

电化学原位拉曼光谱的应用及进展

田中群* 任斌 余春兴 陈衍珍

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 物理化学研究所 厦门 361005)

常规电化学研究方法是以电信号为激励和检测手段,它提供的是电化学体系的各种微观信息的总和,难以准确地鉴别复杂体系的各反应物、中间物和产物,并解释电化学反应机理.近年来,由谱学方法(以光为激励和检测手段)与常规电化学方法相结合产生的谱学电化学技术得到迅速的发展,并已成为在分子水平上现场表征和研究电化学体系的不可缺少的手段,它在鉴定参与电化学过程(包括中间步骤)的分子物种,研究电极表面吸附物种的取向和键接,确定表面膜组成和厚度等方面都取得了引人注目的成就.原位谱学电化学方法^[1]中,电化学原位拉曼光谱技术能较方便地提供电极表(界)面分子的微观结构信息.但在没有表面增强或共振增强的情况下,单分子层的吸附物种的非增强拉曼信号强度都低于常规拉曼谱仪的检测灵敏度^[2].七十年代中期发现的表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)效应能显著地增强表(界)面物种的拉曼散射信号,它使得吸附在某些金属表面的物种的拉曼散射信号比同类物种在液相或气相中的信号强几个数量级^[3~5],因而可避免液相或气相中同类物种的干扰,从而使其在电化学研究中得到广泛的应用.本文主要介绍 SERS 在电化学中的应用和近年来的进展及其发展前景(前期工作的综述可参考文献[6~8]).

1 电化学原位拉曼光谱实验

拉曼光谱仪一般由激光源、收集系统、分光系统和检测系统构成.拉曼实验的光源常用能量集中、功率密度高的激光.收集系统由透镜组构成.分光系统采用光栅或陷波滤光片(Notch Filter)结合光栅以滤除瑞利散射和杂散光以及分光.检测系统采用光电倍增管检测器、半导体阵列检测器或多通道的电荷耦合器件(CCD).

原位电化学拉曼池^[9,10]一般须具备工作电极、辅助电极和参比电极,以及通气装置.为避免腐蚀性溶液和气体侵蚀仪器,拉曼池须是配备光学窗口的密封体系.在实验条件许可下,为尽量避免溶液信号的干扰,须采用薄层溶液(电极和窗片间距为0.1~1 mm).这一点对于显微拉曼系统尤为重要,光学窗片或溶液层太厚会导致显微系统的光路改变,使表面拉曼信号的收集效率成倍地降低.

为获得强的 SERS 信号,电极表面需要进行粗糙化预处理,最常用的方法是电化学氧化-还原循环(oxidation-reduction cycle, ORC)法.通常可进行原位(in-situ)^[11]或非原位(ex-

本文 1998-08-05 收到; 国家杰出青年科学基金和国家教委跨世纪人才基金资助项目

* 通讯联系人

situ) ORC 处理,有关银、金、铜电极的 ORC 粗糙方法可见文献[6,12,13].为减少 SERS 强度随时间或电位变化而产生的不可逆的降低,甚至完全消失^[14],人们采用强阴极极化法^[15]和欠电位金属沉积溶解法^[16]以除去电极上较不稳定的 SERS 活性位或利用电位平均表面增强拉曼散射(Potential Averaged SERS, PASERS)方法^[17]使得 SERS 活性位在所研究的电位区间内保持不变.

光纤技术的应用不但使拉曼实验可在远程和很苛刻的条件下进行,而且使拉曼光谱技术有可能同其它表面或界面的检测技术相联用.显微拉曼系统的问世,使微量样品的检测更为方便.若在此系统上配置二维的扫描平台,则可对样品表面进行二维拉曼成像和表面二维分析.共焦显微拉曼系统的出现,不仅提供了很高的二维的分辨率(其分辨率决定于激光光斑的衍射极限,一般为 1~2 μm),而且还可对样品进行三维剖层分析.

2 拓宽表面拉曼光谱研究至过渡金属和半导体电极

二十多年来的 SERS 实验及理论研究表明:在具实用意义的体系中,只有银、铜、金三种电极在可见光区能给出较强 SERS.然而,对于电化学及其它的表面科学分支,过渡金属都是最重要的金属系列.尽管人们曾推测一些过渡金属可能存在弱的 SERS 效应(增强因子 $G \cdot 10^2$)^[5,18],但常规拉曼谱仪难以检测如此弱的信号,因而也无法予以证实并加以应用.这对广泛地开展 SERS 研究,并使之成为表面科学研究中重要和普适的工具将是致命的.自 SERS 效应发现以来,人们从未放弃过采用拉曼光谱研究具有重要应用背景的过渡金属电极的努力. Fleischmann 和 Weaver 两个小组采用电化学沉积或真空蒸镀法,在具有较高 SERS 活性的 Ag 和 Au 电极表面沉积极薄的过渡金属层,利用 SERS 效应的长程作用机制获得过渡金属表面吸附物种的 SERS 信号^[19~22]. Devine 等在过渡金属表面上沉积一些 Ag 微粒(岛)以诱导 SERS 效应,并将之用于研究 Fe 电极的钝化膜结构^[23]和不锈钢表面的缓蚀剂作用机理^[24], Van Duyne^[25]小组和 Cotton^[26]小组还将该方法用于研究半导体电极.但应当指出,由于长程增强仅可作用于极有限的距离,沉积超薄过渡金属层只能为几至几十单原子层,难以保证完全覆盖强 SERS 活性的 Ag 或 Au 基底,因此被研究分子有可能吸附在性质十分不同的部位(例如覆盖的过渡金属表面、或少量未覆盖的 SERS 活性基底甚至二者的边界处).显然,这给超薄膜电极的制备和谱图的正确解释带来较大的困难. Weaver 小组成功地在 SERS 活性的 Au 表面获取无针孔的过渡金属的沉积薄层^[27],但是薄层的稳定性和可逆性以及基底对薄层金属的理化性质的影响仍困扰着此方法的应用.因此,最可靠的办法是直接从纯过渡金属表面获得表面拉曼谱图.

八十年代初 Krasser 等曾报道了在 Ni 金属和真空镀 Ni 膜上吸附吡啶的微弱 SERS 谱图^[28],但其信号很弱,而在固/液界面进行信号检测较在固/气体和真空中更为困难,因此至今仍未见有关电化学体系中 Ni 电极上的 SERS 报道.文献已报道在电沉积^[18]或机械抛光^[29~31]的 Pt 电极上获得了一些有机分子(如吡啶和罗丹明 6G)的常规或共振拉曼信号,虽然这些分子都具有很大的拉曼散射截面,但仍需在最佳条件下或通过差谱的方法才勉强辨别出其信号,因此不可能用于研究谱图随电极电位变化的细节,也无法在电化学中获得实际的应用.由于上述的种种困难,在过去的几年中,几乎没有关于纯过渡金属电极上拉曼光谱的报道.不论从 SERS 研究的论文数量还是从现存的研究小组数目,都表明 SERS 的研究正处于

低谷。

新一代高灵敏度的共焦显微拉曼谱仪的出现,使得固/液界面的表面拉曼光谱研究取得一些重要进展。与常规(显微)拉曼光谱仪相比较,共焦显微拉曼谱仪具有纵向空间分辨的优势。当入射激光准确地聚焦在电极表面时,穿过共焦针孔的拉曼信号主要是表面物种的信号,绝大部分来自体相溶液的信号被滤除。该仪器采用陷波滤光片有效地滤除瑞利散射和杂散光,减少了光栅和光学元件的数目,提高了仪器的光通量,这极有利于检测包括过渡金属电极和半导体电极在内的具有较弱 SERS 或没有 SERS 活性的电极上的表面拉曼信号。但即便有高灵敏度的仪器,为了获得高质量的谱图并进行详细的分子水平的研究,表面的粗糙化处理仍是十分必要的。近年来,我们小组采用各种粗糙电极的方法,首次在一系列纯过渡金属及半导体电极上和宽广的电位区间获得了多种有机分子和无机离子的高质量的表面拉曼谱^[32~40],在某种程度上克服了检测灵敏度低对固/液界面的表面拉曼光谱研究的限制。最近,Irish 小组首次在汞电极上获得吡啶吸附的信号并研究了汞在高氯酸钾体系中的氧化过程^[41]。

我们采用多种粗糙方法^[33~35]对各种电极进行了粗糙化的尝试。例如对于镍电极采用原位或非原位氧化还原循环(ORC)、化学刻蚀、电沉积以及化学刻蚀结合非原位、原位 ORC 等方法^[32,34]以获取强的拉曼信号。而铂电极在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中利用高频方波电位 ORC 后,可获得均匀的、粗糙度可控制的电极表面^[36],该电极表现出极好的可逆性和稳定性,对粗糙好的电极施加极正或极负电位后,活性仍不会消失,并且该电极经在 0.5 mol/L H₂SO₄ 中进行电化学清洗后,即可用于其它体系的研究。这种电极对于 SERS 研究是极为重要的。此外,利用电化学沉积方法可以直接获得具有一定粗糙度的金属表面。将 Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd 和 Pt 等不同的金属电沉积在非 SERS 活性的玻碳基底上^[33,35],可获得吸附在这些表面上的吡啶分子的高质量的拉曼谱。实验结果表明:合适的电极表面预处理方法是获得较高质量谱图的关键。

Pt 和 Ni 电极上高质量表面拉曼谱图的获得,使我们可以较精确地计算这些电极的表面增强因子。在考虑了共焦显微拉曼谱仪的光学收集系统的特殊性后,我们设计了一种计算表面增强因子的新方法^[32,37]。计算表明,对表面进行适当的粗糙化处理不仅因增加了表面积而相应地提高了拉曼信号,而且更重要的是导致表面产生了一个至三个数量级的 SERS 效应。通过改变激发光波长,发现在 Pt 和 Ni 电极上吡啶吸附的 SERS 包含着电荷转移机理的贡献。

在上述基础上,我们将研究拓宽至有重要和广泛电催化应用的铂系金属体系。红外光谱技术中采用的电极通常为单晶、光滑或低粗糙度的多晶电极,这与实用的高粗糙度电极有较大的差别。SERS 技术适用于研究粗糙的电极体系,恰好可以弥补红外光谱技术的不足。并且,SERS 技术可以提供更宽广的光谱范围,容易获得低于 600 cm⁻¹的低波数区有关吸附物和表面金属间相互作用的振动信息,可望用于较深入地研究有关电催化反应机理。我们较系统地研究了用于燃料电池的甲醇等有机小分子在不同浓度、溶液 pH 值、表面粗糙度条件下的解离吸附行为,发现粗糙度的大小明显影响甲醇的解离吸附行为和氧化机理,粗糙度越大,越容易生成部分氧化产物^[33]。这充分显示了拉曼光谱用于实际电催化体系研究的重要性。我们进一步将表面拉曼光谱研究拓宽至半导体电极^[38],对具有重大应用背景的半导体硅在 HF 溶液中的刻蚀过程进行原位跟踪,发现经电化学处理后,硅在刻蚀过程中表面逐渐氢化,初步的实

验结果表明表面拉曼光谱有望成为重要工业过程中原位检测表面键合物并跟踪表面过程的重要工具。

3 表面增强拉曼光谱(SERS)在电化学中的应用

目前,电化学吸附是 SERS 应用最广泛的一个领域。电化学吸附涉及普遍而又复杂的界面现象,参与吸附的各物种之间以及它们与电极表面之间的作用在不同的体系和不同的条件下有着本质的不同,仅用常规电化学技术难以对电化学吸附行为进行详细分析。而 SERS 光谱技术可较直观地判别表面吸附物种,包括该物种在电极表面的结构、取向等信息。以往的研究表明电极表面吸附物种随实验条件(电位、电解液组成和浓度因素)的不同而变化^[42~44]。SERS 不但可以鉴定吸附分子,还可以通过分析研究对象的 SERS 光谱和电化学参数的关系对电化学吸附现象作较深入的描述^[46~48]。SERS 光谱可以得出电极表面分子水平的信息,可较详细地描述电极表面上的不同取向结构(如平躺、倾斜、垂直、桥式相联^[46]等)的吸附物种。此外,通过分析参与共吸附的各个吸附物种的 SERS 谱与电极电位的不同关系,可将其分为平行共吸附和诱导共吸附^[48]。在成功获得铂上多种吸附物种的拉曼信号^[34,36~39]基础上,还获得铂电极上吸附氢的信号,首次观察到不同电位和 pH 下氢吸附在铂电极上的拉曼光谱^[39]及其与吡啶的共吸附行为^[37]。时至今日,氢超电势这个问题仍只停留在唯象的概念上,若能对不同电极上 M-H 的键合形式进行深入研究,将有助于从分子和原子水平上对这一古老且又重要的基础问题作出一些新的合理的解释。

水是电化学研究体系中最常见也是最重要的溶剂,水分子常常是电极表面的主要物种,用 SERS 进行水的吸附行为的研究一直受到电化学家的重视^[13]。实验表明其 SERS 谱峰的频率、强度与电极电位、溶液的 pH 值、阴阳离子种类以及浓度密切相关^[49]。前期的研究结果还表明,一般需要采用高浓度的、可强吸附于电极表面的卤素或类卤素离子作为支持电解质,才可获得较强的水的 SERS 信号。最近我们突破仅可在含特性吸附离子的体系和狭窄的电位区内获得水分子 SERS 信号的限制,在银、铜、金电极的整个可研究电位区间(-0.2 V 至 -2.0 V vs. SCE)观察到水的 SERS 信号,获得吸附水分子在不同电位区发生取向变化的明显证据^[50]。在析氢电位区间,水的 SERS 有异常的增强,此现象无法用现有的通常意义上的电磁场增强或电荷传递机理来解释。为此,我们提出导致此增强的初步机理和相关的界面结构^[51]。这些研究将进一步深化对电化学界面水的复杂结构以及 SERS 机理的认识。

SERS 可用于检测电化学氧化还原反应产物及中间产物,确定电极反应机理^[52]。常规的电化学(旋转圆盘电极、交流阻抗、暂态技术)方法虽然也能检测到中间产物,但却难以确定其真正的结构和组成。而 SERS 技术结合常规的电化学方法可提供大量的分子水平的信息,通过分析 SERS 谱峰随外加电极电位、电解质性质、环境等的变化来确定电极反应中电子传递的可能途径和反应机理。Weaver 等^[52]采用 OMA 技术详细研究了电沉积在 Au 电极上的 MnO_2 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 薄膜的氧化还原过程中结构的变化和反应机理。Casado 等利用近红外拉曼光谱研究阳极电位下一系列 -1,2-甲基-噻吩低聚体膜的氧化机理^[53]。我们还尝试研究电化学反应过程中的反应物和产物在液相中的浓度变化。当激光聚焦到电极表面上方的适当位置时,拉曼光谱信号主要是来自该溶液层,若将激光聚焦在临近电极表面的不同液层上,则可得到与

物种的浓度梯度有关的信息.例如在铁氰化物和亚铁氰化物的氧化还原反应过程中,可获得不同电位下, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的拉曼信号强度与垂直于电极表面的不同液层的依赖关系^[40].

作为新型电极材料,导电高聚物已发展成电化学中的一个十分活跃的领域,它的电聚合过程和氧化还原机理受到广泛的重视.基于 SERS 技术具有获得电极表面最初几层至几十层分子的结构信息的优势, SERS 和表面增强共振拉曼散射 (SERRS) 技术有可能成为研究导电高聚物电化学初聚过程的重要且有效的方法^[54], 它们已被应用于聚吡咯、聚苯胺、聚乙炔、聚吡啶及其衍生物的聚合物的研究.我们研究了苯胺、吡咯、噻吩等单体的电聚合,发现其电聚合过程分为两个步骤:单体先氧化形成低聚物,再聚合成膜^[55~57].另外,还首次发现了激光对金属电极表面上电聚合的催化作用^[56],光催化作用使聚合起始电位显著降低,这可望应用于有机导电器件的制备. Bukowska^[58] 和 Haraguchi^[59,60] 两个小组也分别在银和金电极表面观察到吡咯和噻吩的光催化聚合现象,后者还进行了苯胺的激光诱导电聚合研究. SERS 技术还被应用于导电聚合物膜氧化还原的研究^[61~64]. Holze 等利用拉曼光谱研究了聚苯胺和聚邻苯二胺双层膜和共聚膜^[62]. 电化学原位拉曼光谱研究证实了 POPD 的两步氧化机理^[64].

电沉积过程不论在电化学还是在工业应用上都起着相当重要的作用.表面活性物质的存在对金属电沉积(电镀)过程影响极大,在电镀液中往往需要加入某些添加剂以便使金属镀层致密光亮.但添加剂的作用与其在电极上的吸附行为密切相关.利用 SERS 技术可以在分子水平上研究添加剂的整平作用和光亮作用机理.通过原位 SERS 研究人们发现,在电极表面上络合剂(如 CN^-)的络合行为和光亮剂(如硫脲)的吸附行为存在着明显的差异,这证实了它们的作用机理^[65~67]是不同的.最近,牛振江等人利用拉曼光谱,通过检测 O-Mo-O 键在沉积过程中的变化情况,原位研究了 Fe-Mo 合金诱导共沉积过程^[68].

金属的腐蚀过程和缓蚀剂的作用机理是腐蚀电化学研究的重要课题.有机缓蚀剂可用于减缓甚至抑制金属腐蚀,它虽然得到广泛的研究,但至今其作用机理仍未明确. SERS 效应与电化学实验方法结合可探讨不同结构的有机分子对金属的缓蚀作用,其中包括 SERS 谱峰强度,频率及峰形的变化与电极电位及其介质中离子的浓度,介质酸度以及和腐蚀性阴离子的竞争吸附等等.进而分析不同条件下缓蚀剂的作用机理及其缓蚀能力的差异^[69~74]. Gui 等利用沉积在 Fe 电极上的薄层 Ag 的 SERS 效应研究了 Fe 电极表面极薄的钝化膜结构^[23].为充分发挥共焦显微拉曼谱仪所具有的横向和纵向空间分辨率的优势,我们初步研究了钢筋电极的局部腐蚀过程和点蚀位的腐蚀产物的二维分布^[40].

近年来,拉曼光谱用于电池的电极材料的研究呈上升趋势. Huang 等利用原位显微拉曼光谱技术研究了锂离子在石墨电极上的嵌入行为^[75].钟发平等用微型拉曼电解池现场研究易爆的硫酰氯电池的反应过程^[76]. Ostrovskii 等利用拉曼光谱技术研究凝胶聚合物膜(由 PAN 或 PMMA 制备)^[77]. Hwang 等研究了各种 Ni 电极材料在电化学反应中的拉曼光谱的变化^[78].

现有的绝大多数 SERS 光谱研究都是在水体系中进行的,这无疑限制了 SERS 的研究范围.与水体系相比,由于表面粗糙度及溶剂的介电常数的不同,非水体系 SERS 效应有着不同的变化规律,包括谱线的强度、频率及随电位的变化情况^[79~81]等.非水 SERS 研究的主要内容

包括固/液界面结构、无机离子和有机分子的吸附以及非水电极过程及机理的研究。有关非水体系的电化学研究可参考综述[79]。需要指出的是,非水体系中有有机溶剂信号的干扰是经常遇到的问题,常用的解决方法主要是差谱法。新一代共焦显微拉曼谱仪的出现,不仅大大提高了检测灵敏度,而且能有效地减少溶剂信号的干扰,提高了空间分辨率,为非水体系的 SERS 研究开辟了广阔的前景。

表面拉曼光谱在电化学中应用的另一个比较活跃的方向是分子自组装膜和生物膜修饰电极的研究^[82~86]。SERS 具有单分子膜的灵敏度,分子结构和取向的选择性,它已被成功的用于原位跟踪酶和辅酶在金表面与其它分子的反应细节^[79]以及自组装单分子膜中的分子取向的研究^[83]。Liu 等采用电化学原位显微拉曼光谱开展了金电极上含巯基的以及各种偶氮苯的自组装膜的研究^[84]。Harris 等利用 SERS 结合 EQCM 研究了在碱性溶液中单层乙基硫醇在 Ag(111)面上的电化学行为^[85]。与此同时 Sun 等将自组装膜结构的可控性这一特点应用于金属 SERS 机理的研究,即通过改变脂肪直链的长度研究电磁场增强(EM)强度随链长度的变化和衰减,以此了解 EM 机理的长程作用范围^[86]。

电催化是电化学中的一个重要研究领域。电催化效果不仅取决于电极材料和催化剂的化学组成,而且取决于催化剂的电子因素和几何因素。SERS 信号能较好地反映物种在电极上的吸附行为,对电催化效果受各因素的影响能迅速又较直观地反映出来,在众多的研究电催化方法中具有它的独到之处^[87]。Irish 小组利用 SERS 研究了二氧化碳在 Cu 电极表面上的电化学还原过程^[88]。然而,利用 SERS 技术开展电催化研究的报道还很少,主要是由于仅仅在 Ag、Au 和 Cu 三种贵金属上才具有强 SERS 效应。正因如此,近年来我们小组致力于发展将拉曼光谱研究拓展至具有高电催化性能的过渡金属电极体系^[32~40]。已获得的结果^[33]表明:在电催化研究中表面拉曼光谱将日益发挥其重要作用。

4 新进展及发展前景

十多年来,虽然已经有一些关于在高真空体系、大气下、以及固/液体系(电化学体系)中研究单晶金属体系表面拉曼光谱的报道^[89~91],但直至近年光滑单晶电极体系的 SERS 研究才取得了重要进展。Bryant 等记录了以单分子层吸附在光滑 Pt 电极表面的噻吩拉曼谱^[89],Furtak 等使用具有 Kretschmann 光学构型的 ATR 电解池并利用表面等离子体增强效应,获得了吸附物种在平滑的 Ag(111)单晶面上的弱 SERS 信号^[90]。由于拉曼光谱系统的检测灵敏度的限制,所获得的表面信号极弱,无法进行较为详细的研究。Otto 小组和 Futamata 小组分别成功地采用 Otto 光学构造的 ATR 电解池,利用表面等离子激元增强方法获得了光滑单晶电极上相对较强的表面 Raman 信号^[92~94]。前者发现不同的 Cu 单晶电极表面的增强因子有所不同,有较高指数或台阶的晶面的信号明显增强^[92]。Futamata 等甚至可在 Pt 和 Ni 金属的单晶表面上观察到 SERS 信号,计算表明其表面增强因子为 1~2 个数量级^[93]。目前可用于单晶表面电极体系的 SERS 研究还局限于 Raman 散射截面很大的极少数分子,尚需进一步改进和寻找实验方法,以拓宽可研究的分子体系。若能成功地将各种单晶表面电极的 SERS 信号与经过不同粗糙方式处理的电极表面信号进行系统地比较和研究,不但对定量研究 SERS 机理和区分不同增强机制的贡献大有益处,而且将有利于提出正确和可靠的拉曼光谱的表面选择定律。

随着纳米科学技术的迅速发展,各类制备不同纳米颗粒以及二维有序纳米图案的技术和

方法将日益成熟,人们可以比较方便地在理论的指导下,寻找在过渡金属上产生强 SERS 效应的最佳实验条件.这些突破无疑将为拉曼光谱技术广泛应用于各种过渡金属电极和单晶电极体系的研究开创新局面.总之,通过摸索合适的表面处理方法并采用新一代高灵敏度的拉曼谱仪,可将拉曼光谱研究拓展至一系列重要的过渡金属和半导体体系,进而将该技术发展成为一个适用性广、研究能力强的表面(界面)谱学工具,同时推动有关表面(界面)谱学理论的发展.

各种相关的检测和研究方法也很可能得到较迅速的发展和提高.在提高检测灵敏度的基础上,人们已不满足于仅仅检测电极表面物种,而是注重通过提高其检测分辨率(包括谱带分辨、时间分辨和空间分辨)来研究电化学界面结构和表面分子的细节和动态过程.今后的主要研究内容可能从稳态的界面结构和表面吸附逐渐扩展至其反应的动态过程,并深入至分子内部的各基团,揭示分子水平上的化学反应(吸附)动力学规律,研究表面物种间以及同电解质离子或溶剂分子间的弱相互作用等.例如将电化学暂态技术(时间-电流法、超高速循环伏安法)同时间分辨光谱技术结合,开展时间分辨为 ms 或 μs 级的研究^[95].采用 SERS 同电化学暂态技术结合进行的时间分辨实验可检测鉴别电化学反应的产物及中间物^[96],新一代的增强型电荷耦合阵列检测器(ICCD)和新一代的拉曼谱仪(如:富立叶变换拉曼仪和哈德玛变换仪)的推出,都将为时间分辨拉曼光谱在电化学的研究提供新手段.最近,我们利用电化学本身的优势,提出的电位平均表面增强拉曼散射(Potential Averaged SERS, PASERS)新方法^[17],通过在 Ag 和 Pt 微电极上采集在不同调制电位频率下的 PASERS 谱,并进行解谱,可在不具备从事时间分辨研究条件的仪器上进行时间分辨为 μs 级的电化学时间分辨拉曼光谱研究.拉曼光谱研究的另一发展方向是采用激光拉曼光谱微区显微技术^[97]开展空间分辨研究并进而开展电极表面微区结构与行为的研究. Fujishima 等人利用共焦显微拉曼系统和 SERS 技术发展了表面增强拉曼成像技术,并研究了 SERS 活性银表面吸附物以及自组装膜的 SERS 图象^[98,99].该技术和具有三维空间分辨的共焦显微 Raman 光谱方法在研究导电高聚物、L-B 膜和自组装膜电极以及电极钝化膜和微区腐蚀等方面将发挥其重要作用^[98~100].突破光学衍射极限的、空间分辨值达数十纳米的近场光学 Raman 显微技术则很可能异军突起^[101].为多方位获得详细信息,达到取长补短的目的,开展 Raman 光谱与其他先进技术联用的研究势在必行.光导纤维技术可在联用耦合方面发挥关键作用^[102,103],如将表面 Raman 光谱技术与扫描探针显微技术进行实时联用^[104].针对性的联用技术可望较全面地研究复杂体系并准确地解释疑难的实验现象,为各种理论模型和表面选则定律提供实验数据,促进谱学电化学的有关理论和表面量子化学理论的发展.可以预见,在不久的将来,随着表面检测技术的快速发展,SERS 及其应用于电化学的研究将进入一个新的阶段.

Applications and Prospectus of Electrochemical in-situ Raman Spectroscopy

Tian Zhongqun * Ren Bin She Chunxing Chen Yanzhen

(*State Key Lab of Phys. Chem. for Solid Surfaces, Depat. of Chem. and
Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005*)

Abstract The application of in-situ Raman spectroscopy, particularly surface enhanced Raman spectroscopy (SERS), in electrochemistry is reviewed, including electrosorption, electroplating, corrosion, conducting polymers, batteries and nonaqueous media. Recent work on extending Raman study to transition metal surfaces as well as semiconductor surfaces are also outlined. The current advance in SERS study and the prospectus are also given.

Key words Surface enhanced Raman spectroscopy, electrochemistry, application, prospectus, review

References

- 1 田中群, 孙世刚, 罗瑾, 杨勇. 现场光谱电化学研究新进展. 物理化学学报, 1994, 10: 860
- 2 Schrotter and H. W. Klochner, in: Weber A. Ed. Raman Spectroscopy of Gases and Liquids. Berlin: Springer-Verlag, 1979, Vol. 11: 123
- 3 Chang R K, Furtak T E Eds. Surface enhanced Raman scattering, New York: Plenum Press, 1982
- 4 Otto A, Mrozek I, Grabhorn H and Akemann W. Surface-enhanced Raman scattering. J. Phys. Condens. Matter, 1992, 4: 1143
- 5 Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy. Rev. Mod. Phys., 1985, 57: 783
- 6 Efrima S, Surface-enhanced Raman scattering (SERS). in Bockris J O 'M, White R E and Conway B E (Eds.), "Modern Aspects of Electrochemistry", New York: Plenum Press, 1985, 16: 253
- 7 Fleischmann M, Hill I. Raman spectroscopy, in: Bockris J O 'M, White R E and Conway B E, Yeager E "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", New York: Plenum Press, 1985, 8: 373
- 8 Pettinger B, Surface enhanced Raman spectroscopy, in: Lipkowsky J, Ross P N. Eds. Adsorption of Molecules at Metal Electrodes, (VCH, New York, 1992), p. 285
- 9 Birke R Land Lombardi J R. Surface enhanced Raman spectroscopy. in Gale R J (Ed.). Spectroelectrochemistry-theory and practice, New York: Plenum Press, 1988
- 10 Hembree D M, Oswald J C, Smyre N R. Surface Enhanced Raman Microspectroscopy at Electrode Surfaces. Appl. Spectrosc., 1987, 41: 267
- 11 Macomber S H, Furtak T E. Surface-enhanced Raman scattering magnified photochemical activation of the silver electrode in aqueous halide electrolytes. Chem. Phys. Lett., 1982, 90: 439

- 12 Gao X P, Gosztola D, Leung L W et al. Surface-enhanced Raman scattering at gold electrodes: Dependence on electrochemical pretreatment conditions and comparisons with silver J. *Electroanal. Chem.*, 1987, 233: 211
- 13 Pettinger B, Phioptott M R, Gordon J G. Further observation of the surface-enhanced Raman spectrum of water on silver and copper electrodes. *Surf. Sci.*, 1981, 105: 469
- 14 Furtak T E, Current understanding of the mechanism of surface-enhanced Raman scattering. *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 150: 375
- 15 Fleischmann M, Graves P R, Robinson J. Enhanced and normal Raman scattering from pyridine adsorbed on rough and smooth silver electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 182: 73
- 16 Fleischmann M, Tian Z Q. The effects of the underpotential and overpotential deposition of lead and thallium on silver on the Raman spectra of adsorbates. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217: 385
- 17 Tian Z Q, Li W H, Zou S Z. Potential averaged surface enhanced Raman spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 1996, 50:1 569
- 18 Cline M P, Barber P W, Chang R K et al. Surface-enhanced electric intensities on transition- and noble-metal spheroids. *J. Opt. Soc. Am.*, 1986, B3: 15
- 19 Fleischmann M, Tian Z Q, Li L J. Raman spectroscopy of adsorbates on thin film electrodes deposited on silver substrates. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217: 397
- 20 Aramaki K, Uehara J. A SERS study on adsorption of some organic compounds on iron. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136: 1 299
- 21 Leung L W, Weaver M J. Extending the metal interface generality of surface-enhanced Raman spectroscopy: Underpotential deposited layers of mercury, thallium, and lead on gold electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217: 367
- 22 Leung L W, Weaver M J. Extending surface-enhanced Raman spectroscopy to transition-metal surfaces: Carbon monoxide adsorption and electrooxidation on platinum- and palladium- coated electrodes. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109: 5 113
- 23 Oblonsky L J, Devine T M, Ager J W. Surface-enhanced Raman scattering from pyridine adsorbed on thin layers of stainless steel. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141: 3 312
- 24 查英华,魏宝明,田中群,林昌健. 表面增强拉曼光谱用于不锈钢缓蚀机理的研究. *腐蚀科学与防护技术*, 1994, 6: 58
- 25 Van Duyne R P, Haushalter J P. Resonance Raman spectroelectrochemistry of semiconductor electrode: The Photooxidation of Tetrathiafulvalene at n-GaAs(100) in Acetonitrile. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88: 2 446
- 26 Feng Q, Cotton T M. A surface-enhanced resonance Raman study of the photoreduction of methylviologen on a P-InP semiconductor electrode. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90: 983
- 27 Zou S Z, Willians C T, Chen E K Y et al. Probing molecular vibrations at catalytically significant interfaces: A new ubiquity of surface-enhanced Raman scattering. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 3 811
- 28 Krasser W, Renouprez A J. Enhanced Raman spectroscopy of Coadsorbed Carbon Monoxide and Hydrogen on Small Nickel Particles. *J. Raman Spectrosc.*, 1981, 11: 425
- 29 Bilmes A., Rubim J C, Otto A et al. SERS from pyridine adsorbed on electrodispersed platinum electrodes. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 159: 89
- 30 Pettinger B, Friedrich A, Tiedemann U. Raman spectroscopy at metal electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 280: 49
- 31 Fleischmann M, Sockalingum D, Musiani M M. The use of infrared Fourier Transform techniques in the study

- of surface enhanced spectra. *Spectrochim. Acta*, 1990, 46A: 285
- 32 Huang Q J, Yao J L, Mao B W et al. Surface Raman spectroscopic studies of pyrazine adsorbed onto nickel electrodes. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 271: 101
- 33 Tian Z Q, Gao J S, Li X Q et al. Can Raman spectroscopy become a general technique for surface science and electrochemistry. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, 29:703
- 34 Ren B, Huang Q J, Cai W B et al. Surface Raman spectra of pyridine and hydrogen adsorbed at Pt and Ni electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 415: 175
- 35 Gao J S, Tian Z Q. Surface Raman spectroscopic studies of ruthenium, rhodium and palladium electrodes deposited on glassy carbon substrates. *Spectrochimica Acta A*, 1997, 53: 1 595
- 36 Tian Z Q, Ren B, Mao B W. Extending surface Raman spectroscopy to transition metal surfaces for practical applications I. Vibrational properties of thiocyanate and carbon monoxide adsorbed on electrochemically activated platinum surfaces. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101:1 338
- 37 Cai W B, Ren B, Liu F M et al. Investigation of surface-enhanced Raman scattering from platinum electrodes using a confocal Raman microscope: dependence of surface roughening pretreatment. *Surf. Sci.*, 1998, 406:9
- 38 Ren B, Liu F M, Xie J et al. In-situ monitoring of Raman scattering and photoilluminescence from silicon surfaces in HF solutions. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72: 933
- 39 Tian Z Q, Ren B, Chen Y X et al. Probing electrode/ electrolyte interfacial structures in the potential region of hydrogen evolution by Raman spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, 20: 3 829
- 40 Ren B, Yao J L, Li X Q et al. Applications of confocal Raman microscopy in electrochemistry. In: Heyns A M, The XVth International Conference on Raman Spectroscopy, New York: John Wiley & Sons Ltd., 1998: 808
- 41 Brolo A G, Odziemkowski M and Irish D E. An in situ Raman spectroscopic study of electrochemical processes in mercury-solution interphases. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, 29:713
- 42 Cooney R P, Reid E S, Fleischmann M. Thiocyanate adsorption and corrosion at silver electrodes: A Raman spectroscopic study. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1977, 73: 1 691
- 43 Wetzel H, Gerischer H, Pettinger B. Surface-enhanced Raman scattering from silver-cyanide and silver-thiocyanate vibrations and the importance of adatoms. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 80: 159
- 44 Weaver M J, Barz F, Gordon J G. Surface-enhanced Raman spectroscopy of electrochemically characterized interfaces: potential dependence of Raman spectra for thiocyanate at silver electrodes. *Surf. Sci.*, 1983, 125: 409
- 45 Gao X P, Weaver M J. Metal-adsorbate vibrational frequencies as a probe of surface bonding: halide and pseudohalide at gold electrodes. *J. Phys. Chem.*, 1986: 90: 4 057
- 46 Tian Z Q, Li W H, Qiao Z H. Molecular-level investigations of different types of coadsorption at Ag electrodes by Raman spectroscopy. *Russian. J. Electrochem.*, 1995, 31: 1 014.
- 47 Sharonov S, Nabiev I, Feofanov A et al. Confocal 3-dimensional scanning laser Raman-SERS-fluorescence microprobe spectral imaging and high-resolution applications. *J. Raman Spectrosc.*, 1994, 25: 699
- 48 田中群. 表面增强拉曼光谱研究电化学中的共吸附现象. *物理化学学报*, 1988, 4:344
- 49 Chen T T, Chang R K. Surface-enhanced Raman scattering of interfacial DOD, HOD, and OD⁻. *Surf. Sci.*, 1985, 158: 325
- 50 Tian Z Q, Sligalae S K, Zou S Z et al. The observation of SERS of water in a wide potential range from the Ag/ NaClO₄ system. *Electrochim. Acta*, 1994, 39: 2 195

- 51 Chen Y X, Zou S Z, Huang K Q et al. SERS studies of electrode/ electrolyte interfacial water II. librations of water correlated to hydrogen evolution reaction. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, 29: 749
- 52 Gosztola D, Weaver M J. Electroinduced structural changes in manganese dioxide + manganese hydroxide films as characterized by real-time surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 271: 141
- 53 Casado J, Otero T F, Hotta S, et al, Electrochemical doping in a series of alpha, alpha'-dimethyl end-capped oligothiophenyls—An FT-Raman confirmation of a radical cation generation. *Opt. Mater.*, 1998, 9: 82
- 54 Martin F, Prieto A C, De Saja J A et al. SERS study of the pyrrole polymerization. *J. Mol. Struct.*, 1988, 174: 363
- 55 田中群,雷良才,景遐斌. 苯胺在银和金电极上的表面增强拉曼光谱. *物理化学学报*, 1988, 4: 458
- 56 钟传健,田中群,田昭武. 吡咯电化学聚合的现场 ESR 波谱和 Raman 光谱研究. *中国科学 B*, 1989, 12: 1 259
- 57 陈衍珍,辜志俊,田中群. 导电聚合物单体的光电聚合. *物理化学学报*. 1993, 9(2): 277
- 58 Bukowska J, Jackowska K. In situ Raman studies of polypyrrole formation on a silver electrode. *Electrochim. Acta*, 1990, 35(2): 315
- 59 Fujita W, Teramae N, Haraguchi H. Formation of thiophene oligomers and polythiophene on a roughened gold electrode studied by surface enhanced Raman scattering. *Chem. Lett.*, 1994, 511
- 60 Fujita W, Ishioka T, Teramae N. Polymerization of pyrrole on a roughened gold electrode studied by surface enhanced Raman scattering. *Chem. Lett.*, 1994, 933
- 61 Wu L L, Luo J, Lin Z H. Spectroelectrochemical studies of poly-o-phenylenediamine. Part I. In situ resonance Raman spectroscopy. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 417: 53
- 62 Probst M, Holze R. Spectroelectrochemical investigation of polyxylydines. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 1996, 100: 1 286
- 63 Bazzazoui E A, Levi G, Aeiyaeh S et al. SERS spectra of polythiophene in doped and undoped states. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 6 628
- 64 Malinauskas A, Bron M, Holze R. Electrochemical and Raman spectroscopic studies of electrosynthesized copolymers and bilayer structures of polyaniline and poly(o-phenylenediamine). *Synthet. Metal.*, 1998, 92: 127
- 65 Fleischmann M, Sundholm G, Tian Z. Q. An SERS Study of Silver Electrodeposition from Thiourea and Cyanide Containing Solutions. *Electrochim. Acta*, 1986, 31: 907
- 66 Daujotis V and Kairys V. The mechanism of electroreduction of silver cyanide complexes in aqueous electrolytes-II. Interpretation of SERS data. *Electrochim. Acta*, 1998, 42:1 345
- 67 Reents B, Pleith W, Macagno V A and Lacconi G I. Influence of thiourea on silver deposition: Spectroscopic investigation. *J. Electroanal. Chem.*, 1998, 453:121
- 68 牛振江,姚士冰,周绍民. 现场表面拉曼光谱研究 Fe-Mo 合金诱导共沉积. *物理化学学报*, 1998, 14:1 074
- 69 Fleischmann M, Hill I R, Mengoli G et al. A comparative study of the efficiency of some organic inhibitors for the corrosion of copper on aqueous chloride media using electrochemical and surface-enhanced Raman scattering techniques. *Electrochim. Acta*, 1985, 30: 879
- 70 徐海波,余家康,董俊华. 硫脲和尿素在银电极上吸附行为的电化学和 SERS 研究. *腐蚀科学与防护技术*, 1997, 9:302
- 71 Thierry D, Leygraf C. Simultaneous Raman spectroscopy and electrochemical studies of corrosion inhibiting

- molecules on copper. *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132: 1 009
- 72 Musiani M M, Mengoli G. An Electrochemical and SERS Investigation of the Influence of pH on the Effectiveness of some Corrosion Inhibitors of Copper. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217:187
- 73 林仲华,王逢春,田中群. 2-氨基嘧啶对铜的缓蚀机理. *物理化学学报*, 1992, 8: 87
- 74 Hamilton J C, Farmer J, Anderson R J. In situ Raman spectroscopy of anodic films formed on copper and silver in sodium hydroxide solution. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133: 739
- 75 Huang W W, Frech P. In situ Raman studies of graphite surface structures during lithium electrochemical intercalation. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145: 765
- 76 钟发平,杨汉西,徐知三,查全性. 微型拉曼电解池现场研究硫酰氯的电化学还原. *物理化学学报*, 1992, 8: 266
- 77 Ostrovskii D, Torell L M, Appetecchi G B et al. An electrochemical and Raman spectroscopical study of gel polymer electrolytes for lithium batteries. *Solid State Ionics*, 1998, 106:19
- 78 Lo Y L, Hwang B J. In situ Raman studies on cathodically deposited nickel hydroxide films and electroless Ni-P electrodes in 1 M KOH solution. *Langmuir*, 1998, 14: 944
- 79 顾仁敖,曹佩根,孙如,曹文东,徐浩元. 非水体系表面增强拉曼光谱研究. *光散射学报*, 1998, 10:177
- 80 顾仁敖,宗亚平,冷永章. 非水体系中吡啶在银电极表面的表面增强喇曼散射. *光学学报*, 1989, 9: 1 041
- 81 Hill I R, Irish D E and Atkinson G F. Investigations of Silver Electrode Surface in Propylene Carbonate/Alkali Halide Electrolytes by Surface Enhanced Raman Scattering. *Langmuir*, 1986, 2:752
- 82 Xiao Y J, Wang T, Wang X Q, Gao X X. Surface-enhanced near-infrared Raman spectroscopy of nicotinamide adenine dinucleotides on a gold electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 433: 49
- 83 Bryant M A, Pemberton J E. Surface Raman scattering of self-assembled monolayers formed from 1-alkanethiols at Ag. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113: 3 629
- 84 Zhu T, Yu H Z, Cai S M et al. Electrochemical in-situ Raman study of azobenzene self-assembled monolayers on gold. *Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tec. A*, 1997, 29 479
- 85 Hatchett D W, Stevenson K J, Lacy W B et al. Electrochemical oxidative adsorption of ethanethiolate on Ag (111). *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 6 596
- 86 Tsen M, Sun L. Surface-enhanced Raman scattering from functionalized self-assembled monolayers. 1. Distance dependence of enhanced Raman scattering from a terminal phenyl group. *Anal. Chim. Acta*, 1995, 307: 333
- 87 Patterson M L, Weaver M J. Surface enhanced Raman spectroscopy as a probe of adsorbate-surface bonding: Simple alkenes and alkynes adsorbed at gold electrodes. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89: 5 046
- 88 Smith B D, Irish D E, Kedzierzawski P et al. A SERS study of the intermediate and poisoning species formed during the electrochemical reduction of CO₂ on Copper. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144: 4 288
- 89 Bryant M A, Joa S L and Pemberton J E. Raman scattering from monolayer Films of thiophenol and 4-mercaptopyridine at Pt surfaces. *Langmuir*, 1992, 8:753
- 90 Bryant S P and Furtak T E. Surface plasmon assisted Raman scattering from electrochemically controlled adsorbates on flat single crystal silver. *Electrochim. Acta*, 1991, 11/12:1 879
- 91 Brolo A G, Irish D E, Lipkowski J. Surface-enhanced Raman spectra of pyridine and pyrazine adsorbed on a Au (210) single-crystal electrode. FT-Raman Microscopy: Discussion and Preliminary Results. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101:3 906

- 92 Bruckbauer A and Otto A. Raman spectroscopy of pyridine adsorbed on single crystal copper electrodes. *J. Raman Spectrosc.* , 1998 , 29 :665
- 93 Futamata M, Highly-sensitive Raman spectroscopy using surface-plasmon-polariton. In: Heyns A M, The XVth International Conference on Raman Spectroscopy, New York: John Wiley & Sons Ltd. , 1998 , 356
- 94 Futamata M. High-sensitive Raman spectroscopy to characterize adsorbates on the electrode. *Surf. Sci.* , 1997 , 386 :89
- 95 Li W H, Tian Z Q, Gao J S, et al. In-situ time-resolved Raman spectroscopic studies of silver electrode in NaSCN solution. *Chin. Chem. Lett.* , 1993 , 4 :829
- 96 Shi C T, Zhang W, Birke R L et al. SERS investigation of the adsorption and electroreduction of 4-cyanopyridine on a silver electrode. *J. Electroanal. Chem.* , 1997 , 423 : 67
- 97 Messerschmidt R G and Chase D B. FT-Raman Microscopy: Discussion and Preliminary Results. *Appl. Spectrosc.* , 1989 , 43 :11
- 98 Yang X M, Tryk DA, Hashimoto K et al. Examination of the photoreaction of p-nitrobenzoic acid on electrochemically roughened silver using surface-enhanced Raman imaging (SERI). *J. Phys. Chem. B.* , 1998 , 102 : 4 933.
- 99 Yang X M, Tryk D A, Hashimoto K et al. Surface-enhanced Raman imaging (SERI) as a technique for imaging molecular monolayers with chemical selectivity under ambient conditions. *J. Raman Spectrosc.* , 1998 , 29 :725.
- 100 Ozeki T and Irish D E. The application of concentration-distance profiling Raman microspectroscopy to the study of the photoinduced crystallization of triethylenediamine triiodide upon a silver electrode. *J. Phys. Chem.* , 1992 , 96 :1 306
- 101 张树霖. 突破分辨率极限的拉曼光谱学—简介近场光学与近场拉曼光谱. *光散射学报* , 1997 , 9 : 47
- 102 李五湖, 田中群. 光导纤维拉曼光谱技术及其在化学中的应用. *光散射学报* , 1993 , 5 :50
- 103 Huy N Q, Jouan M and Dao N Q. Use of a mono-Fiber optrode in remote and in situ measurements by the Raman/laser/fiber optics (RLFO) method. *Appl. Spectrosc.* , 1993 , 47 :2 013
- 104 Tian Z Q, Li W H, Ren B. Simultaneous STM and Raman measurements on electrochemical interfaces. *J. Electroanal. Chem.* , 1996 , 401 :247