基于超微电极的原位电化学拉曼光谱

刘乃云, 吴丽文, 黄逸凡*

上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210

*通讯作者, E-mail: huangyf@shanghaitech.edu.cn

收稿日期: 2020-09-15; 接受日期: 2021-01-04; 网络版发表日期: 2021-01-12

国家自然科学基金(编号: 21872094, 21991152), 上海市青年科技英才扬帆计划项目(19YF1433400)资助项目

摘要 原位电化学拉曼光谱是一种重要的光谱电化学技术。基于超微电极的原位电化学拉曼光谱将拉曼光谱反映的结构信息与电极表面的电化学反应过程从实验上严格对应和关联, 为深刻理解电化学反应机理提供依据。本文综述了采用超微电极作为工作电极的原位电化学拉曼光谱的研究方法和应用进展, 总结了应用超微电极作为工作电极开展电化学拉曼光谱实验的方法和具有表面增强拉曼活性的超微电极制备方法, 展示了如何利用在超微电极表面获得的拉曼光谱与界面电化学反应过程的严格关联研究单个锌颗粒电化学氧化过程、吡啶分子在Au电极表面的电化学反应过程, 以及如何利用该技术能以高的信噪比和灵敏度同时测量光电流与分子反应这一特性研究对巯基苯胺选择性光氧化反应。采用超微电极作为工作电极的原位电化学拉曼光谱技术极大拓展了拉曼光谱技术的研究范围, 有望成为探索(光)电化学反应的有力工具。

关键词 超微电极, 谱学电化学, 拉曼光谱

1 引言

电极/电解质界面和电极过程动力学是现代基础电化学研究的重要方向。表征和理解电化学界面和电极过程是研究的关键。常规电化学研究方法主要通过施加电势或电流信号并测量相应的电流、电势和电量等响应信号来获得电化学界面、反应动力学等信息^[1]。这些方法难以直接在分子水平上获得反应物、反应中间物种和产物等关键信息。将具有高能分辨率的谱学技术应用于表征电化学反应过程, 特别是发展原位电化学光谱技术, 能够获得电化学反应过程的微观信息(如分子水平上的信息、表面形貌等), 为深刻理解电化学反应机理、研究电极/电解质界面过

程和动力学提供证据^[2]。目前, 已有一些光谱技术应用于电化学界面过程的原位表征, 如表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)^[3]、红外光谱技术(Infrared absorption spectroscopy, IRAS)^[4]等。

由于受到广泛用作溶剂的水分子的影响很小且能够检测振动频率很低的物种, 原位电化学常规拉曼光谱(Electrochemical normal Raman spectroscopy, EC-NRS)和表面增强拉曼光谱(Electrochemical SERS, EC-SERS)已成为原位研究电化学反应的有力工具。特别是SERS技术具有极高灵敏度和表面敏感性, 在一定条件下可以检测材料表面的单个分子^[3,5,6]。自从在粗糙的Ag电极表面获得吡啶的EC-SERS光谱以来^[7-9], EC-

引用格式: Liu N, Wu L, Huang YF. *In-situ* electrochemical Raman spectroscopy on ultramicroelectrodes. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 256–263, doi: [10.1360/SSC-2020-0179](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0179)

SERS已经成功地应用于研究电极溶液界面和表面电化学反应^[3,10-12]。例如, Weaver等^[13]利用EC-SERS表征了硝基苯在Au电极表面电化学分步还原的中间体; Gewirth^[14,15]应用EC-SERS表征了氧还原反应中的过氧化物; Tian等^[16,17]结合EC-SERS与理论计算, 表征了Ag电极表面苄基氯的还原路径并系统研究了反应机理; Koper等^[18]应用EC-SERS发现乙醇和乙醛的电化学氧化过程需在Pt电极表面形成甲基吸附物种等。在EC-SERS基础之上发展而来的电化学针尖增强拉曼光谱(Electrochemical tip-enhanced Raman spectroscopy, EC-TERS)^[19]和壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(Electrochemical shell-isolated nanoparticles-enhanced Raman spectroscopy, EC-SHINERS)^[11,12]等技术进一步拓展了原位电化学拉曼光谱技术的应用范围并推动了表面电化学的发展。特别是在原子级平整的单晶电极表面探测到的中间物种为理解电化学反应提供了更为准确而具体的物理图像, 如单晶Pt、Au、Cu等电极的氧化过程^[11,20-22], 及Pt单晶表面的氧气还原反应过程^[12]。至今, 已有大量优秀的综述文献, 系统地总结了原位电化学拉曼光谱技术的原理、方法和应用^[3,11,23,24]。本文将综述近年来基于超微电极的EC-NRS和EC-SERS, 从方法和应用的角度展示将超微电极应用于光谱电化学研究的独特优势及潜在的应用。

2 基于超微电极的EC-NRS和EC-SERS

关联拉曼光谱反映的结构信息和电化学界面/电化学反应是深刻理解拉曼光谱和电化学反应并进一步拓展EC-SERS或EC-NRS应用的关键。超微电极是尺寸至少在一个维度上小于25 μm 的电极^[1], 其尺寸将小于线性扩散的扩散层厚度。超微电极具有尺寸小、传质速率快、时间常数小等特点, 已经被应用于研究多种电极过程^[25,26]。将直径为数微米超微电极应用于EC-SERS或EC-NRS可以使得拉曼光谱光斑覆盖整个工作电极, 可以在实验上严格关联拉曼光谱所反映的信息和传统电化学方法获得的电化学反应的信息。尽管基于超微电极的电化学原位拉曼光谱还只是处于初步发展的阶段, 具体研究工作较少, 但其具有的独特优势使得其有望在未来的电化学研究中扮演重要的角色。

2.1 采用超微电极作为工作电极的原位电化学拉曼光谱电解池的设计

光谱电化学的研究目的是在微观水平上直接获得电化学反应的信息。但由于光谱测试的需要, 进行光谱电化学实验时使用的光谱电化学电解池的设计往往不同于通常使用的电化学电解池。例如, 为了激发和收集光谱, 在工作电极上方需要采用平整、透明的光学窗片将体系与环境隔离; 为了尽可能避免受到溶液中物种的干扰, 需要控制光学窗片与电极之间的溶液层厚度很薄(外反射式EC-IRAS光谱实验中电极-窗片间溶液层厚度约为数微米, 拉曼光谱实验中该厚度约为数百微米。溶液层的厚度远小于普通大电极扩散层的厚度)。这些设计或多或少地影响了工作电极表面的电极过程。例如, 电化学反应的反应物或产物的传质因扩散受限而发生改变, 最终影响了反应的速率。

通常情况下, EC-SERS或EC-NRS实验使用直径为1至2 mm(或更大)的电极作为工作电极; 为了获得足够的光谱灵敏度, 拉曼光谱的激发光和散射光需要通过显微镜。通过控制电极电势或电流, 将电化学反应和拉曼光谱关联在一起。在综合考虑光谱和电化学测试的需求下, 经过显微镜物镜聚焦的、照射在电极表面的拉曼光谱的光斑约为数微米。拉曼光谱的光斑远小于工作电极的尺寸。由此可见, 在直径为1至2 mm的工作电极上获得的电化学信号和拉曼光谱信号来源并不一致, 难以进一步深入关联工作电极表面的电极过程和分子水平的信息。

将直径为数微米的超微电极应用于EC-SERS或EC-NRS可以使得拉曼光谱光斑覆盖整个工作电极, 如图1(a)所示。笼统而言, 它具有如下独特的优势: (1)从实验上保证电化学信号和拉曼光谱信号来源于同一区域, 严格关联拉曼光谱所反映的信息和传统电化学方法获得的电化学信息。(2)由于超微电极的扩散层很薄, 即使电极上方的溶液层厚度仅为500 μm , 在光谱电解池中获得电化学测试结果与在通常的电化学电解池中获得的结果相同, 可将光谱测试与电化学测试直接关联、比较。(3)由于超微电极基本上可以被拉曼光谱光斑覆盖, 拉曼光谱的激发光可以同时激发拉曼散射和光电化学, 基于超微电极的拉曼光谱电化学即能用于研究电极表面的光电化学过程, 进一步拓展EC-SERS的研究范围。

图1 超微电极表面EC-SERS示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of the EC-SERS on an ultramicroelectrode (color online).

2.2 采用超微电极作为工作电极优化了原位电化学拉曼光谱实验中的传质过程

应用超微电极作为工作电极开展光谱电化学实验能够在很大程度上消除光谱电化学电解池对电化学过程的影响。图2(a, b)分别比较了在普通电化学电解池和拉曼光谱电解池里Pt盘电极和Pt圆盘超微电极表面氧还原反应(Oxygen reduction reaction, ORR)的循环伏安图。由图2(a)可见, 在两类电解池中可获得完全相同的循环伏安图, 这表明在拉曼光谱电解池中Pt超微电极表面的电化学过程与普通电化学电解池中的电化学过程是一致的, EC-NRS或EC-SERS的结果完全可以反映常规电化学实验里电化学过程的特征。若采用常规的大电极进行实验, 如图2(b)所示, 可以看到拉曼光谱电解池中由于电极表面到光谱电解池窗片之间溶液层小, 氧气分子的扩散受限, ORR电流明显减小。由此可见, 采用超微电极作为工作电极的EC-NRS或EC-SERS的结果更能反映常规电化学测试条件下电极过程的特征。

2.3 单颗粒原位拉曼光谱电化学研究

在应用原位拉曼光谱电化学研究小颗粒材料(如微米、纳米材料)时, 颗粒之间不可避免存在的差异导致光斑下获得的光谱无法准确、完整地反映整个电极表面的电化学过程。利用在超微电极获得的拉曼光谱与电化学信号一一对应, 可以深入分析电极材料的结构和电化学性能之间的关系。特别是在超微电极上构建单个颗粒, 就能准确地研究单个颗粒的光谱电化学,

图2 (a) 10 μm Pt超微电极和(b) 2 mm Pt电极在普通电化学电解池和拉曼光谱电解池中的循环伏安曲线。拉曼电解池中, 电极表面到光谱电解池窗片之间的距离约为500 μm 。所有测试都是在氧气饱和的0.5 M H_2SO_4 电解液中进行(网络版彩图)

Figure 2 Voltammogram of ORR on an 10 μm Pt ultramicroelectrode (a) and 2 mm Pt (b) electrode in a normal cell or Raman spectroelectrochemical cell. In the Raman spectroelectrochemical cell, the distance between the electrode surface and optical window is about 500 μm . All measurements were performed in a 0.5 M H_2SO_4 electrolyte saturated by oxygen gas (color online).

排除颗粒之间的差异对实验结果的影响。Scherson等^[27-32]在超微电极表面开展了单个颗粒的光谱电化学的研究。例如, 他们在钨探针(被薄聚合物层包裹仅暴露针尖)尖端构建了单个Zn微米颗粒作为工作电极, 同时获得了该单个Zn颗粒氧化还原过程的原位拉曼光谱和循环伏安曲线, 研究了Zn/MnO₂电池的充放电行为^[27,28]。图3所示为该单个Zn微米颗粒在1 M KOH溶液中的电化学氧化过程的原位EC-NRS光谱。图3(a)中曲线a为Zn微米颗粒稳定在-1.55 V的原位拉曼光谱。当电极电势阶跃至-0.8 V, 通过电量为2 mC cm⁻²之后, Zn颗粒氧化钝化, 获得了如曲线b所示拉曼光谱。对比这两个电极电势下的拉曼光谱可以发现, 在

图 3 (a) 锌颗粒(120 μm 直径)在 $E_0 = -1.55 \text{ V}$ 处的原位拉曼光谱(曲线a), 在 $E_{\text{pas}} = -0.8 \text{ V}$ 处通过电量 $Q_{\text{pas}} = 2.88 \text{ mC cm}^{-2}$ 钝化后光谱(曲线b), 随后在 E_0 处极化15~20分钟后光谱(曲线c), 在 $E_{\text{pas}} = -0.8 \text{ V}$ 通过同样电量后光谱(曲线d). (b) 氧化锌和氢氧化锌粉末的非原位拉曼光谱^[28] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Set of water-band normalized *in situ* Raman for a fresh (not cycled) Zn particle *ca.* 120 μm in diameter (ϕ) polarized at $E_0 = -1.55 \text{ V}$ (curve a), following passivation at $E_{\text{pas}} = -0.8 \text{ V}$ after passing a total charge $Q_{\text{pas}} = 2.88 \text{ mC cm}^{-2}$ (curve b), after subsequent polarization at E_0 for 15–20 min (curve c), and following re-passivation at $E_{\text{pas}} = -0.8 \text{ V}$ after passing the same Q_{pas} . (b) *Ex situ* Raman spectra for ZnO and Zn(OH)_2 powders^[28] (color online).

-0.8 V 钝化后, 在350 及 610 cm^{-1} 处各有一个谱峰和一个肩峰, 这与晶态ZnO或 Zn(OH)_2 的非原位获得的谱带有很大的不同(图3(b)); 565 cm^{-1} 处的强峰归属于ZnO中存在的间质Zn和氧空位. 在此之后, 将电极电势控制 -1.55 V 处, Zn颗粒还原为单质态(曲线c). 再次将电极电势极化在 -0.8 V 时, 获得原位拉曼光谱d. 可以看到, 第二次氧化后的光谱与第一次类似, 但是在 440 cm^{-1} 位置处出现了尖锐的峰. 通过对比ZnO晶体的拉曼光谱, 可以认定有晶态ZnO生成. 由此可见, Zn颗粒的氧化还原过程并不是完全可逆的, 晶体ZnO需要多次氧化还原之后才能生成. 还可以看到, 通过基于超微电极的EC-NRS可以在分子水平上追踪并定量关联单个颗粒的氧化还原过程和材料的结构变化.

2.4 深度关联吸附在电极表面的分子的结构变化与电化学过程

由于传质等因素, 在通常使用的大电极表面, 难以保证整个电极表面的电化学过程是均一一致的. 因此, 人们也尝试在EC-SERS中使用超微电极作为工作电极关联吸附在电极表面的分子的结构变化与电化学过程. 相比于EC-NRS, EC-SERS需要制备具有SERS活性的超微电极. 通常情况下, 纳米级粗糙的Au、Ag、Cu结构具有优良的SERS活性, 而粗糙的纯过渡金属仅有微弱的增强活性^[23]. 因此, 在超微电极表面进行EC-SERS研究, 首先就要在超微电极表面构建具有SERS活性的纳米级粗糙结构. 在通常的大电极表面构建具有SERS活性的粗糙结构包括电化学氧化还原、滴涂或自组装化学合成的纳米材料、微纳加工等方法. 但是, 由于超微电极尺寸太小, 常规的方法难以直接应用于制备具有SERS活性的超微电极. Chung等^[33]通过负压吸附的方式将Au壳状微颗粒连接到Ru涂覆的毛细管上, 然后通过还原Au壳状微颗粒内表面前驱体的方式使微壳与Ru膜进行机械和电学接触制备了具有SERS活性的Au超微电极. Au壳状微颗粒的尺寸及表面形貌可以通过选择不同的聚合物和改变电镀过程进行调控. 在此具有SERS活性的Au超微电极上, 同时获取了原位光谱和电化学信息, 并根据不同电极电势下吡啶的振动光谱中ring-breathing mode (ν_1 , 1008 cm^{-1}) 和C–H in-plane deformation mode (ν_{12} , 1029 cm^{-1}) 的强度分析了吡啶的吸附行为. 实验结果显示, 在更负的电极电势下, ν_1 模式强度提升, 并从 1011 cm^{-1} 红移至 1008 cm^{-1} , 而 ν_{12} 模式强度对应降低了. 在相对更正的电极电势下, 吡啶分子倾向于以平躺吸附的构型, 通过 π 轨道与金属表面相互作用. 当电极电势更负时, N原子上的孤对电子与金属表面直接成键, 形成直立或稍微倾斜的构型. 此外, 还可以看到 ν_1 和 ν_{12} 模式的频率与电极电势相关. ν_1 在更负电极电势的振动伸缩可能被液体-金属界面上形成的更厚的水层阻碍, 因此对应峰位发生了红移. 这些结果说明吸附的吡啶分子取向随着施加的电化学电极电势改变. 当电极电势经过电势循环扫描恢复后, ν_1 的强度基本恢复, 只是略有降低. 这些实验中观察到的EC-SERS光谱频率和强度的变化表明使用了超微电极作为工作电极的EC-SERS可以在分子水平上原位研究界面电化学过程.

2.5 原位表征光电化学反应

光电化学是近年来进展迅速的电化学分支之一。为了从本质上理解光电化学反应, 需要开展光电化学反应的原位表征。迄今, 电极界面光电化学反应的原位表征主要依赖IRAS、UV-Vis吸收光谱、电子顺磁共振(Electron paramagnetic resonance, EPR)等^[34-40]。利用原位电化学拉曼光谱研究光电化学需要将拉曼光谱的光斑覆盖在发生光电化学反应的电极表面, 并同时记录光电流。由于超微电极几乎完全被激光光斑覆盖, 这极大地减小了来自电极表面未被光照的区域的电流, 提高了检测激光引起的光电化学电流的信噪比。因此, 我们将基于超微电极的EC-SERS应用于光电化学的研究, 发展了采用超微电极作为工作电极的 μ PEC-SERS (Microphotoelectrochemical SERS), 并将其应用于研究金属电极表面的光电化学。为了获得SERS活性, Ag UME在KCl溶液中进行电化学氧化还原循环(Oxidation-reduction cycles, ORC)粗糙^[23]。控制工作电极的电极电势为0.25 V、保持10秒钟。然后, 将电极电势阶跃至-0.25 V并保持1分钟。重复20~30次上述步骤之后即可获得具有SERS活性的粗糙Ag UME。在 μ PEC-SERS实验中, 拉曼光谱激发光同时激发电化学反应和电极表面分子的SERS。以等离子激元介导的化学反应(PMCR)为例, 我们研究了热电子转移与分子反应相联系^[41]。以PATP (*p*-aminothiophenol)反应生成DMAB (dimercaptoazobenzene)是PMCR的模型反应。在PATP的转化中, 两个PATP分子经过四电子和四质

子过程氧化产生一个DMAB分子。图4是不同功率密度激光(632.8 nm)激发的粗糙Ag UME上吸附PATP的SERS光谱和对应时间电流(*i*-*t*)曲线(溶液: 0.1 M NaClO₄, 电位为-0.3 V)。反应过程中电解质溶液保持与空气接触, 所以空气中的³O₂溶解在电解池溶液中。如图4所示, 当激光功率密度为 $1 \times 10^3 \text{ mW cm}^{-2}$ 时, SERS光谱显示出PATP光谱的典型特征, 而对应的*i*-*t*曲线未显示光电流响应。当激光功率密度提高至 $1.6 \times 10^6 \text{ mW cm}^{-2}$ 时, SERS光谱出现了归属为DMAB的特征峰(1144 cm^{-1} 、 1391 cm^{-1} 和 1439 cm^{-1}), 同时记录到了大约30 pA的光电流。当激光功率密度进一步提高至 $8 \times 10^6 \text{ mW cm}^{-2}$ 时, DMAB谱峰的强度是激光功率密度为 $1.6 \times 10^6 \text{ mW cm}^{-2}$ 时的两倍, 记录到的光电流为150 pA。SERS光谱特征和光电流响应结果说明了PATP的转化与光电流相关。

SERS光谱和光电流的关联一方面表明PATP分子的氧化过程和光电流产生过程有关, 另一方面也表明可以通过光电流研究PATP反应的机理。通过对比氧气饱和和氩气饱和时相同电位下的光电流, 可以发现该还原性阴极光电流为氧还原光电流。因此, 该氧还原光电流源于粗糙Ag超微电极上的热电子转移至³O₂。进一步的实验表明光电流与激光器的功率呈线性关系(图5(a, b))。在此基础上, 在相同的电极电势下, 为更好地研究激光波长与光子转换为光电流效率的关系, 我们将光电流按激光的光子数进行了线性缩放。如图5(c)所示, 在-0.4 V、632.8 nm激光激发的条件下, 发现粗糙Ag超微电极表面的光电流大于光滑Ag超微电极表面的光电流。图5(d)所示不同波长激光激发的粗糙Ag超微电极上的光子转化光电流的效率按如下顺序降低: 532 nm > 632.8 nm > 785 nm。这些结果表明光电流是由等离子激元被激发的效率决定。

同时, 我们注意到, PATP到DMAB的转化是氧化反应, 而光电流是氧还原的阴极电流。PATP到DMAB的氧化转化与氧还原的阴极电流的关联表明PATP与氧还原过程中产生的表面氧物种有关。如图5(d)所示, 比较不同电极电势下、不同波长激光激发的粗糙Ag超微电极上的光电流, 可以发现该光电流在-0.3 V达到最大, 且与波长无关。而ORR电化学电流在-0.5 V处到达扩散限制值, 说明热电子转移产生了活性氧物种。正是这些氧物种选择性地使PATP氧化为DMAB。这些结果也表明, SERS光谱与光电化学反应电流的同

图4 不同强度激光光照下Ag电极上等离子激元介导的PATP选择性氧化的(a) μ PEC-SERS光谱和(b)电流时间曲线(I, $1 \times 10^3 \text{ mW cm}^{-2}$; II, $1.6 \times 10^6 \text{ mW cm}^{-2}$; III, $8 \times 10^6 \text{ mW cm}^{-2}$)。电解质溶液为 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaClO}_4$, 电位为-0.3 V^[41] (网络版彩图)

Figure 4 Illumination time-dependent μ PEC-SERS spectra (a) and chronoamperometric *i*-*t* curves (b) of the plasmon-mediated selective oxidation of PATP on Ag at -0.3 V in 0.1 M NaClO₄ with a series of power densities. (I, $1 \times 10^3 \text{ mW cm}^{-2}$; II, $1.6 \times 10^6 \text{ mW cm}^{-2}$; III, $8 \times 10^6 \text{ mW cm}^{-2}$)^[41] (color online).

图 5 (a)粗糙Ag超微电极上不同功率激光作用下的计时电流(电极电势: -0.4 V, 激光波长: 632.8 nm);(b)粗糙Ag超微电极上以 532 nm或 632.8 nm激光激发的光电流随激光功率变化(电极电势: -0.4 V); (c)光亮或粗糙Ag超微电极上不同激光波长作用下的计时电流(电极电势: -0.4 V); (d)粗糙Ag超微电极上光电流随激光波长和电极电势变化。所有测试都是在 0.1 M NaClO_4 电解质溶液中进行^[25] (网络版彩图)

Figure 5 (a) Power-dependent laser-chopped i - t curves on a roughened Ag ultramicroelectrode at -0.4 V excited by a 632.8 nm laser; (b) power-dependent photocurrent on a roughened Ag ultramicroelectrode at -0.4 V excited by 532 nm and 632.8 nm lasers; (c) laser-chopped i - t curves on a smooth and roughened Ag UME at -0.4 V; (d) potential- and wavelength-dependent photocurrent on a roughened Ag ultramicroelectrode. All measurements are performed in a 0.1 M NaClO_4 electrolyte [25] (color online).

步测量可以为一些复杂PMCRs的热电子传递、中介物质和分子反应物的关联提供前所未有的信息。

3 总结和展望

光谱电化学为从微观结构的角度理解电化学过程提供直接的实验证据, 进而帮助催化剂、反应条件的设计, 因而在现代电化学研究中发挥越来越重要的作用。将超微电极应用于电化学原位拉曼光谱实验(EC-SERS或EC-NRS)可消除光谱电化学电解池对电化学过程的影响, 获得与传统电化学测试完全吻合的实验结果。同时, 由于超微电极可以被拉曼光谱实验光斑完全覆盖, 可从实验上严格关联拉曼光谱和传统电化学方法获得的电化学信息。使用超微电极作为EC-SERS或EC-NRS的工作电极还可以提高检测激光引起的光电化学电流的信噪比, 是研究金属电极表面的光电化学有利的工具。已有的实验结果表明, 基于超微电极的原位电化学拉曼光谱技术优于已有的电化学拉曼光谱方法。可以预见, 该技术的发展, 特别是电极制备、电流检测等方面的进步, 会进一步提高该技术的灵敏度和实用性, 拓展原位电化学拉曼光谱技术的应用范围, 成为电化学界面和电化学过程研究的一种强大的工具。

在谱学电化学技术中应用超微电极特别有利于从实验上深度关联原位光谱和电化学表征, 为更深入地理解电极/电解质表界面结构和电极过程之间的“构效关系”电极过程提供支持。因此, 在光谱电化学技术中应用超微电极将为发展工况条件下的新型谱学技术提供新的思路。

参考文献

- Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley&Sons, 2001
- White RE, Bockris JO, Conway BE, Yeager E. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 8, Experimental Methods in Electrochemistry*. New York: Plenum Press, 1980
- Wu DY, Li JF, Ren B, Tian ZQ. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 1025–1041
- Li JT, Zhou ZY, Broadwell I, Sun SG. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 485–494
- Nie S, Emory SR. *Science*, 1997, 275: 1102–1106
- Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, Perelman LT, Itzkan I, Dasari RR, Feld MS. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 1667–1670
- Fleischmann M, Hendra PJ, McQuillan AJ. *Chem Phys Lett*, 1974, 26: 163–166
- Albrecht MG, Creighton JA. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 5215–5217
- Jeanmaire DL, Van Duyne RP. *J Electroanal Chem Interfacial Electrochem*, 1977, 84: 1–20
- Tian ZQ, Ren B. *Annu Rev Phys Chem*, 2004, 55: 197–229
- Li JF, Zhang YJ, Ding SY, Panneerselvam R, Tian ZQ. *Chem Rev*, 2017, 117: 5002–5069
- Dong JC, Zhang XG, Briega-Martos V, Jin X, Yang J, Chen S, Yang ZL, Wu DY, Feliu JM, Williams CT, Tian ZQ, Li JF. *Nat Energy*, 2019, 4:

60–67

- 13 Gao P, Gosztola D, Weaver MJ. *J Phys Chem*, 1988, 92: 7122–7130
- 14 Li X, Gewirth AA. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 7086–7099
- 15 Li X, Gewirth AA. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5252–5260
- 16 Wang A, Huang YF, Sur UK, Wu DY, Ren B, Rondinini S, Amatore C, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 9534–9536
- 17 Huang YF, Wu DY, Wang A, Ren B, Rondinini S, Tian ZQ, Amatore C. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17199–17210
- 18 Lai SCS, Kleyn SEF, Rosca V, Koper MTM. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 19080–19087
- 19 Zeng ZC, Huang SC, Wu DY, Meng LY, Li MH, Huang TX, Zhong JH, Wang X, Yang ZL, Ren B. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 11928–11931
- 20 Huang YF, Kooyman PJ, Koper MTM. *Nat Commun*, 2016, 7: 12440–12446
- 21 Li CY, Dong JC, Jin X, Chen S, Panneerselvam R, Rudnev AV, Yang ZL, Li JF, Wandlowski T, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 7648–7651
- 22 Bodappa N, Su M, Zhao Y, Le JB, Yang WM, Radjenovic P, Dong JC, Cheng J, Tian ZQ, Li JF. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 12192–12196
- 23 Tian ZQ, Ren B, Wu DY. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9463–9483
- 24 Wang X, Huang SC, Huang TX, Su HS, Zhong JH, Zeng ZC, Li MH, Ren B. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4020–4041
- 25 Anderson TJ, Zhang B. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2625–2631
- 26 Kim J, Dick JE, Bard AJ. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2587–2595
- 27 Shi Q, Rendek LJ, Cai WB, Scherson DA. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: E35
- 28 Jebaraj AJJ, Scherson DA. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 1192–1205
- 29 Dokko K, Shi Q, Stefan IC, Scherson DA. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 12549–12554
- 30 Palencsar A, Scherson DA. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: E1
- 31 Luo Y, Cai WB, Scherson DA. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4: A101
- 32 Shi Q, Takahashi Y, Akimoto J, Stefan IC, Scherson DA. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8: A521
- 33 Kim BJ, Lee DJ, Kim YR, Lim SY, Bae JH, Kim KB, Chung TD. *Adv Mater*, 2012, 24: 421–424
- 34 Howe RF, Gratzel M. *J Phys Chem*, 1987, 91: 3906–3909
- 35 Nakamura R, Nakato Y. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 1290–1298
- 36 Cummings CY, Marken F, Peter LM, Upul Wijayantha KG, Tahir AA. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1228–1234
- 37 Zandi O, Hamann TW. *Nat Chem*, 2016, 8: 778–783
- 38 Zhang Y, Zhang H, Liu A, Chen C, Song W, Zhao J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3264–3269
- 39 Francàs L, Corby S, Selim S, Lee D, Mesa CA, Godin R, Pastor E, Stephens IEL, Choi KS, Durrant JR. *Nat Commun*, 2019, 10: 5208
- 40 Mesa CA, Francàs L, Yang KR, Garrido-Barros P, Pastor E, Ma Y, Kafizas A, Rosser TE, Mayer MT, Reisner E, Grätzel M, Batista VS, Durrant JR. *Nat Chem*, 2020, 12: 82–89
- 41 Huang YF, Wang W, Guo HY, Zhan C, Duan S, Zhan D, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 8483–8489

In-situ electrochemical Raman spectroscopy on ultramicroelectrodes

Naiyun Liu, Liwen Wu, Yi-Fan Huang^{*}

School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China

^{*}Corresponding author (email: huangyf@shanghaitech.edu.cn)

Abstract: *In-situ* electrochemical Raman spectroscopy is an important spectroelectrochemical technique. Combining ultramicroelectrodes and EC-SERS can strictly correlate the structural and chemical information in Raman spectra with the electrochemical processes on electrode surface, which enable mechanistic analysis. This article reviews the research methods and applications of *in-situ* electrochemical Raman spectroscopy with ultramicroelectrodes as working electrodes, and summarizes the methods of electrode preparation, and demonstrates the use of the correlation between Raman spectroscopy and electrochemistry obtained at the ultramicroelectrode in studying the surface species in the electrochemical oxidation of a single zinc particle and the electrochemical adsorption of pyridine on Au surface, and elucidating the selective photooxidation reaction of *p*-aminothiophenol by simultaneously measuring molecular reactions and photocurrents with high signal-to-noise ratio and sensitivity. The *in-situ* electrochemical Raman spectroscopy with an ultramicroelectrode as the working electrode has greatly expanded the researches of Raman spectroscopy, and is promising to be a powerful tool for studying electrochemical and photoelectrochemical reactions.

Keywords: ultramicroelectrodes, spectroelectrochemistry, Raman spectroscopy

doi: [10.1360/SSC-2020-0179](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2020-0179)