 479
- 40 林昌健,田昭武. 若干局部腐蚀体系的电位分布. 中国腐蚀与防护学报, 1982, 2: 9
- 41 林昌健. 扫描微参比电极法测量金属表面微区电位分布及其在局部腐蚀研究中的应用. 电化学实验方法(田昭武等编著),厦门:厦门大学出版社,1988:254
- 42 乔利杰,肖纪美,林昌健. 黄铜应力腐蚀开裂微区电位效应. 中国腐蚀与防护学报,1991, 11:67
- 43 查英华,魏宝明,林昌健. 扫描微参比电极研究BWAT 对不锈钢的缓蚀机理. 化工防腐,(印刷中)1995
- 44 林昌健. 金属表面Cl⁻浓度分布的原位测量. 腐蚀科学与防护技术, 1992,4:35
- 45 Lin C J. In Situ Measurement of Cl⁻ Concentration Distribution in Two Dimension of Metal Surface. Proc. 12th International Corrosion Congress,1993;2 045
- 46 毛秉伟. 扫描隧道显微镜及其在电化学中的应用. 化学通报,1991, 6: 13
- 47 Mao B W, Ye J H, Zhuo X D, Mu J Q, Fen Z D and Tian Z W. A New method of STM fabrication and insulation for in-situ electrochemical studies. *Ultramicroscopy*, 1992,42-44:464
- 48 Xie Z X, Ren B, Li C Z, and Tian Z Q. A new method of STM Tip coating for Electrochemical studies. in the First

Asian workshop on Scanning Tunneling Microscopy, Feb. 18-Feb. 22, 1994, Sendai, Japan

- 49 Tian Z W, Zhuo X D, Mu J Q, Ye J H, Fen Z D and Mao B W. A new electrochemical scanning tunneling microscopy. *Ultramicroscopy*, 1992, 42-44: 460
- 50 李春增, 谢兆雄, 毛秉伟, 卓向东, 穆纪千, 叶建辉, 冯祖德, 田昭武. Cu 在 HOPG 上电化学沉积的原子分辨 ECSTM 现场观测. 高等学校化学学报, 1993, 14: 706
- 51 Tian Z W, Fen Z D, Tian Z Q, Zhuo X D, Mu J Q, Li C Z, Ren B, Xie Z X and Hu W L. Confined Etchant Layer Technique for Two-dimensional Lithography at High Resolution using Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy. *Faraday Discuss*, 1992, 94: 37
- 52 林祖康, 尤金跨, 卓向东, 张春, 杨勇. 激光扫描电化学现场微区光电流图谱技术. 电化学, 1995, 1(2): 166
- 53 杨勇, 尤金跨, 陈旭光, 林祖康. 激光扫描电化学技术及应用研究进展, 应用化学, 1995, 出版中
- 54 Yang Y, Chen X G, Zhuo X D, Lin Z G. In-situ photoelectrochemical microscopic study of Pb/PbO/PbSO₄ multi-interface system. *J. Electroanal. Chem.*, 1994, 367: 255
- 55 Yang Y, Chen X G, Lin Z G. Distribution and Laser-induced behaviour of lead monoxide on lead electrodes in acid solution. *Electrochimica Acta*, RE1098, in press
- 56 Yang Y, Chen X G, Lin Z G. Local photocurrent characteristics of lead oxide films in acid solution and an optical storage phenomenon. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 152
- 57 储炜, 史苑芴, 魏宝明, 杨勇, 陈旭光, 林祖康. 模拟混凝土孔溶液中钢筋钝化膜的光电化学方法研究. 电化学, 1995, 1(3): 291
- 58 包立源. 高性能流动体系电流检测器、研制流动体系库仑检测新技术、银阳极负电流现象的研究. 厦门大学理学博士学位论文, 1988
- 59 Tian Z W, Hu R Z, Lin H S and Wu J T. High-performance electrochemical suppressor for ioc chromatography. *J. Chromatogr.*, 1988, 439: 159
- 60 Tian Z W, Hu R Z, Lin H S and Hu W L. Effect of suppression efficiency on sensitivity. *J. Chromatogr.*, 1988, 439: 151
- 61 杨书农, 李元山, 田昭武. 新型无泵阀毛细管等速电泳仪的研制(I). 积木式分离管路结构及电位梯度检测器. 分析测试通报, 1992, 11: 30
- 62 杨书农, 李元山, 胡荣宗, 田昭武. 新型无泵阀毛细管等速电泳仪的研制(II). 开放式进样装置的研制. 分析测试通报, 1992, 11: 30
- 63 杨书农, 林华水, 田昭武. 水溶液体系中 K⁺、NH₄⁺ 的等速电泳分离分析. 厦门大学学报(自然科学版), 1990, 6: 706
- 64 林华水, 田昭武. 电迁移微离子色谱及其应用. 分析化学, 1993, 21: 352
- 65 胡荣宗, 王义星, 田昭武. 电迁移毛细管离子色谱研究. 厦门大学学报(自然科学版), 1991, 30: 175