

表面增强拉曼光谱在电化学中的应用及进展^{*}

田中群^{**} 任 斌 王仲权

(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)

Electrochemical Applications and Prospectus of Surface Enhanced Raman Spectroscopy

Tian Zhongqun Ren Bin Wang Zhongquan

(State Key Laboratory of Physical Chemistry for Solid Surfaces, Department of Chemistry and Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

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

谱学电化学与激光拉曼光谱电化学技术

电化学研究起源于 179 年 Galvani 发现的“动物电”现象, 目前已发展成为物理化学的一个重要分支, 它主要研究电子导体 - 离子导体, 离子导体 - 离子导体的界面现象、结构和化学过程。电化学与材料、能源、环境、信息科学乃至生命科学的发展皆有着密切的联系; 另一方面, 电子学、量子化学、结构化学、谱学、固体物理、高分子化学、催化动力学、流体力学、计算机科学的新成就不断地渗透到电化学里, 使这门古老的科学有着广阔的发展前途^[1-6]。常规电化学研究方法主要是通过电信号作为激励和检测手段, 用电流、电位和电荷测量来获得有关电极/电解质溶液界面的结构、电极过程的机理和动力学性质。由于其高的灵敏度, 所以可探测在电化学界面发生的亚单原子(分子)层的变化。但是传统电化学方法有一定的局限性, 例如: 它不具有表征具体分子的能力, 无法适应深入至微观研究的要求, 在复杂的多物种体系中, 常规电化学方法仅可提供电极反应的各种

* 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

微观信息的总和,难以准确地鉴别电极上的各反应物、中间物和产物并解释电化学反应机理。并且它也不能适应当代电化学日益扩大的研究对象需要。而七十年代迅速发展起来的谱学技术在电化学中的应用促使电化学研究由宏观到微观、由经验及唯象到非唯象、由统计平均深入到分子水平^[1-6]。近年来,谱学技术随着仪器的性能(特别是检测灵敏度)的不断提高和新技术的涌现,其应用范围不断扩展,大大加速了从分子水平研究电化学体系的进程,把谱学方法与其常规电化学方法相结合的谱学电化学已成为在分子水平上现场表征和研究电化学体系的重要手段,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有可喜的结果和引人注目的成就^[2-6]。

根据谱学电化学技术能否被直接用于研究电极-溶液界面可将它们分为现场(*in-situ*,又称原位)技术和非现场(*ex-situ*,又称非原位)技术。许多表面技术由于工作在高真空条件下并采用电子或离子束作为入射源而难以原位研究电化学固-液体系,现场谱学电化学方法则可直接在电化学真实条件下获得电极界面的质性和结构信息,而更加受到重视。入射光容易穿过固-液体系的溶液层或具有光学透明的固体电极材料,通过光入射至样品表面(界面)可导致反映电化学界面结构与性质的各种电、热、声和光信号。因此,以光为激励和检测手段的光谱电化学方法随着激光技术和相关的光谱技术的迅速发展而日益受到重视,已成为现场谱学电化学的最重要的分支之一^[6]。

电化学振动光谱技术在现场谱学电化学方法中占有重要地位,能应用于现场电化学研究的分子振动光谱通常包括红外光谱、和频(Sum Frequency Generation, SFG)和拉曼光谱,三者都能提供分子的微观结构信息。在电化学研究中最普遍使用和最重要的溶剂是水,它在红外区具有强吸收,而在可见光区并不吸收,且水的拉曼散射很弱,因此,拉曼光谱在水溶液中测试所受溶液的干扰小。此外,拉曼光谱扫描范围宽(在 $4000\sim 4\text{cm}^{-1}$ 光谱区可一次完成),并且样品和电解池材料无特殊要求,比较红外光谱和 SFG更适合于研究电化学体系。适用于电化学研究的拉曼电解池可参见文献^[7-10],我们目前使用的电化学拉曼光谱系统的方框图如图一所示。

但是,拉曼散射也具有它自身的缺点,在没有表面增强或共振增强的情况下,一般分子的微分拉曼散射截面只有甚至低于 $10^{-29}\text{cm}^{-2}\text{s}\cdot\text{r}^{-1}$ ^[11],所以对于单分子层的吸附物种来说,如果使用常规的拉曼谱仪,其拉曼信号强度一般低于光子计数/秒(cps),这使得大多数吸附物种的非增强的拉曼信号强度都低于常规谱仪的检测灵敏度。即对于大多数体系,由于拉曼散射太弱而无法用常规的实验方法检测到所需的表(界)面信号。通常采用两种途径增大拉曼散射截面,即通过共振拉曼散射(Resonance Raman Scattering, RRS)和表面增强拉曼散射(Surface Enhanced Raman Scattering, SERS)技术。SERS效应可使得吸附在某些金属表面的物种的拉曼散射信号异常地增强几个数量级^[12-15]。因此自从 SERS现象发现以来, SERS技术在电化学研究中的应用日益受到重视,其在电化学体系中的应用范围越来越广泛。本文将主要介绍有关表面增强拉曼散射在电化学中的应用,并将着重介绍近年来的进展及其前景,前期工作的综述可参考有关文献^[16-18]。

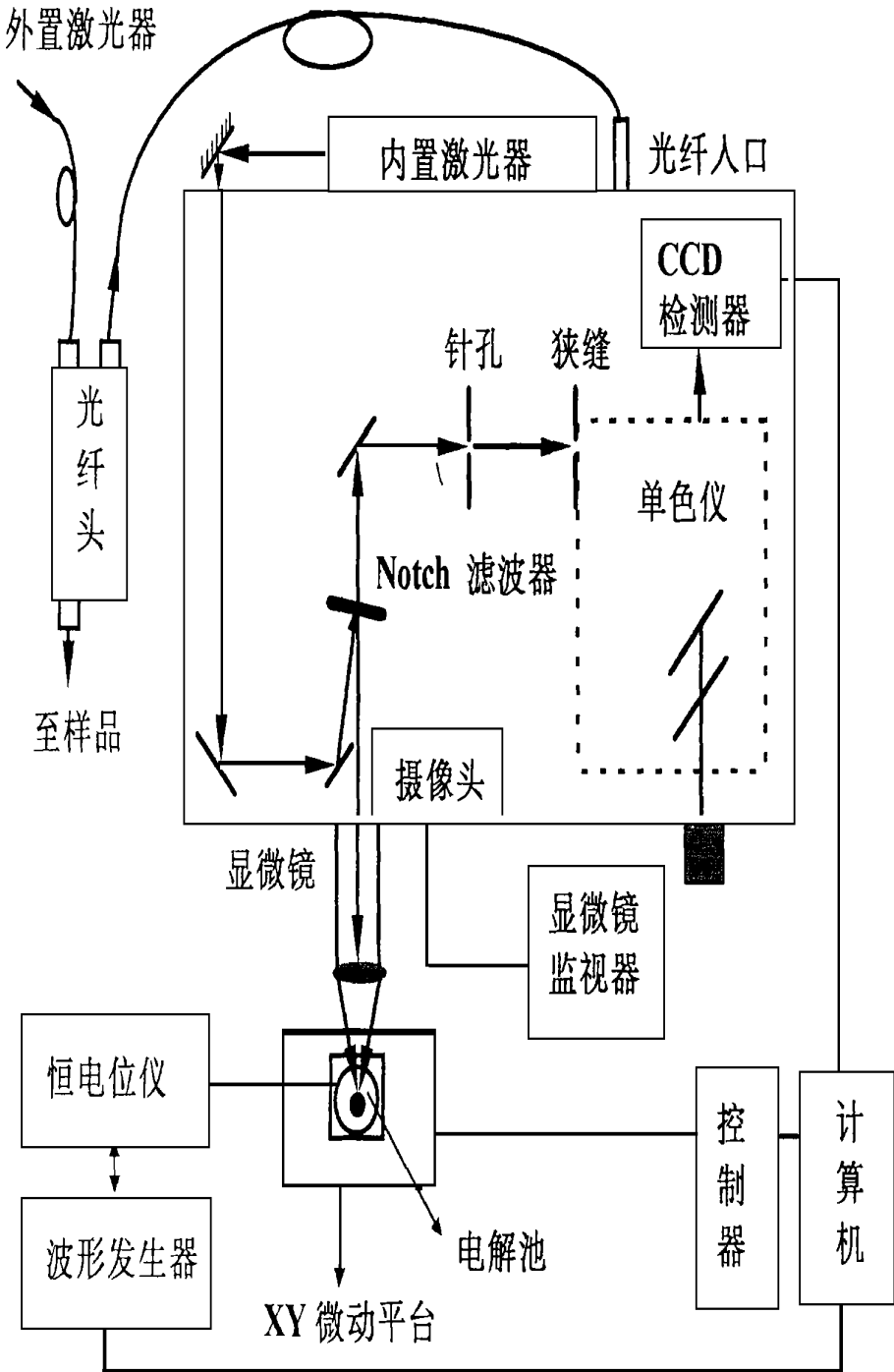


图 1 电化学拉曼光谱系统框图

表面增强拉曼光谱 (SERS)在电化学中的应用

二十余年来的 SERS实验及理论研究表明,在可见光区能给出较强 SERS 并具有实际应用意义的体系,只有银、铜、金三种电极。为获得强的 SERS信号,电极表面需要进行粗糙化预处理,最常见的方法为电化学氧化—还原循环 (oxidation-reduction cycle, ORC)法,ORC的次数和氧化还原的电位依电极和溶液组分不同而异。有关银、铜、金电极的 ORC粗糙细节可分别见文献^[16, 19, 20],一般先将电极在 KCl溶液进行 ORC处理,然后转移到装有待测溶液的拉曼电解池中。也可以直接将电极置于拉曼电解池中甚至在激光照射下^[21]进行现场处理 (in-situ ORC) 尽管后者处理方式获得的 SERS信号往往强于前者,这对于探测微弱信号体系也有所帮助,但也同时引入一些复杂因素,如产生一些不稳定和化学结构不确定的表面络合物,因此增加了解释谱图的不可靠性^[22]。

在不少电化学体系的研究中发现, SERS信号强度往往随时间减弱,特别是当电极电位由于正负移至某一程度再回到原来电位时, SERS信号会不可逆地降低很多,甚至完全消失^[23]。为了使得 SERS的强度较准确地反应吸附物种的表面浓度,需要制备具有较好可逆性和稳定性的 SERS活性电极。人们为此采用了强阴极极化法^[24]和欠电位金属沉积溶解法^[25]以便将电极上较不稳定的 SERS活性位除去。最近,我们提出的电位平均表面增强拉曼散射 (Potential Averaged SERS, PASERS)新方法^[26],通过 PASERS技术可克服常规 SERS技术的缺点使得在所研究的电位区间的 SERS活性位不变,从而可正确地研究 SERS强度随电位的变化并与吸附物种覆盖度相关联^[27]。PASERS技术为使得 SERS的强度较准确地反应吸附物种的表面浓度提供了一种新方法。

研究电化学吸附是目前 SERS应用得最广泛的一个领域。电化学吸附是一种普遍而又很复杂的界面现象,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存着本质的不同,仅用常规电化学技术难以对电化学吸附行为进行详细的分析。而采用 SERS光谱技术可以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^[28-33]随实验条件(电位^[30, 34, 35]、电解液组成和浓度^[36]因素)的不同而变化。SERS不但可以鉴定吸附分子,还可以通过分析研究对象的 SERS光谱电化学参数的关系对电化学吸附现象作较深入的描述^[36-42]。利用 SERS光谱可以得到电极表面分子水平的信息,因此,可较详细地描述电极表面吸附物种以不同取向结构(如平躺、倾斜、垂直^[37],桥式相联^[38]等结构)作用于表面。另外,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,可将其分类为平行共吸附和诱导共吸附^[42]。

水是电化学研究体系中最常见也是最重要的溶剂,水分子常常成为电极“表面的主要物种”,利用 SERS进行水的吸附行为的研究一直受到电化学家的重视^[19, 43]。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^[44]。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的 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^[45,46]。还发现在析氢电位区间其 SERS 的异常增强,该现象无法从现有的通常意义上的电磁场增强或电荷传递机理来解释。他们提出导致此增强的初步机理和有关界面结构^[47]。这些研究有可能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^[48-50]。对此,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提供了大量的分子水平的反应信息,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。例如 Weaver 等^[48]采用 OMA 技术详细研究了电沉积在 Au 电极上的 MnO 和 Mn(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的一系列 α - α' -2-甲基-噻吩低聚体膜的氧化机理^[51]。

导电高聚物作为新型电极材料成为电化学中一个十分活跃的领域,它的电聚合过程和氧化还原机理的研究受到广泛的重视。近来研究表明,SERS 和表面增强共振拉曼散射(SERRS)技术是研究电化学初聚过程的重要和有效方法^[52],已被应用于研究聚吡咯^[53,54]、聚苯胺^[55]、聚乙炔、聚吡啶及其生物的聚合物^[50]。基于 SERS 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和有效的方法^[54],应用于苯胺、吡咯和噻吩等的聚合过程的研究。我们^[55-57]通过对上述三种单体电聚合的研究,发现其电聚合过程一般分为两个步骤:单体先氧化形成低聚物,再聚合成膜。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。随后,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,Haraguchi 等因此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^[62-66]。

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。电化学现场拉曼光谱研究证实了 POPD 的两步氧化机理^[66]。

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,增加或减小镀层的内应力与脆性。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 可以从分子水平研究添加剂的整平作用和光亮作用机理。例如,Fleischmann 等通过现场 SERS 发现:作为络合剂(如:CN⁻)和光亮剂(如:硫脲)在电极表面上的吸附和络合行为存在明显差异从而证实它们的不同作用机理^[67]。

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。有机缓蚀剂作为一种减缓甚至抑制金属腐蚀的有效方法被广泛地进行研究,但至今其作用机理尚未有明确的解释。利用 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。从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^[68-73]。另外,Gui 等应用在基底铁电极上电沉积一层银微

粒(或银岛)来诱导出 SERS效应,利用此 SERS效应研究了 Fe电极表面极薄的钝化膜的结构^[74]。

近年来,拉曼光谱在研究电池的电极材料上呈上升趋势。Huang等利用现场显微拉曼光谱技术研究在 LiClO₄的 EC/DMC或 EC/1, 2-DME溶液中锂离子在石墨电极上的嵌入行为^[75]。Ostrovskii等利用拉曼光谱技术研究包含 LiClO₄的 EC-PC溶液的凝胶聚合物膜(由 PAN或 PMMA制备),根据光谱数据可直接判断锂金属电极的活性以及该电极材料在二次电池中的可用性^[76]。Kostecki等利用拉曼光谱研究新鲜沉积的 Ni(OH)₂薄层的性质^[77]。Hwang等研究了各种 Ni电极材料的在电化学反应中的拉曼光谱的变化^[78]。

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^[79-83]。由于 SERS具有单分子膜的灵敏度,分子结构和取向的选择性,已被成功的应用于现场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^[80]。Liu等在金电极上开展了含巯基的以及各种偶氮苯的自组装膜的电化学现场显微拉曼光谱研究^[81]。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)面上的电化学反应^[82]。与此同时人们已将自组装膜结构的可控性这一特点应用金属 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^[83]。

电催化是电化学中重要的研究领域。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信号能较好地反映吸附物种电极上的吸附行为,对电催化效果受以上各因素的影响能迅速地比较直观地反映出来,因而在众多的研究电催化方法中具有它的独到之处^[84]。例如, Irish小组利用 SERS研究了二氧化碳在 Cu电极表面上的电化学反应^[85]。然而,需要指出的是,利用 SERS技术开展电催化研究的范围非常有限,主要是由于强 SERS效应仅在 Ag、Au和 Cu等三种贵金属上被发现,在这三种金属表面上人们主要开展了电化学吸附的研究,而电催化研究却很少。因此,有必要把 SERS研究拓展至一些在实际应用(特别是电催化)中有重要价值的过渡金属电极体系。

拓宽表面拉曼光谱研究至过渡金属和半导体电极

不论对于电化学或其它表面科学分支,过渡金属都是最重要的一系列金属。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 $\leq 10^3$)^[14,86],但常规拉曼谱仪难以检测此极弱的信号,因而无法予以证实和应用。这对于广泛地开展 SERS研究,使之成为表面科学研究的重要和普遍适用的工具是致命的问题。因此,自 SERS效应发现二十年来,人们从未放弃过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。例如十年前, 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电极表面沉积上极薄的过渡金属层(几至几十原子层),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。目前已研究并获得初步成功的体系有 Ni/Ag、Zn/Ag、Co/Ag^[87]、Fe/Ag^[88,89]、Rh/Ag^[90]、Hg/Ag^[91]、Pd/Au^[92]、Pt/Au^[93]等。Devine等则在过渡金属表面上沉积一些 Ag微粒(岛)从而诱导出

SERS效应,用于研究 Fe电极的钝化膜结构^[74, 94]和不锈钢表面的缓蚀剂作用机理^[95], Van Duyn小组和 Cotton小组还将该方法用于半导体电极,如: Ag/n-GaAs^[96]和 Ag/p-InP^[97]。但应当指出,由于长程增强效应仅可作用极有限的距离,所以沉积超薄过渡金属层一般只能为 1至 5个单原子层,因而难以保证完全覆盖强 SERS活性的 Ag或 Au基底,以致被研究分子有可能吸附在性质十分不同的部位(例如在覆盖的过渡金属表面、或在少量未覆盖的 SERS活性基底甚至在二者的边界处),这显然给超薄膜电极的制备和谱图的正确解释带来较大的困难。最近, Weaver小组报道了在 SERS活性的 Au表面获取无针孔的过渡金属的沉积薄层^[98],但是基底金属对薄层金属的理化性质的影响、薄层的稳定性和可逆性仍困扰着此方法。所以,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的 SERS谱图^[99],但是其信号是如此之弱,而在固-液界面检测信号较之固-气体系和真空下更为困难,以致一直未见任何有关电化学体系中 Ni电极上的 SERS报道。虽然已有文献报道在电沉积^[118]或机械抛光^[100-102]的 Pt电极上获得了一些有机分子的常规或共振拉曼信号,但这些分子如吡啶和罗丹明 6G都具有很大的拉曼散射截面,而且只有在最佳条件下或通过差谱的方法才能勉强辨别出,因而不可能研究谱图随电极电位变化的情况,而这一点对拉曼光谱在电化学中的实际应用是十分重要的。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,使得表面拉曼光谱在固-液界面的研究在近期取得一些重要进展。共焦显微拉曼谱仪同常规(显微)拉曼光谱仪比较,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,可穿过共焦针孔的拉曼信号主要来自于表面物种的贡献,因此可滤除绝大部分来自体相溶液的信号。同时该仪器采用陷波滤波器(Notch Filter)有效地滤除瑞利散射和杂散光,从而减少光栅和光学元件的数目,提高了仪器的光通量,这极有助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。但是即便在目前高灵敏度的仪器条件下,为了获得高质量的谱图并进行详细的分子水平的研究,我们发现表面粗糙化处理仍是必要的。在高灵敏度的仪器条件下,我们小组结合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^[37, 103-111],从某种程度上克服了检测灵敏度低对表面拉曼光谱在固-液界面研究的限制。

我们对各种电极尝试了各种的粗糙方法^[104-106],例如:采用现场或非现场氧化还原循环(ORC)、化学刻蚀、电沉积以及化学刻蚀结合现场、非现场 ORC等方法。以镍电极为例^[105],我们在光亮电极上得到的吡啶吸附分子的拉曼最强振动峰的强度仅为 0.5 cps;该电极在 HNO₃溶液中进行化学刻蚀后,所获得的谱图的信噪比明显得到改善,最强振动峰的强度可达 21 cps;对刻蚀后的电极进行非现场电化学 ORC处理,峰强度可达 40 cps,进一步在 Py存在下对电极进行现场电化学 ORC处理后,峰强度可达 80 cps^[103]。对于铂电极,通过在 0.5 M H₂SO₄中施加高频(1 KHz~ 5 KHz)的方波电位(-0.20~ 2.2 V),

最后停留于 -0.2 V 彻底还原,可获得粗糙度可控制的、均匀的电极表面^[37]。该电极表现出极好的可逆性和稳定性,粗糙好的电极经过极正或极负电位后,活性并不消失,同时该电极只要在 $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 进行电化学清洗,即可用于其它体系的研究。这种电极对于 SERS研究是极其重要的。另外,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,我们尝试将 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^[104, 106],获得了吸附在这些表面上的吡啶分子的高质量的拉曼谱。合适的电极表面预处理方法是获得较高质量谱图的关键。

在 Pt和 Ni电极上高质量表面拉曼谱图的获得,使得我们可以较为精确的计算在这些电极上的表面增强因子。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^[103, 107]。计算表明,对表面进行适当的粗糙处理不仅增加了表面积而提高拉曼信号,而且导致一个至三个数量级的 SERS效应。同过改变激发光波长,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广泛和重要电催化应用背景的铂系金属体系,应当指出,应用于红外技术中的电极通常为单晶、光滑或低粗糙度的多晶电极,这与实际中采用的高粗糙度电极有较大的差别。而 SERS研究则适用于粗糙的电极体系,则恰好可以弥补红外技术的不足。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,可望较深入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小有机分子在不同浓度、溶液 pH值、表面粗糙度的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^[108]。结果显示了拉曼光谱研究实际电催化体系的重要性。

我们进一步将表面拉曼光谱研究拓宽至半导体电极^[109],对半导体硅在 HF溶液中的刻蚀过程进行原位跟踪。硅表面经电化学处理,在刻蚀过程的谱图变化表明表面逐渐氢化。我们还首次观察到不同电位和 pH下氢吸附在铂电极上的拉曼谱^[110]。具有重要作用的氢超电势基本问题一直只停留在唯象的概念上,若能在不同电极上对 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的基础问题作出一些新的解释。

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。我们还尝试研究在电化学反应过程中,反应物和产物在溶液相中的浓度变化。当激光聚焦到电极表面上方的适当位置时,拉曼信号主要是来自该溶液层,若调整聚焦点在距电极表面很近的不同溶液层上,则能得到有关物种的溶液浓度梯度的信息。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溶液层的依赖关系^[111]。

总之,通过各种表面处理方法和采用高灵敏度的新一代拉曼仪,可望使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,并将推动有关表面(界面)谱学理论的发展。

新进展及发展前景

近年来最为重要的进展应属于 SERS研究体系的不断拓宽,其中获得单分子吸附于单个 Ag颗粒上的 SERS谱可称为该领域的一重要突破. 1997年美国的 Nie小组和德国的 Kneipp小组分别报道了利用表面增强共振拉曼光谱方法检测到罗丹明 6G和结晶紫等染料分子吸附在单个纳米 Ag颗粒上的高质量 SERS谱图,其增强因子高达 $10^4 - 10^5$ ^[112-114],即使扣除了共振拉曼效应的贡献,其表面增强因子也高达 $10^8 - 10^9$,远远高于通常所公认的 10^6 增强效应. 该结果清楚地表明了这样一个事实,即通常的 SERS活性基底上的各种大小和形状不一的颗粒,对 SERS的贡献是非常不均一的. Nie小组通过膜过滤法选择不同尺度的纳米颗粒进行研究^[114],发现仅有尺寸为 80-100 nm 的 Ag颗粒具有异常强的 SERS效应,并称之为热粒子(hot particles). 另外,在过去的 SERS研究中,从表面得到的 SERS信号都是退偏的,而对于单一粒子的 SERS研究却可以采用偏振技术检测到不同偏振入射光对信号的强烈影响,因此可详细研究吸附分子的表面取向. 甚至还可以根据 SERS谱峰的频率和强度随时间的变化,研究单分子吸附在单个粒子上的涨落现象^[112],有望成为目前新兴的单分子研究领域中的重要工具.

在光滑单晶电极体系的 SERS研究也取得了重要进展,尽管十多年来已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^[115-117],例如 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^[115], Furtak等还通过使用具有 Kretschmann光学构型的 ATR电解池,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^[116]. 但是由于拉曼系统的检测灵敏度的限制,所获得的表面信号极为微弱而无法进行较为详细的研究,最近 Otto小组和 Futamata小组分别成功地采用 Otto光学构造的 ATR电解池从而利用表面等离子体增强方法获得了光滑单晶电极上相对较强的表面 Raman信号^[118-120]. Otto等发现不同的 Cu单晶电极表面的增强因子有所不同,具有较高指数或台阶的晶面的信号明显较强^[118]. Futamata等甚至可以在 Pt和 Ni金属的单晶表面上观察到 SERS信号,并计算其表面增强因子为一至二个数量级^[119]. Champion小组则在高真空体系中利用将不同的 Cs沉积于 Cu单晶金属表面而改变其金属的表面功函,从而达到改变金属费米能级与吸附分子的 LUMO的能级差的目的,因此可通过改变激发线的波长并结合 EELS技术研究电荷传递(CT)机理^[121]. 目前可用于单晶表面电极体系的 SERS研究还仅局限于 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.

应当指出,上述许多重要实验现象的发现给多年来停滞不前的 SERS机理和表面 Raman选择定律的研究带来了新的挑战和希望. 早在 80年代,便有人通过基于电磁场增强机理的电动力学理论计算推测一些主要的过渡金属如 Pt Ni Pd Rh Ir,在合适的颗粒尺度形状和激发线条件下可能具有一定的表面增强,例如在波长大于 600 nm和金属颗粒尺寸为 100 nm左右的条件下,这些金属的增强因子可达二至三个数量级^[86]. 但是由于实验条件的限制,尚未予以证实. 相信在不远的将来,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。并且,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,不但对于定量地研究 SERS机理和区分不同增强机制的贡献大有益处,而且将十分有利于提出正确和可靠的拉曼光谱的表面选择定律。

各种相关的检测和研究方法也很可能随之得到较迅速的发展和提高。在提高检测灵敏度的基础上,人们已不满足仅仅用于检测电极表面物种,而注重于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),以便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和动态过程,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 μ s 级的研究^[122],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^[123],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:付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^[26],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 μ s 级的电化学时间分辨拉曼光谱研究^[27]。采用激光拉曼光谱微区显微技术^[124]开展空间分辨研究以开展电极表面微区结构与行为的研究将成为另一发展方向。适用于研究微电极体系, Raman成象新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重要作用。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^[125]。为从多方位获得详细信息和取长补短,开展与 Raman光谱联用技术的研究势在必行。光导纤维技术可在联用耦合方面发挥关键作用^[126, 127]。例如将表面 Raman光谱技术与扫描探针显微技术进行实时联用^[128]。针对性的联用技术可望较全面地研究复杂体系和准确地解释疑难的实验现象,为各种理论模型和表面选择定律提供实验数据,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, SERS及其应用于电化学的研究将步上一重要的新台阶。

参考文献

- 1 Yeager E, Furtak T E, Kliever K L et al. Eds., Non-traditional Approaches to the Study of the Solid-Electrolyte Interface, (North-Holland Publishing co., Amsterdam, 1980)
- 2 Parsons R, Kolb D M, Lynch D W. Eds. Electronic and Molecular Structure of Electrode-Electrolyte Interfaces, (Elsevier, Netherlands, 1983)
- 3 Gutierrez C, Melendres C Eds. Spectroscopic and Diffraction Techniques in Interfacial Electrochemistry, (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1990)

- 4 Abruna H D Ed. *Electrochemical Interfaces Modern Technique for in situ Interface Characterization*, (VCH, New York, 1991)
- 5 田昭武. *电化学实验进展* 厦门大学出版社, 1988
- 6 林仲华, 叶思宇, 黄明东, 沈培康. *电化学中的光学方法* 科学出版社, 1990
- 7 Thanos I G G. *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 200 231
- 8 Farquharson S, Milner D, Tadayoni M A. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, 178 143
- 9 Atta M D, Jansson R E, Ereman J J, *Appl. Spectrosc.*, 1986, 40 251
- 10 Hembree D M, Oswald J C, Smyre N R. *Appl. Spectrosc.*, 1987, 41 261
- 11 Schrotter and H. W. Klochner, in Weber A. Ed. *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids*, (Springer-Verlag Berlin, 1979), Vol. 11, p. 123
- 12 Chang R K, Furtak T E Eds. *Surface Enhanced Raman Scattering*, (Plenum Press, New York, 1982)
- 13 Otto A, in Cardona M and Guntherodt G (Eds.), *Light Scattering in Solid IV*, 1984, 351-382
- 14 Moskovits M, *Rev. Mod. Phys.*, 1985, 57 783
- 15 Fleischman M, Hendra P J, Mcquillan A J. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26 163
- 16 Efrima S, in Bockris J O M, White R E and Conway B E (Eds.), "Modern Aspects of Electrochemistry", 1985, 16, 253-369
- 17 Fleischmann M, Hill I R in Bockris J O M, White R E and Conway B E, Yeager E "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", 1985, 8 373
- 18 Pettinger B, in Lipkowski J, Ross P N. Eds. *Adsorption of Molecules at Metal Electrodes*, (VCH, New York, 1992), p. 285
- 19 Pettinger B, Phiopott M R, Gordon J G. *Surface Sci.*, 1981, 105 469
- 20 Gao X P, Gosztola D, Leung LW et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 233 211
- 21 Macomber S H, Furtak T E, *Chem. Phys. Lett.*, 1982, 90(6): 439
- 22 Bear K D, Philpott M R, Gordon J G. *Surf. Sci.*, 1981, 105 469
- 23 Furtak T E, *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 150 375
- 24 Fleischmann M, Graves P R, Robinson J. J. *Electroanal. Chem.*, 1985, 182 73
- 25 Fleischmann M, Tian Z Q. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217 385
- 26 Tian Z Q, Li W H, Zou S Z. *Appl. Spectrosc.*, 1996, 50 1569
- 27 She C X, Cai W B, Yao J L, Mao B W, Tian Z Q, In Heyns A M. Ed. *The XVth International Conference on Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., 1998 pp. 422-423
- 28 Tadjeddine A, Guyot-Sionnest P. *Electrochim. Acta*, 1991, 36 1849
- 29 Dng T H, Davies B, Bain C D. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97 12047
- 30 Cooney R P, Reid E S, Fleischmann M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1977, 73 1691
- 31 Gold H S, Buck R P. *J. Raman Spectrosc.*, 1979, 8 323

- 32 Wetzel H, Gerischer H, Pettinger B. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 80 159
- 33 Weaver M J, Barz F, Gordon J G. *Surface Sci.*, 1983, 125 409
- 34 Gao X P, Weaver M J. *J. Phys. Chem.*, 1986 90 4057
- 35 Samant M G, Kunimatsu K, Viswanathan R. *Langmuir*, 1991, 7 1261
- 36 Bron M, R. Holze. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 385 105
- 37 Tian Z Q, Ren B, Mao B W. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101: 1338
- 38 Tian Z Q, Li W H, Qiao Z H. *Russian J. Electrochem.*, 1995, 31: 1014
- 39 Sharonov S, Nabiev I, Feofanov A et al. *J. Raman Spectrosc.*, 1994, 25 699
- 40 Bailey R A, Kozak S L, Michelsen T W et al. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, 6 407
- 41 Ahrland S, Chatt J, Davies N R. *Quart. Rev.*, 1958, 12 265
- 42 田中群, *物理化学学报*, 1988, 4 344
- 43 Fleischmann M, Hendra P J, Hill I R et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 117 243
- 44 Chen T T, Chang R K. *Surf. Sci.*, 1985, 158 325
- 45 Tian Z Q, Lin Y Z, Lin T Q. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 265 277
- 46 Tian Z Q, Sligalae S K, Zou S Z et al. *Electrochim. Acta*, 1994, 39 2195
- 47 Chen Y X, Zou S Z, Huang K Q et al. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, 29 749
- 48 Gosztola D, Weaver M J. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, 271 141
- 49 Lu T H, Cotton T M, Birke R L et al., *Langmuir*, 1989, 5 406
- 50 Gao X P, Gosztola D, Weaver M J. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93 3753
- 51 Casado J, Otero T F, Hotta S, et al. *Opt. Mater.*, 1998, 9 82
- 52 Edwards H G M, Johnson A F, Lewis IR J. *Raman Spectrosc.*, 1993 24 275
- 53 Bukowska J, Jackowska K. *Electrochim. Acta*, 1990, 35 315
- 54 Martin F, Prieto A C, De Saja J A et al., *J. Mol. Struct.*, 1988, 174 363
- 55 田中群, 雷良才, 景遐斌. *物理化学学报*, 1988, 4 458
- 56 钟传健, 田中群, 田昭武. *中国科学 B*, 1989, 12 1259
- 57 陈衍珍, 辜志俊, 田中群. *物理化学学报*. 1993, 9(2): 277
- 58 Bukowska J, Jackowska K. *Electrochim. Acta*, 1990, 35(2): 315
- 59 Fujita W, Teramae N, Haraguchi H. *Chem. Lett.*, 1994, 511
- 60 Fujita W, Ishioka T, Teramae N. *Chem. Lett.*, 1994, 933
- 61 Jin J Y, Teramae N, Haraguchi H. *Chem Lett*, 1994, 101
- 62 Son Y, Rajeshwar K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1992, 88 605
- 63 Wu L L, Luo J, Lin Z H. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 417: 53
- 64 Probst M, Holze R. *Ber. Bunsenges, Phys. Chem.*, 1996, 100 1286
- 65 Bazzouai E A, Levi G, Aeiya S et al. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99 6628
- 66 Malinauskas A, Bron M, Holze R. *Synthet. Metal.*, 1998, 92 127
- 67 Fleischmann M, Sundholm G, Tian Z Q. *Electrochim. Acta*, 1986, 31: 907
- 68 Fleischmann M, Hill I R, Mengoli G et al., *Electrochim. Acta*, 1985, 30 879
- 69 徐海波, 余家康, 董俊华. *腐蚀科学与防护技术*, 1997, 9 302

- 70 Thierry D, Leygraf C J. *Electrochem. Soc.*, 1985, 132 1009
- 71 Musiani M M, Mengoli G. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217 187
- 72 林仲华,王逢春,田中群. *物理化学学报*, 1992, 8 87
- 73 Hamilton J C, Farmer J, Anderson R J. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133 739
- 74 Gui J, Devine T M. *J. Electrochem. Soc.*, 1991 138 376
- 75 Huang W W, Frech P. *J. Electrochem. Soc.*, 1998, 145 765
- 76 Ostrovskii D, Torell L M, Appetecchi G B et al. *Solid State Ionics*.
- 77 KostECKI R, McLarnon F. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144 485
- 78 Lo Y L, Hwang B J. *Langmuir*, 1998, 14 944
- 79 Xiao Y J, Wang T, Wang X Q, Gao X X. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 433 49
- 80 Bryant M A, Pemberton J E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113 3629
- 81 Zhu T, Yu H Z, Cai S M et al. *Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tec. A*, 1997, 29479
- 82 Hatchett D W, Stevenson K J, Lacy W B et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119 6596
- 83 Tsen M, Sun L. *Anal. Chim. Acta*, 1995, 307 333
- 84 Patterson M L, Weaver M J. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89 133
- 85 Smith B D, Irish D E, Kedzierzawski P et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144 4288
- 86 Cline M P, Barber P W, Chang R K et al. *J. Opt. Soc. Am.*, 1986, B3 15
- 87 Fleischmann M, Tian Z Q, Li L J. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217 397
- 88 Mengoli G, Musiani M, Fleischmann M. et al. *Electrochim. Acta*, 1987, 32 1239
- 89 Aramaki K, Uehara J. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136 1299
- 90 Feilchenfeld H, Gao X P, Weaver M J. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 161 321
- 91 Leung L W, Weaver M J. *J. Electroanal. Chem.*, 1987, 217 5113
- 92 Leung L W, Weaver M J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109 5113
- 93 Leung L W, Weaver M J. *Langmuir*, 1988, 4 1076
- 94 Oblonsky L J, Devine T M, Ager J W. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141 3312
- 95 查英华,魏宝明,田中群,林昌健. *腐蚀科学与防护技术*, 1994, 6 58
- 96 Van Duyne R P, Haushalter J P. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88 2446
- 97 Feng Q, Cotton T M. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90 983
- 98 Zou S Z, Williams C T, Chen E K-Y et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120 3811
- 99 Krasser W, Renouprez A J. *J. Raman Spectrosc.*, 1981, 11 425
- 100 Bilmes A., Rubim J C, Otto A et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1989, 159 89
- 101 Pettinger B, Friedrich A, Tiedemann U. *J. Electroanal. Chem.*, 1990, 280 49
- 102 Fleischmann M, Sockalingum D, Musiani M M. *Spectrochim. Acta*, 1990, 46A 285
- 103 Huang Q J, Yao J L, Mao B W et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 271 101
- 104 Tian Z Q, Gao J S, Li X Q et al. *J. Raman Spectrosc.*, 1998, 29 703

- 105 Ren B, Huang Q J, Cai W B et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 415 175
- 106 Gao J S, Tian Z Q. *Spectrochimica Acta A*, 1997, 53 1595
- 107 Cai W B, Ren B, Liu F M et al. *Surf. Sci.*, 1998, 406 9
- 108 Tian Z Q, Gao J S, Li X Q et al. *J Raman Spectrosc.*, 1998, 29 703
- 109 Ren B, Liu F M, Xie J et al. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 72 933
- 110 Tian Z Q, Ren B, Chen Y X et al. *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, 1996, 20 3829
- 111 Ren B, Yao J L, Li X Q et al. In: Heyns A M, *The XVth International Conference on Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., 1998 pp. 808-809
- 112 Nie S, Emory S R. *Science*, 1997, 275 1102
- 113 Kneipp K, Wang Y, Kneipp H et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78 1667
- 114 Emory S R, Nie S. *J. Phys. Chem.*, B 1998, 102 493
- 115 Bryant M A, Joa S L and Pemberton J E. *Langmuir*, 1992, 8 753
- 116 Bryant S P and Furtak T E. *Electrochim. Acta*, 1991, 11/12 1879
- 117 Brolo A G, Irish D E, Lipkowski J. *J. Phys. Chem.*, 1997, 101 3906
- 118 Otto A, In: Heyns A M, *The XVIth International Conference on Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., 1998 pp. 52-56
- 119 Futamata M, In: Heyns A M, *The XVIth International Conference on Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., 1998 pp. 356-359
- 120 Futamata M. *Surf. Sci.*, 1997, 89 386
- 121 Kambhampati P, Child C M, Foster M C, Champion A. *J. Chem. Phys.*, 1998, 108 5013
- 122 Li W H, Tian Z Q, Gao J S, et al. *Chin. Chem. Lett.*, 1993, 4 829
- 123 Shi C T, Zhang W, Birke R L et al. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, 423 67
- 124 Messerschmidt R G and Chase D B. *Appl. Spectrosc.*, 1989, 43 11
- 125 张树霖. *光散射学报*, 1997, 9 47
- 126 李五湖, 田中群. *光散射学报*, 1993, 5 50
- 127 Huy N Q, Jouan M and Dao N Q. *Appl. Spectrosc.*, 1993, 47 2013
- 128 Tian Z Q, Li W H, Ren B. *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 401 247