DOI：10.19789/j.1004-9398.2024.03.010
文献引用：张煜松，张钰，宫昊，等．粗糙金属电极的原位电化学拉曼光谱法在固-液界面分析中的进展[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2024，45（3）：108-120. ZHANG Y S，ZHANG Y，GONG H，et al. Applications of in-situ electrochemical Raman spectroscopy based on rough metal electrodes in solid-liquid interface[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2024，45（3）：108-120.

粗糙金属电极的原位电化学拉曼光谱法在固-液界面分析中的进展*

张煜松，张　钰，宫　昊，曹加婷，沈嘉豪，李　淼，张　欣**，李中峰**

（首都师范大学化学系，北京　100048）

摘要：原位电化学拉曼光谱利用入射光诱导物质分子的散射现象，通过测定拉曼光谱信号与电极电位或电流强度的变化关系，来表征电极表面（界面）的分子微观结构。该技术能够获取电化学界面上的分子振动信息以及与化学反应相关的结构信息，并进行实时监测，因此在物质界面表征领域得到了广泛应用。本文从原位电化学拉曼光谱的原理出发，综合叙述了基于粗糙金属电极的原位电化学拉曼光谱在固-液界面分析的进展，包括分子吸附、析氧反应、析氢反应和氧还原反应；同时，探讨了界面结构、反应过程以及催化中间体与拉曼信号强度的关系，介绍了催化过程反应机理和催化物质的催化机理，最后，对下一阶段原位电化学拉曼光谱法在固-液界面分析中存在的科学问题进行展望。

关键词：原位电化学拉曼光谱；固-液界面；分子吸附；析氧反应；析氢反应；氧还原反应
中图分类号：O657.1　　**文献标志码**：A

Applications of in-situ electrochemical Raman spectroscopy based on rough metal electrodes in solid-liquid interface*

ZHANG Yusong，ZHANG Yu，GONG Hao，CAO Jiating，SHEN Jiahao，LI Miao，ZHANG Xin**，LI Zhongfeng**

（Department of Chemistry，Capital Normal University，Beijing　100048）

Abstract：In-situ electrochemical Raman spectroscopy measures the relationship between the Raman spectrum signal and the electrode’s potential or current intensity，by utilizing the scattering phenomenon of the substance molecules induced by the incident light. It can provide molecular-level structural information about the electrode’s surface（interface）. This technology enables the acquisition of molecular vibrational information and real-time monitoring of structural information related to chemical reactions at the electrochemical interface，making it widely applicable in the field of material interface characterization. Starting from the principle of in-situ electrochemical Raman spectroscopy，this paper comprehensively describes the progress of in situ electrochemical Raman spectroscopy based on rough metal electrodes in solid-liquid interface analysis，such as molecular adsorption，oxygen evolution，hydrogen evolution，and oxygen reduction reaction. Furthermore，this paper explores the

收稿日期：2023-10-23
* 国家自然科学基金项目（21705112）；北京市教育委员会科学研究项目（KM201910028014）；北京市优秀人才培养资助青年骨干个人项目（2017000020124G081）
** 通信作者：xinzhang@cnu.edu.cn；lizf@cnu.edu.cn

relationship between the interface structure, reaction processes, catalytic intermediates, and the Raman signal intensity. The catalytic process reaction mechanism and the catalytic mechanism of the catalytic material were presented. Lastly, an outlook was provided on the scientific challenges pertaining to in-situ electrochemical Raman spectroscopy at solid-liquid interfaces in the subsequent phase.

Keywords: in-situ electrochemical Raman spectroscopy; solid-liquid interface; molecule adsorption; oxygen evolution reaction; hydrogen evolution reaction; oxygen reductive reaction

CLC: O657.1 **DC**: A

0 引 言

固-液界面是指固相与液相之间的过渡区域,具有复杂的结构特征。该区域的厚度约为几个分子,呈现一种准三维结构[1]。在科学和技术领域中,大多数反应过程都发生在固-液界面上,这些反应过程与固-液界面上物质的分子结构、组成、分布、相互作用及界面对外界刺激的反应变化密切相关。因此,对界面的分子进行准确表征是研究界面上发生的物理化学过程、观测界面上发生的物理化学现象、总结界面性质随体相变化的规律以及理解反应机理的基础[2]。界面表征技术是对界面现象进行研究和测量的重要手段[3]。目前,比较常用的界面测量技术有扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)[4]、原子力显微镜(atomic force microscope, AFM)[5]、布儒斯特角显微镜(brewster angle microscope, BAM)[6]、衰减全反射红外光谱(attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy, ATR-FTIR)[7]、二次谐波(second harmonic generation, SHG)[8]、和频光谱(sum frequency generation, SFG)[9]、光电子能谱(photoelectron spectroscopy, PES)[10]、椭圆偏振技术(ellipsometry)[11]以及电化学方法[12]等,这些技术增强了学者对界面化学的理解。然而,对于许多发生在界面上的反应体系需进一步开发实时精确的监测技术。

电化学方法在表征固-液界面方面具有重要作用,是研究电子导电相和离子导电相界面间发生的各种界面效应的一种方法,其中电子导电相包括金属和半导体,离子导电相则包括溶液、熔盐和固体电解质[13]。然而,电化学方法无法提供直接的化学鉴定信息,而光谱分析法可以根据物质对应的特征谱线来进行鉴定和判别。近年来,光谱分析法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发展,现已成为电化学分析的独立分支[14]。谱学技术与电化学测试技术的完美结合,使得谱学电化学技术既具有谱学技术的高能量、高分辨率特点,又具有电化学测试技术高灵敏度的特点。特别是原位电化学谱学技术,能够帮助人们在实验中动态获得光学信号和电学信号,这使得研究人员能够更精确地研究反应过程。最为常见的谱学技术有红外光谱、拉曼光谱和SFG等。其中,拉曼光谱凭借提供分子与表面成键的低波数信息以及水的干扰小等特点,常被用于固-液界面的研究中。

随着拉曼光谱技术的不断进步和仪器性能的持续增强,其在时间、空间分辨率以及检测灵敏度等方面的性能得到了显著提升,这使拉曼光谱技术在界面领域的应用取得了前所未有的突破。在此背景下,原位电化学拉曼光谱技术开始在界面研究领域崭露头角[15]。原位拉曼光谱分析方法曾得到广泛报道,并有相关综述发表[16],本文则针对原位电化学拉曼光谱技术在固-液界面领域的应用进行深入的探讨,总结了最新进展,并讨论了该技术在此领域的前景和存在的问题。

1 原位电化学拉曼光谱法

随着各领域学者对固-液界面现象的研究愈加深入,传统的界面表征技术已无法满足实验观测的需求。原位电化学拉曼光谱利用丰富的电极种类和修饰方法选择性地检测分子种类,同时提供分子独特的指纹信息,能够在分子水平上精准地实时检测固-液界面上发生的物理化学变化和反应过程[17]。因此,在表征固-液界面方面,原位电化学拉曼光谱技术已经成为不可或缺的手段。

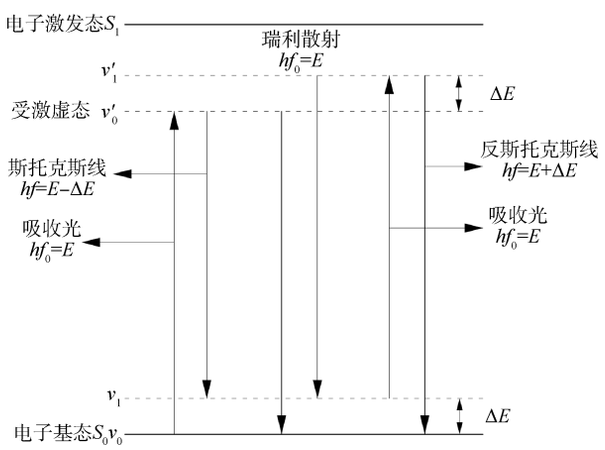
1.1 拉曼光谱技术

拉曼光谱是一种基于拉曼散射的振动光谱技术。1928年,印度科学家拉曼(Raman)发现当一束入射光照射到透明介质上时,大部分的光会按照入射的方向透过介质,但小部分的光则会以与入射光传播方向不同的方向进行传播,从而产生散射光。其中一部分散射光会与分子发生相互作用而导致

频率变化,这一部分发生频率变化的光被称为拉曼散射光,产生的频率位移也被称为拉曼位移[18-19]。

拉曼散射和瑞利散射产生的过程如图1所示[19]。当一束频率为f_0入射光照射物质表面时,表面的分子会由电子基态(S_0)的振动基态(v_0)跃迁到振动受激虚态(v_0'),处于v_0'的分子不稳定,会迅速回到S_0,发射与入射光频率相同的辐射,此过程为弹性散射,为瑞利散射。但如果物质表面的分子迅速跃迁到S_0的振动第一激发态(v_1),并发射能量为$hf=E-\Delta E$的光子,式中:h为普朗克常数,f为(反)斯托克斯线频率,E为入射光光子能量,ΔE为分子电子基态与振动能级间的能量差,此过程为非弹性散射,即发射光子的能量小于入射光子的能量,该散射过程也被称为拉曼散射,由此产生的拉曼线称作斯托克斯线;类似地,若物质表面的分子跃迁回v_1时发射的是能量为$hf=E+\Delta E$的光子,即发射光子的能量大于入射光子的能量,由此产生的拉曼线称作反斯托克斯线。由拉曼散射产生的拉曼位移($\Delta\sigma$)为入射光波数(σ_0)与拉曼线波数(σ_R)之差。

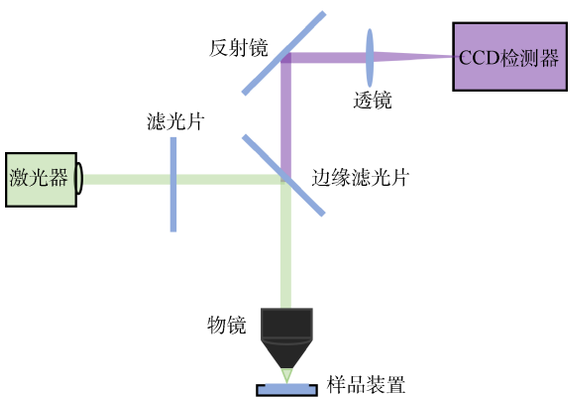
拉曼光谱仪通常由激发光源、样品装置、单色器、瑞利散射滤光片和检测系统组成如图2所示[20]。在测量过程中会将一束激光打到待测物的表面上,使入射光与待测物表面的分子发生相互作用,接收装置会不断采集从待测物表面散射的拉曼散射光,并计算样品的拉曼位移,从而获得物质的指纹特性信息,再通过对样品的拉曼位移进行分析,得到待测物的分子振动、转动方面的信息。由于拉曼位移



注:S_0和S_1为分子的电子基态和第一激发态;v_0和v_1分别表示处于电子基态分子的振动基态和第一激发态;v'和v_1'表示第一和第二受激虚态;f_0为入射光频率;f为(反)斯托克斯线频率;E为入射光光子能量;ΔE为分子电子基态与振动能级间的能量差;h为普朗克常数。

图1　拉曼散射和瑞利散射的产生示意[19]

仅与分子转动-振动能级差有关,而能级差又与分子结构有关。所以,拉曼光谱常应用于鉴别化合物的结构特征或特征基团。根据拉曼光谱的偏振特性,其还可以作为分子异构体判断的依据。此外,通过判断拉曼位移的大小及拉曼峰的形状和强度还可以鉴定分子化学键和官能团。而依据峰强的变化亦可用于定量分析,从而提供关于待测物表面结构以及吸附物和反应中间体的信息,达到对样品在分子层面上的结构表征和分析的目的[20]。



注:CCD为电荷耦合器件。

图2　拉曼光谱仪装置示意[20]

1.2　原位电化学拉曼光谱技术

原位电化学拉曼光谱仪主要由恒电位仪、电化学拉曼池和拉曼光谱仪3个部分组成,如图3所示[21]。电化学拉曼池通常具有工作电极、辅助电极、参比电极以及通气装置。为了避免腐蚀性溶液和气体侵蚀仪器,电化学拉曼池还必须配备光学窗口的密封体系。光学窗片和溶液会使物镜光路发生改变,当光学窗口过厚或溶液层过厚时,会导致物镜无法聚焦到电极表面,因此需要使用长焦物镜,由于受物镜工作距离的限制,样品溶液一般采用薄层溶液[22]。

原位电化学拉曼光谱技术基于拉曼散射与电化学方法相结合,综合分析拉曼信号与电极电位或电流强度等的变化关系[23]。由于一般拉曼散射光的强度都很微弱,收集时间漫长,所以为了获得更强的拉曼光谱信号,研究人员一般会对物质表面进行粗糙化处理,使物体表面呈现出纳米颗粒状排列。经粗糙化处理后的物质表面的拉曼光谱信号强度可提高1×10^3~1×10^6倍。基于粗糙化处理来提升拉曼信号的拉曼光谱法被称为表面增强拉曼散射(surface-enhanced raman scattering, SERS)光谱,目前,增强SERS活性最常用的方式是使用不同的

金属基底,如将被测物吸附在Au、Ag和Cu等金属的粗糙表面上[24]。

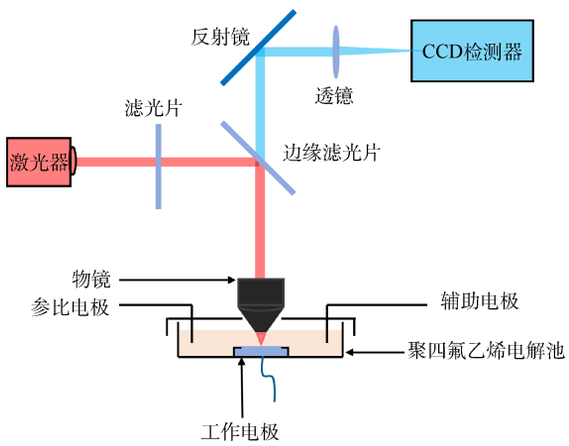


图3　电化学拉曼光谱装置示意[21]

原位电化学拉曼光谱技术经过多年的发展,已经从依靠电极粗糙化的方法,发展到以Au、Ag和Cu的纳米粒子(nanoparticles,NPs)作为增强基底的方法[25]。田中群等[26]利用多种特殊的表面预处理方法,已经成功地把SERS研究拓宽至许多纯过渡金属的体系上。目前,已经发展出可用于进行物质表(界)面微弱信号组分研究的SERS基底。因此,原位电化学拉曼光谱方法已经可以灵敏地检测组成复杂、待测物微量、待测物信号弱以及有时间分辨和空间分辨等需求的电化学反应体系[27]。2010年,Li等[28]发展了壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(shell isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy,SHINERS)技术,用SiO_2或Al_2O_3等惰性物质作为壳层包裹Au和Ag的NPs表面,让每个NPs呈现出类似针尖增强拉曼光谱(tip-enhanced Raman spectroscopy,TERS)系统Au尖端的增强效果。该技术的测量可以获得由所有这些NPs联合提供的增强拉曼信号,避免了来自于吸附在裸露SERS基底表面和电极表面的分子拉曼信号的干扰,从而能够更加清晰有效地对界面上发生的反应过程进行监测,极大地推动了原位拉曼光谱技术在电化学界面研究中的应用。

1.3　粗糙金属电极原位电化学拉曼光谱技术

粗糙金属电极是指表面经粗糙化处理后的金属电极。纳米级的粗糙金属电极表面会引起表面等离子共振,这种等离子共振为实现拉曼光谱信号的增强提供了结构基础。目前,研究人员一般使用原位电化学氧化-还原循环(oxidation-reduction cycle,ORC)法来提高金属电极表面的粗糙度[29],经过粗糙化处理后的金属电极往往具有更高的拉曼光谱检测灵敏度。金属电极表面粗糙化技术除了原位ORC方法外,还包括非原位ORC[30]、化学刻蚀[31]、电沉积[32]以及模板合成[33]等技术。金属电极经过粗糙化处理后表面会变得十分不平整,通过显微技术可以观测到其表面隆起与凹陷的结构尺寸差异明显,这就为研究金属电极表面的分子吸附作用以及电化学相关的氧化还原反应等提供了必要条件[34]。此外,粗糙金属电极相较于其他电极具有更多优势,其表面具有丰富的缺陷和活性位点,可提供更多的分子吸附位点;具有较大的表面积和体积,可增强电化学反应的灵敏度和催化活性;同时适用于广泛的电解质溶液和反应条件,具有较高的实用性和通用性。因此,本文重点讨论了粗糙金属电极在原位电化学拉曼光谱技术检测中的应用。

2　粗糙金属电极原位电化学拉曼光谱法在界面检测中的应用

大部分电化学体系中的电解质溶液以水作为溶剂,而拉曼光谱对于水的信号十分微弱,甚至可以忽略不计。因此将拉曼光谱应用于检测电化学体系中时,其几乎不会受到溶剂的影响[35]。1973年,Fleischmann等[36]使用拉曼光谱研究电化学过程,运用原位电化学拉曼光谱研究沉积在Pt电极表面的HgO薄膜,以及金属卤化物$HgCl_2$和$HgBr_2$膜。由于Hg的氧化物和卤化物可以被检测到非常强的拉曼散射信号,所以可以用于研究金属电极表面的反应动力学过程。这项工作也成为第一篇报道利用原位电化学拉曼光谱技术来进行表(界)面研究的工作。

原位电化学拉曼光谱技术经过近50年的不断发展,目前,已在化学、物理和生物等领域取得了很大的进展,也被应用于各种电化学体系的反应过程研究中[37]。本文从不同电极-电解质界面上发生的分子吸附、析氧反应(oxygen evolution reaction,OER)、析氢反应(hydrogen evolution reaction,HER)和氧还原反应(oxygen reductive reaction,ORR)4个方面,分别介绍有关研究进展,原位电化学拉曼光谱用于固-液界面反应表征的汇总列于表1[38-58]。在分子吸附方面,检测范围从无机分子到有机分子最终扩展到生物小分子,都成功捕获了电极表面吸附的光谱信息,并解释了生物小分子在Au电极表面电子传递作用机理,证明了原位电化学拉曼光谱技术广泛的应用范围。在此基础上,研究人员继续深入研究了发生在粗糙金属电极表面的OER、HER和

ORR反应,并对相对应的反应机理进行了探讨。以下针对不同反应类型分别详细叙述。

2.1 对界面分子吸附作用的表征

原位电化学拉曼光谱具有高表面灵敏度和高光谱分辨率等特性,可以获得更加全面地吸附在电极表面物质的电化学信息。因此可以将其应用于检测和区分强吸附、解离吸附和共吸附的物种[37]。

电化学拉曼光谱技术首先被用于研究无机和有机分子在粗糙金属电极界面的吸附作用。有学者通过原位电化学拉曼光谱技术以及特殊的Pt电极粗糙方法,成功地获得了CO[38]、H_2[39]、SCN^-[40]、吡啶(C_5H_5N)[41]和CH_3OH[42]等在Pt电极表面上吸附的光谱信息。使得在分子水平上研究物质在Pt电极表面上的电催化氧化行为成为可能。这类研究提供了一种独特灵敏的探针,可以获得红外光谱通常无法获得的低频区域的电极表面吸附物振动信息。之后,Jurkiewicz-Herbich等[43]系统地研究了4-苯基吡啶(4-PhPy)在粗糙Au电极上不同电极电位下的吸附行为;实验结果显示,在−1.3 ~1.2 V的电位范围内,4-PhPy在Au电极上展现出强烈的化学吸附特性,尤其是在带正电的Au电极上;值得注意的是,随着电极电位的逐渐增加,4-PhPy单层分子由近乎垂直于电极表面逐渐转向更为倾斜的角度,形成更为平坦的取向;然而,进一步对吸附层完整性的研究表明,即使在从饱和溶液中吸附的情况下,4-PhPy分子也无法形成紧密、致密的单分子层。Huang等[44]研究并比较了不同电位下吡嗪和吡啶在粗糙Ni电极上的吸附行为;表明吡嗪和吡啶均能与粗糙Ni电极发生强烈的相互作用,根据表面选择规则对电位相关检测结果进行光谱分析显示,吡啶

表1 基于粗糙金属电极的原位电化学拉曼光谱分析对界面反应表征汇总

反应类型	电极材料	测定对象	测定结果/结论	文献
分子吸附	Pt	CO	获得了CO分子在Pt电极表面上吸附的光谱信息	[38]
	Pt	H_2	获得了H_2在Pt电极表面上吸附的光谱信息	[39]
	Pt	SCN^-	获得了SCN^-在Pt电极表面上吸附的光谱信息	[40]
	Pt	吡啶	获得了吡啶分子在Pt电极表面上吸附的光谱信息	[41]
	Pt	CH_3OH	获得了CH_3OH分子在Pt电极表面上吸附的光谱信息	[42]
	Au	4-PhPy	随着电极电位的逐渐增加,4-PhPy单层分子由近乎垂直于电极表面逐渐转向更为倾斜的角度,形成更为平坦的取向	[43]
	Ni	吡嗪、吡啶	吡啶以垂直的方式吸附在粗糙Ni电极上,而吡嗪则以稍微倾斜的垂直结构吸附;吡嗪与Ni电极的相互作用力明显强于与金属基质为Ag、Au和Cu电极的相互作用力	[44]
	Au	腺嘌呤、SOD	证明了在腺嘌呤和电场的作用下能使SOD的活性中心更有效地接近Au电极表面并进行电子传递	[45]
	Ag	胞嘧啶	进一步详细解释了电子传递作用机理	[46]
OER	Au	H_2O	在原子水平上阐述了粗糙Au电极在薄层氧化物覆盖下OER机理	[47]
	Au	Co_3O_4	对于相同数量的钴氧化物沉积在Pt、Pd、Cu和Co上时,OER的翻转频率由高到低按照Au、Pt、Pd、Cu、Co的顺序单调下降	[48]
	Au	CoOOH	证明CoOOH的OER机理是2个晶格氧原子结合形成Co-超氧化物中间体,并从Co-超氧化物中间体中释放出O_2作为OER速率控制步骤	[49]
	Au	Ni-Fe	证明Ni-Fe薄膜中Ni的局部环境强烈地影响了Ni在碱性电解液中的平均氧化态和OER活性	[50]
	Au	$Ni(OH)_2$	阐明了Fe杂质的掺入对Ni-(氧)氢氧化物催化剂结构和OER活性的影响	[51]
	Au	Ni(Fe)-Bi、Ni(Fe)OOH	在活化态下,Ni(Fe)-Bi和Ni(Fe)OOH在化学上都表现为NiOOH的形式	[52]
	Au	NiOOH	阐述了NiOOH在OER工作条件下随pH变化的界面变化,探讨了催化活性与pH的依赖关系	[53]
HER	Au	44bpy	阐明了44bpy使HER催化活性提高的独特电子相互作用	[54]
	Pt	Pt基纳米材料	揭示了纳米材料独特的水解离和质子还原机理	[55]
	Mo	MoS_x	证明非晶态MoS_x中S是生成H_2的催化活性位点	[56]
ORR	Au	不同pH的电解液	提出了ORR在不同pH的电解液中的不同反应途径和机理	[57]
	Au	Au-Cu	提出了Au-Cu BNs的ORR机理,将BNs有序度与ORR活性相关联	[58]

注:OER为析氧反应;HER为析氢反应;ORR为氧还原反应;SOD为超氧化物歧化酶;BNs为双金属纳米催化剂。

以垂直的方式吸附在粗糙 Ni 电极上,而吡嗪则以稍微倾斜的垂直结构吸附。吡嗪与底物之间的强相互作用会导致分子对称性从 D_{2h}(表示一个具有旋转轴、反射面和反转中心的点群,即分子具有二重旋转轴和反射面或反转中心的对称性元素)降低到 C_{2V}(表示一个具有旋转轴和反射面的点群,即分子具有二重旋转轴和反射面的对称性元素)。此外,在 Cl^-存在的情况下,吡嗪的电化学还原过程会在极负电势下发生。表明吡嗪在各种金属基质上的吸附行为中,与 Ni 的相互作用力明显强于与 Ag、Au 和 Cu的相互作用力。

吴霞琴等[45]将此方法的应用进一步延伸到具有活性的生物分子中,对腺嘌呤以及腺嘌呤与超氧化物歧化酶(superoxide dismutase,SOD)在粗糙 Au 电极界面上的吸附行为进行研究,证明了在腺嘌呤和电场的作用下能使 SOD 的活性中心更有效地接近 Au电极表面并进行电子传递;吴元菲等[46]又继续研究了胞嘧啶在粗糙 Ag电极和 Au电极表面上的吸附行为,表明当电位在-1~0 V时,胞嘧啶通过 N^3位垂直吸附在 2 种电极表面,且当电位负移时吸附作用减弱。拉曼光谱能够在此过程中有效检测到过程中间体的特征信号,进一步详细解释电子传递作用机理。因此电化学拉曼光谱法可在界面分子吸附分析中获得分子的结构和组成、分子吸附取向、分子层结构和变化、动态过程和反应机理等信息。

2.2　对界面上OER的表征

水电解制氢是全球最有前途和最广泛接受的策略之一。电催化水分解由 2 个半电池反应组成,即阳极的OER 和阴极的 HER[59]。OER生成 O_2并释放质子(H^+)和电子(e^-)是生产可再生燃料的关键反应,是电化学关注的研究对象之一。在电解池中,当施加外界电压时,水分子将在阳极分解为 O_2,同时,e^-和 H^+在阴极表面结合而生成 H_2,如图 4 所示[60]。原位电化学拉曼光谱技术能够监测界面上OER过程中的中间生成物特征拉曼信号,从而阐释反应机理。研究人员可以系统地研究金属如何用于增强金属氧化物的活性,以提高OER效率[61]。

目前,尽管研究人员已对粗糙 Au电极上的表面氧化物形成进行了广泛研究,但对所有观察到的特征产生的机理还没有一个合理的解释,尤其是在较高电位下观察到的特征。Diaz 等[47]监测了粗糙 Au电极上的OER过程,观察到宽阔的 Au氧化带,并成功捕获中间产物 H_2O_2的中间体(*OOH)的拉曼

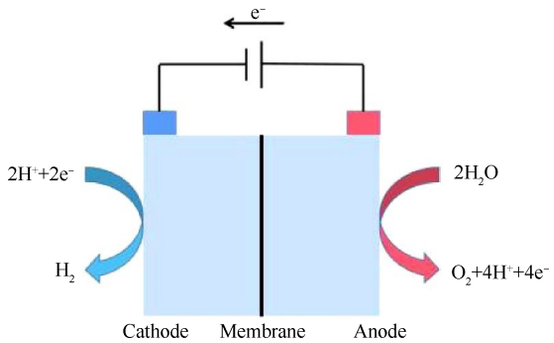


图 4　电解水示意[60]

信号,这表明大量的表面氧化物结构同时形成,可能涉及不同的配位结合和 Au原子的水合状态;并对粗糙 Au电极表面热力学进行了密度泛函理论(density functional theory,DFT)计算,结果表明随着电位的升高,电极的氧化会使电极表面发生显著的粗糙和脱水,在较高的电极电位(>2.05 V)下,表面氧化物会与水中的氧原子结合从而生成 O_2。该研究证明了在反应的推进过程中,发生OER的电催化表面可能发生动态变化;在不同的电位下,一个给定的反应有几条可能的途径;在起始电位下,Au电极上析出的氧是氧化物分解步骤的产物。此实验在原子水平上阐述了粗糙 Au电极在薄层氧化物覆盖下OER机理。

在实验过程中对OER速率的控制是极为重要的一部分,Yeo 和 Bell[48]监测了沉积在粗糙 Au表面的氧化钴薄膜上发生的OER过程;与其他金属基材料对比,沉积在粗糙 Au电极表面的氧化钴以 Co_3O_4的形式存在,同时随着电极电位的增加,该化合物会被氧化为 CoOOH;对于相同数量的钴氧化物沉积在 Pt、Pd、Cu 和 Co 上时,OER 的翻转频率由高到低按照 Au、Pt、Pd、Cu、Co的顺序单调下降。在此基础上,Moysiadou 等[49]利用原位电化学拉曼光谱技术,研究了典型的一元 OER 催化剂 CoOOH 上的OER机理;实验对 Au基底进行粗糙化处理后,采用阳极电沉积法在纳米结构的 Au衬底上制备了非晶态CoOOH;在进行了全面的电化学和光谱分析研究后,OER 催化剂的静止状态主要为 Co(IV),即 CoO_2;通过氧同位素交换实验,表明一种钴超氧化物作为OER中的活性中间体,该中间体与 CoOOH氧化成 CoO_2的同时形成;结合光谱和电化学数据,证明 CoOOH 的OER机理是 2 个晶格氧原子结合形成 Co-超氧化物中间体,并从 Co-超氧化物中间体中释放出 O_2作为OER速率控制步骤。

催化剂是OER中不可或缺的成分,Ni-Fe催化剂是一种典型的非贵金属层状催化剂,代表了一类性能最佳的催化剂[62]。虽然在OER条件下已经对其机理进行了原位光谱研究,但没有总结出普适性结果[63-69]。因此,Louie和Bell[50]表征了沉积在粗糙Au电极上的Ni-Fe薄膜,在碱性电解液环境下,系统地研究了在OER条件下Ni-Fe薄膜的结构随外加电势的变化;结果表明,随着Fe含量的增加,$Ni(OH)_2$/NiOOH氧化还原电偶单调地向更高的电位移动,说明Fe抑制了$Ni(OH)_2$向NiOOH的电化学氧化,Ni-Fe薄膜的氧化还原行为和NiOOH的拉曼特性都与OER活性有关;实验在无电位循环的条件下,将Ni薄膜在10 mol/L KOH溶液中浸泡超过24 h以制备老化的Ni薄膜,表明Ni(II)/Ni(III)氧化还原电位的阳极移动,Ni氧化态的减少,以及OER活性的增加,证明Ni膜的老化改善了OER活性,同时改变了Ni的氧化还原和拉曼特性;证实Ni-Fe薄膜中Ni的局部环境强烈地影响了Ni在碱性电解液中的平均氧化态和OER活性。

在碱性电解液中加入微量的Fe杂质可以显著提高NiOOH催化剂的OER活性[70]。但尚不清楚这些结构变化是Ni-(氧)氢氧化物基质中老化相变所独有的,还是完全或部分由Fe的掺杂引起的。因此,Klaus等[51]将$Ni(OH)_2$沉积在粗糙Au电极上形成薄膜,以研究$Ni(OH)_2$/NiOOH薄膜在KOH溶液中老化后结构变化与Fe掺杂的关系;实验结果表明,$Ni(OH)_2$薄膜在未纯化(含Fe)的KOH中老化5周后,薄膜中包含的Fe质量分数≥20%,且老化5 d后的薄膜具有最佳的催化活性,与在纯化的KOH中老化的样品相比,此时的样品表现出更高的活性和更低的塔费尔(Tafel)斜率;在纯化的KOH中老化的薄膜主要是无序的β-$Ni(OH)_2$/β-NiOOH,而在未纯化的KOH中老化的薄膜则表现出较少β-$Ni(OH)_2$,但因掺入了Fe杂质,形成了Ni-Fe层状双(氧)氢氧化物结构;通过计算证明NiOOH结构中的Fe是OER活性中心,并且当Fe质量分数>11%时,开始形成单独的富Fe相。以上阐明了Fe杂质的掺入对Ni-(氧)氢氧化物催化剂结构和OER活性的影响,为Ni-Fe层状双(氧)氢氧化物的高OER活性提供了直接的证据。

在此基础上,Trześniewski等[52]对Ni基析氧催化剂(oxygen evolution catalysts, OECs)进行了研究,表征了粗糙Au电极上Ni(Fe)-Bi和Ni(Fe)OOH共2种Ni基OECs的催化活性;结果表明,Ni(Fe)-Bi和Ni(Fe)OOH在实际的OER之前带电,而OECs中的负电荷位点充当OER前体。推测这些“活性氧”位点的形成是通过一个强烈依赖于电解液pH的去质子化过程来实现的。并且在活化态下,Ni(Fe)-Bi和Ni(Fe)OOH在化学结构上是相同的,即NiOOH的形式。

目前对于在电荷积累和OER过程中NiOOH表面发生的变化过程尚不清楚。Diaz等[53]在严格无Fe的电解液中,将NiOOH沉积在粗糙的Au电极上,研究了NiOOH在OER工作条件下催化活性与pH的依赖关系;实验结果显示NiOOH的去质子化会产生带负电荷(或缺质子)的表面物质,根据光谱结果,将这种表面物质归属为超氧型物质(Ni-OO^-),并鉴定为去质子化的γ-NiOOH表面相,这是在强碱环境下NiOOH的OER活性增强的原因。基于以上数据,作者提出了2个机理:(1)一种与观察到的pH敏感性一致的OER在NiOOH上的机理。该机理可以合理地解释γ-NiOOH催化剂中观察到的光谱变化和与pH有关的活性变化,这也解释了为什么NiOOH不适合在中性或中等碱性(pH 7~11)的环境应用。(2)一种在第1行过渡金属氧化物上进行OER反应的机理,如图5所示[53]。经典的OER机理是通过OH^-/e^-协同转移来完成,而Diaz等[53]提出的机理则是通过OH^-介导的去质子化步骤,产生带负电荷的超氧(O_2^-)吸附物,进而进行分解。通过比较,这2种机理的主要区别在于O_2的形成过程。在经典的机理中,主要考虑的是不带电的吸附物(或电荷相等的吸附物),而Diaz等[53]提出的解耦机理表明,O_2是通过带负电荷的表面物质O_2^-的分解形成的。

2.3 对界面上HER的表征

在酸性或碱性介质中不同金属的HER是电化学领域研究最多的反应之一。在各种替代能源中,氢被认为是最有可能作为燃料而被广泛使用的,HER可以提供高纯度H_2,因此HER受到了相当多的关注。在酸性和碱性介质中,HER的过程涉及不同的机理。不同pH条件下的电催化析氢反应机理如图6所示[71],其反应过程主要通过还原H^+或H_2O生成H_2。HER在碱性水电解、氢基燃料电池以及氯碱和氯酸盐电池等工业生产中发展的主要反应[72]。

HER是一种被广泛研究的电化学反应,目前研究人员已经分析了各种金属电极(如Pt、Au、Ag和Cu)对HER的催化活性。研究表明,催化剂[73]以及

Concerted OH^-/e^- transfer OER mechanism:

$OH^- \rightarrow OH_{ads} + e^-$

$OH^- + OH_{ads} \rightarrow O_{ads} + H_2O + e^-$

$OH^- + O_{ads} \rightarrow OOH_{ads} + e^-$

$OH^- + OOH_{ads} \rightarrow O_2 + H_2O + e^-$

Decoupled OH^-/e^- transfer OER mechanism:

$OH^- \rightarrow OH_{ads} + e^-$

$OH^- + OH_{ads} \rightarrow O^-_{ads} + H_2O$ Deprotonation step

$O^-_{ads} + OH^- \rightarrow OOH^-_{ads} + e^-$

$OOH^-_{ads} + OH^- \rightarrow O^-_{2,ads} + H_2O + e^-$

$O^-_{2,ads} \rightarrow O_2 + e^-$

$OH^- \rightarrow OH_{ads} + e^-$

$OH^- + OH_{ads} \rightarrow O_{ads} + H_2O + e^-$

$O_{ads} + OH^- \rightarrow OOH_{ads} + e^-$

$OOH_{ads} + OH^- \rightarrow O^-_{2,ads} + H_2O$ Deprotonation step

$O^-_{2,ads} \rightarrow O_2 + e^-$

图 5　一种在第 1 行过渡金属氧化物上进行 OER 反应的机理[53]

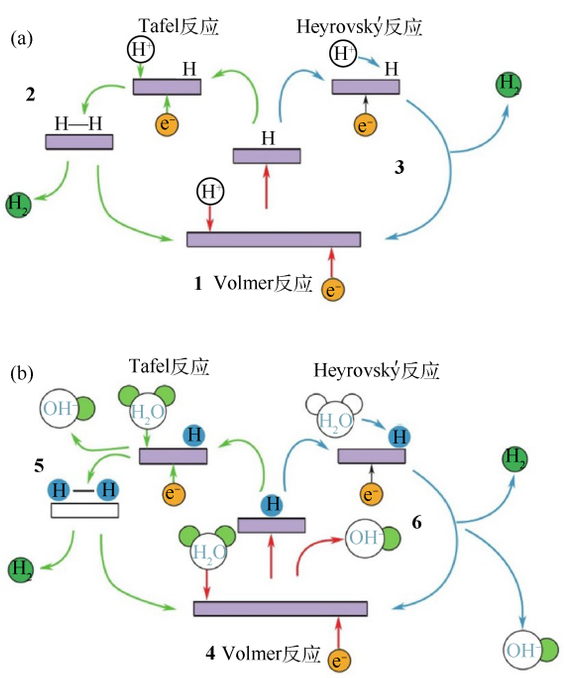


图 6　在 2 种不同介质中 HER 电催化的机理[71]
(a)酸性介质;(b)碱性介质

金属表面分子的吸附状态对于控制 HER 催化过程很重要。

已知 4,4'-联吡啶(4,4′-bipyridine,44bpy)在碱性溶液中于光照下催化 HER[74]。但并没有明确的证据表明分子对 HER 催化作用的影响。因此,Yonezawa 等[54]采用原位电化学拉曼光谱的方法,监测了 HER 过程中 44bpy 在粗糙 Au 电极表面的分子行为,通过考察不同 pH 溶液中 44bpy 对 HER 的催化效果,将 44bpy 的分子取向与其催化活性相关联。当 44bpy 分子处于比析氢电位更负的电位下时,其拉曼特征光谱会发生变化,同时其催化活性得到了提高。通过将实际光谱与理论计算光谱进行对比,电极表面上 44bpy 的分子取向由垂直转变为水平,这表明拉曼光谱的变化与 44bpy 分子取向的变化有关。该现象证明了特征分子的取向可以控制和改善对 HER 的催化活性。此外,拉曼光谱表明,除了 44bpy 分子取向的变化外,分子与电极之间还存在特定的电子相互作用,从而加速了 HER 过程。该研究基于 DFT 计算和实验观察的比较,阐明了使 HER 催化活性提高的独特电子相互作用。

大多数电催化的基础研究都是基于体模型材料的实验和模拟结果。其中一些机理上的理解不适用于更高活性的纳米结构电催化剂。Wang 等[55]在体相水合氢离子(H_3O^+)浓度可以忽略不计的碱性电解液中,对一系列 Pt 基纳米结构电催化剂进行了测量,在 HER 过程中,证实了纳米结构的 Pt 基催化剂的表面原位产生了大量的 H_3O^+ 中间体;这种 H_3O^+ 中间体是碱性电解液中具有反常的类酸 HER 活性的原因,并降低了整个反应的能垒;结果表明,这些 H_3O^+ 由促进氢自由基在电催化剂表面解吸的高速水解离过程产生;实验研究了一系列 Pt 基纳米结构电催化剂,对 HER 提出了一种基于新中间体的纳米材料的替代反应机理,与之前的机理相比,这种替代机理通过考虑水性电解质中局部中间体的影响,揭示了纳米材料独特的水解离和质子还原机理。

非晶态硫化钼(MoS_x)因其易于制备和高效的 HER 催化活性而备受关注,是酸性条件下用于 HER 的一类有前途的非贵金属催化剂。MoS_x 作为一种新发展起来的电化学析氢催化剂,具有经济、高效等特点。但目前并不了解其质子还原的催化活性部位。Deng 等[56]将 MoS_x 薄膜电沉积到粗糙的 Mo 电极上,研究了 MoS_x 催化剂中的 HER 活性中心及其结构的演变。拉曼光谱结果显示在产生 H_2 之前的电位下,阳极沉积的 MoS_x($x \approx 3$)向 MoS_2 结构的转变,这对应于其 S 原子的消除和二硫键(S—S)的断裂;光谱捕捉到了 MoS_x-H 部分 S—H 的伸缩振动,

但没有观察到Mo—H的伸缩振动,因此可以排除Mo作为质子还原为H_2的催化活性位点;结合实验数据,用DFT对多种MoS_x结构进行模拟计算,证明了非晶态MoS_x中S是生成H_2的催化活性位点。

2.4　对界面上ORR的表征

ORR是聚合物电解质膜燃料电池中的一个关键过程[75]。了解催化过程和反应机理是成功设计高效催化剂的关键。ORR作为燃料电池中的基本反应,阐明其机理一直是研究人员面临的重大挑战[76]。ORR的详细步骤比较繁琐,不仅存在多个中间体,还涉及质子耦合电子转移过程和电位依赖的电极结构变化等。目前推测的ORR反应模型以及可能的中间体和机理如图7所示[77-78]。一般来说,在碱性条件下Pt电极上的ORR过程被认为是通过2种主要途径发生的:一种是氧通过四电子途径直接还原为H_2O;另一种是氧先通过两电子途径反应为H_2O_2,然后再经过两电子转移还原为H_2O,H_2O_2也可以作为最终产物直接扩散到溶液中,然后迅速分解。然而,有关ORR的过程仍然存在一些基本问题和不确定性,包括缓慢的动力学,观察到的高过电位的来源,以及速率决定步骤等[79-82]。

ORR动力学缓慢一直被认为是燃料电池和金属-空气电池技术的主要问题之一。许多研究小组提出了不同的氧反应途径和机理,但氧在ORR过程中的吸附、还原和扩散的详细过程仍不清楚,需要更系统地研究。pH是ORR的一个重要环境因素。具体来说,酸性电解液与碱性电解液的情况大不相同。Yu等[57]通过拉曼峰强度随电位的变化,系统地研究了粗糙Au电极表面碱性、中性和酸性电解液中的ORR反应机理;在ORR过程中,可以检测到O_2^-和*OOH,这表明进一步还原H_2O_2的难度较大,从而导致电子转移数较低,特别是在中性和酸性电解液中;同时观测到随着pH的降低,*OOH的产生率增加,ORR性能变差,这表明在低pH电解液中,*OOH可能是提高Au表面*OOH的关键中间体。因此,减缓*OOH的生成速度或增强*OOH在催化剂表面的吸附能力是提高催化剂在中性和酸性电解液中催化性能的有效途径。提出了ORR在不同pH的电解液中的不同反应途径和机理。

双金属纳米催化剂(bimetallic nanocatalysts,BNs)被认为是最有前景的ORR电催化剂。研究表明,与其相应的无序类似物相比,大多数结构有序的BNs表现出更强的ORR活性。因此,精确控制和准确了解BNs的有序度是获得ORR先进材料的关键。Chen等[58]对不同有序度Au-Cu BNs表面的ORR过程进行了研究,检测到了ORR过程的关键中间体*OH,并通过对光谱数据进行分析处理,确定了真正的活性位点为Au-Cu的结合中心;此外,在有序和无序结构上观察到了2个不同的*OH物种,并且有序位置对ORR更有利,因为其可以促进*OH的解吸;结合表征结果和理论计算,提出了Au-Cu BNs的ORR机理,在BNs有序度和ORR活性之间架起了桥梁。

3　总结与展望

电极表面的局部分辨光谱适合中间体或催化过程的在线监测,反映了不同反应条件下,电位变化过程中电极相界面上的化合物中间体的化学结构和浓度变化。因此原位电化学拉曼光谱依然是电极-电解质界面研究的重点研究方法。

本文分别从表面分子吸附、OER、HER和ORR共4个方面,介绍了粗糙电极原位电化学拉曼光谱技术在不同电极-电解质界面研究中的应用,包括界面结构、反应过程以及催化中间体与拉曼信号强度的函数关系。探讨了通过电化学拉曼光谱方法解析催化过程反应机理和催化物质的催化机理,以获

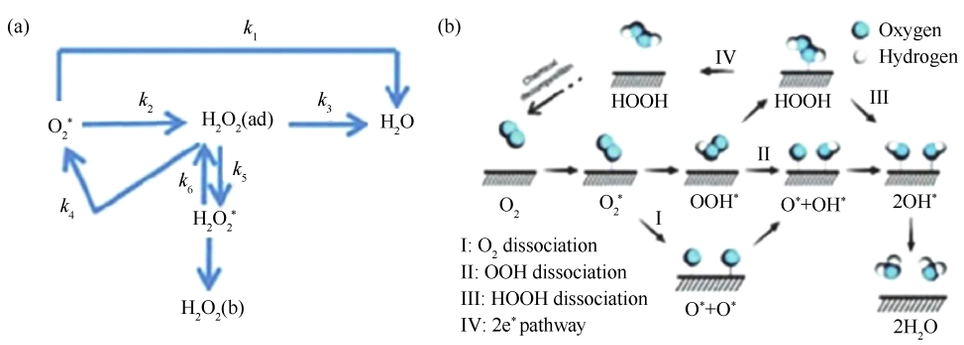


图7　ORR反应模型以及可能的中间体和机理

(a) Wroblowa提出的ORR模型[77];(b)可能的ORR中间体和机理示意[78]

得更有效的电催化性能的催化系统的理论依据和研究进展。通过对研究文献进行总结分析,表明此领域仍有许多广泛的科学问题亟待深入研究,例如,以往大多数研究都集中在纯电极结构上,而在现实条件下,大部分电极都处于复合状态(即黏合剂和导电碳的混合物),因此需要提出更多机理模型并优化理论计算结果,进而与实验现象进行比较,以更好地解决现实问题,提高反应效率。同样,此类技术在实际应用中往往存在局限性:(1)灵敏度问题,在电化学体系中,分子吸附量存在一定随机性,导致信号难以检测;(2)表面选择性,拉曼散射主要对表面几层分子敏感,可能无法探测到界面深处发生的分子吸附或反应信息;(3)背景干扰,如果待测体系中存在分子种类复杂,在界面上的热振动或电解质中的粒子运动可能对光谱信号和电信号造成干扰;(4)表面浸润性,电极表面润湿条件可能影响电信号或拉曼光谱信号采集;(5)时间分辨率和空间分辨率,当前的拉曼光谱的采集速度尚无法赶上快速进行的氧化还原反应,同样也可能无法对微小区域进行精准表征;(6)复杂反应机理的解释,在以上提及的不同类型反应中,可能涉及多个中间产物和反应路径,如果时间或空间分辨率不足,则无法分辨多种产物的不同信号,导致信号重叠且理化意义不明确。

可以预见,原位电化学拉曼光谱技术会随着研究的不断深入而逐渐成熟,特别是电极制备、电流检测等方面的进步会提高该技术的灵敏度和实用性。随着科学技术的不断进步,该技术有望在以下几个方面取得重要突破:一方面是更高精度的表征,原位电化学拉曼光谱技术已经在分子水平上实现了对固-液界面物理化学变化的精准检测。未来,通过进一步优化实验条件和技术参数,进一步提高检测的精度和灵敏度,实现对界面现象更深入、更全面地研究。另一方面是更广泛的应用领域,目前,原位电化学拉曼光谱技术主要应用于电化学领域,如电池和燃料电池等。未来,随着技术的不断发展和成熟,该技术有望拓展到其他领域,如材料科学、生物医学等,为相关领域的研究提供新的工具和方法。

总之,原位电化学拉曼光谱技术在固-液界面应用的前景非常广阔。随着技术的不断进步和创新,该技术有望在更高精度表征、更广泛的应用领域等方面取得重要突破,为固-液界面研究提供更强大、更有效的工具和方法。

参 考 文 献

[1] UEMATSU Y. Electrification of water interface [J]. Journal of Physics (Condensed Matter), 2021, 33(42): 423001.

[2] 刘鸣华,陈鹏磊,张莉.界面组装化学[M].北京:化学工业出版社,2020.

[3] 姚忠平,姜兆华,孙德智,等.应用界面化学[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2020.

[4] BAGCHI M, BREDE J, ANDO Y. Observability of superconductivity in Sr-doped Bi_2Se_3 at the surface using scanning tunneling microscope [J]. Physical Review Materials, 2022, 6(3): 034201.

[5] ENKHTAIVAN B, OSHIYAMA A. Atomic force microscope manipulation of ag atom on the Si(III) surface[J]. Physical Review B, 2017, 95(3): 035309.

[6] FERNSLER J, NGUYEN V, WALLUM A, et al. A LEGO mindstorms brewster angle microscope [J]. American Journal of Physics, 2017, 85(9): 655-662.

[7] WACHT D, DAVID M, HINKOV B, et al. Mesoporous zirconia coating for sensing applications using attenuated total reflection fourier transform infrared (ATR FT-IR) spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2022, 76(1): 141-149.

[8] TAN D M, KIRBUS B, ENG L M, et al. Nanostructured borate halides for optical second harmonic generation at surfaces[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 2020(25): 2465-2469.

[9] SANDERS S E, PETERSEN P B. Heterodyne-detected sum frequency generation of water at surfaces with varying hydrophobicity [J]. The Journal of Chemical Physics, 2019, 150(20): 204708.

[10] REUTZEL M, LI A, PETEK H. Coherent two-dimensional multiphoton photoelectron spectroscopy of metal surfaces [J]. Physical Review X, 2019, 9(1): 011044.

[11] CHEN C W, HARTRUMPF M, LÄNGLE T, et al. Retroreflex ellipsometry for isotropic substrates with nonplanar surfaces [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2020, 38(1): 014005.

[12] LIU C, WANG Q, HIVICK B E, et al. Capture of electrochemically generated fleeting carbazole radical cations and elucidation of carbazole dimerization mechanism by mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(23): 15291-15296.

[13] 巴德,福克纳.电化学方法:原理与应用[M].邵元华,朱果逸,董献堆,等,译.2版.北京:化学工业出版社,2005.

[14] GALE R J. Spectroelectrochemistry [M]. Berlin: Springer-Verlag GmbH, 1988.
[15] TRIPATHI A M, SU W N, HWANG B J. In situ analytical techniques for battery interface analysis [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(3): 736-851.
[16] RADJENOVIC P M, ZHOU R Y, DONG J C, et al. Watching reactions at solid-liquid interfaces with in situ Raman spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(48): 26285-26295.
[17] 田中群,任斌,佘春兴,等.电化学原位拉曼光谱的应用及进展[J].电化学(中英文),1999,5(1):1-13.
[18] RAMAN C V, KRISHNAN K S. A new type of secondary radiation [J]. Nature, 1928, 121 (3048): 501-502.
[19] 张寒琦.仪器分析[M].2版.北京:高等教育出版社,2013.
[20] HESS C. New advances in using Raman spectroscopy for the characterization of catalysts and catalytic reactions [J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(5): 3519-3564.
[21] DENG Y, YEO B S. Characterization of electrocatalytic water splitting and CO_2 reduction reactions using in situ/operando Raman spectroscopy[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(11): 7873-7889.
[22] 郑华均,马淳安.光谱电化学原位测试技术的应用及进展[J].浙江工业大学学报,2003,31(5):501-507.
[23] HUANG S C, BAO Y F, WU S S, et al. Electrochemical tip-enhanced Raman spectroscopy: an in situ nanospectroscopy for electrochemistry [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2021, 72(1): 213-234.
[24] YILMAZ H, YILMAZ D, TASKIN I C, et al. Pharmaceutical applications of a nanospectroscopic technique: surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2022, 184: 114184.
[25] ZHONG J H, JIN X, MENG L, et al. Probing the electronic and catalytic properties of a bimetallic surface with 3 nm resolution[J]. Nature Nanotechnology, 2017, 12(2): 132-136.
[26] 田中群,任斌,吴德印,等.激光拉曼光谱研究电化学界面的新进展[J].厦门大学学报(自然科学版),2001,40(2):434-447.
[27] MOLDOVAN R, VERESHCHAGINA E, MILENKO K, et al. Review on combining surface-enhanced Raman spectroscopy and electrochemistry for analytical applications [J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1209: 339250.
[28] LI J F, HUANG Y F, DING Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature, 2010, 464(7287): 392-395.
[29] 王慧娟.常用电化学研究方法及技术[J].科技视界, 2016(23): 62.
[30] GU W, FAN X M, YAO J L, et al. Investigation on surface-enhanced Raman scattering activity on an ex situ ORC roughened nickel electrode[J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2009, 40(4): 405-410.
[31] NOËL J M, VELMURUGAN J, GÖKMEŞE E, et al. Fabrication, characterization, and chemical etching of Ag nanoelectrodes [J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2013, 17(2): 385-389.
[32] HAO F, VERMA A, MUKHERJEE P P. Electrodeposition stability of metal electrodes [J]. Energy Storage Materials, 2019, 20: 1-6.
[33] SIEPSER N P, CHOI M H, ALDEN S E, et al. Single-entity electrocatalysis at electrode ensembles prepared by template synthesis[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(12): 126526.
[34] 王耀辉,方圆,丁松园,等.拓展表面增强拉曼光谱普适性的研究进展[J].厦门大学学报(自然科学版),2020,59(5):713-725.
[35] ZHU K, ZHU X, YANG W. Application of in situ techniques for the characterization of NiFe-based oxygen evolution reaction (OER) electrocatalysts [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(5): 1252-1265.
[36] FLEISCHMANN M, HENDRA P J, MCQUILLAN A J. Raman spectra from electrode surfaces [J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1973 (3): 80-81.
[37] TIAN Z Q, REN B. Adsorption and reaction at electrochemical interfaces as probed by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2004, 55(1): 197-229.
[38] TIAN Z Q, REN B, MAO B W. Extending surface Raman spectroscopy to transition metal surfaces for practical applications: 1. Vibrational properties of thiocyanate and carbon monoxide adsorbed on electrochemically activated platinum surfaces [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(8): 1338-1346.
[39] REN B, HUANG Q J, CAI W B, et al. Surface Raman spectra of pyridine and hydrogen on bare platinum and nickel electrodes [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 415(1): 175-178.
[40] CAI W B, REN B, LI X Q, et al. Investigation of surface-enhanced Raman scattering from platinum electrodes using a confocal Raman microscope: dependence of surface roughening pretreatment [J]. Surface Science, 1998, 406(1): 9-22.
[41] CAI W B, SHE C X, REN B, et al. Surface Raman

spectroscopic investigation of pyridine adsorption at platinum electrodes-effects of potential and electrolyte [J]. Journal of the Chemical Society (Faraday Transactions),1998,94(20):3127-3133.

[42] 李筱琴,任斌,田中群.甲醇在粗糙铂电极上解离吸附的表面拉曼光谱[J].高等学校化学学报,1998,19(1):120-122.

[43] JURKIEWICZ-HERBICH M, SLOJKOWSKA R, ZAWADA K, et al. Electrochemical and surface-enhanced Raman spectroscopy studies of 4-phenylpyridine adsorption at the gold/solution interface [J]. Electrochimica Acta,2002,47(15):2429-2434.

[44] HUANG Q J, LIN X F, YANG Z L, et al. An investigation of the adsorption of pyrazine and pyridine on nickel electrodes by in situ surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004,563(1):121-131.

[45] 吴霞琴,曹晓卫,王浙苏,等.电化学原位拉曼光谱技术对金电极表面生物分子吸附行为研究[J].电化学(中英文),2000,6(3):421-427.

[46] 吴元菲,李剑锋,吴德印,等.胞嘧啶吸附在粗糙银和金电极上的表面增强拉曼光谱[J].光散射学报,2006,18(4):297-301.

[47] DIAZ-MORALES O,CALLE-VALLEJO F,DE MUNCK C,et al. Electrochemical water splitting by gold:evidence for an oxide decomposition mechanism [J]. Chemical Science,2013,4(6):2334-2343.

[48] YEO B S, BELL A T. Enhanced activity of gold-supported cobalt oxide for the electrochemical evolution of oxygen [J]. Journal of the American Chemical Society,2011,133(14):5587-5593.

[49] MOYSIADOU A,LEE S,HSU C S,et al. Mechanism of oxygen evolution catalyzed by cobalt oxyhydroxide: cobalt superoxide species as a key intermediate and dioxygen release as a rate-determining step[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(27): 11901-11914.

[50] LOUIE M W, BELL A T. An investigation of thin-film Ni-Fe oxide catalysts for the electrochemical evolution of oxygen [J]. Journal of the American Chemical Society,2013,135(33):12329-12337.

[51] KLAUS S, CAI Y, LOUIE M W, et al. Effects of Fe electrolyte impurities on $Ni(OH)_2$/NiOOH structure and oxygen evolution activity [J]. The Journal of Physical Chemistry C,2015,119(13):7243-7254.

[52] TRZEŚNIEWSKI B J, DIAZ M O, VERMAAS D A, et al. In situ observation of active oxygen species in Fe-containing Ni-based oxygen evolution catalysts: the effect of pH on electrochemical activity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(48): 15112-15121.

[53] DIAZ-MORALES O, FERRUS-SUSPEDRA D, KOPER M T M. The importance of nickel oxyhydroxide deprotonation on its activity towards electrochemical water oxidation [J]. Chemical Science, 2016, 7(4): 2639-2645.

[54] YONEZAWA Y, MINAMIMOTO H, NAGASAWA F, et al. In-situ electrochemical surface-enhanced Raman scattering observation of molecules accelerating the hydrogen evolution reaction [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry,2017,800:7-12.

[55] WANG X, XU C, JARONIEC M, et al. Anomalous hydrogen evolution behavior in high-pH environment induced by locally generated hydronium ions: 1 [J]. Nature Communications,2019,10:4876.

[56] DENG Y, TING L R L, NEO P H L, et al. Operando Raman spectroscopy of amorphous molybdenum sulfide (MoS_x) during the electrochemical hydrogen evolution reaction: identification of sulfur atoms as catalytically active sites for H^+ reduction[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(11):7790-7798.

[57] YU H Y, LI X F, ZHANG T H, et al. Oxygen reduction reaction on au revisited at different pH values using in situ surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. ChemSusChem,2020,13(10):2702-2708.

[58] CHEN H Q, ZE H, YUE M F, et al. Unmasking the critical role of the ordering degree of bimetallic nanocatalysts on oxygen reduction reaction by in situ Raman spectroscopy [J]. Angewandte Chemie International Edition,2022,61(16):e202117834.

[59] KARMAKAR A, KARTHICK K, SANKAR S S, et al. A vast exploration of improvising synthetic strategies for enhancing the OER kinetics of LDH structures: a review [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(3): 1314-1352.

[60] 张晓君,马梁,孙迎辉.基于电催化析氧反应的硫化物催化剂研究进展[J].材料导报,2021,35(23):23040-23049.

[61] WANG J, GAO Y, KONG H, et al. Non-precious-metal catalysts for alkaline water electrolysis: operando characterizations, theoretical calculations, and recent advances[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(24): 9154-9196.

[62] GAO L, CUI X, SEWELL C D, et al. Recent advances in activating surface reconstruction for the high-efficiency oxygen evolution reaction [J]. Chemical Society Reviews,2021,50(15):8428-8469.

[63] KIM S, TRYK D A, ANTONIO M R, et al. In situ X-ray

absorption fine structure studies of foreign metal ions in nickel hydrous oxide electrodes in alkaline electrolytes [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(40): 10269-10276.

[64] SMITH R D L, PRÉVOT M S, FAGAN R D, et al. Photochemical route for accessing amorphous metal oxide materials for water oxidation catalysis [J]. Science, 2013, 340(6128): 60-63.

[65] TROTOCHAUD L, RANNEY J K, WILLIAMS K N, et al. Solution-cast metal oxide thin film electrocatalysts for oxygen evolution [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(41): 17253-17261.

[66] SINGH R N, PANDEY J P, ANITHA K L. Preparation of electrodeposited thin films of nickel-iron alloys on mild steel for alkaline water electrolysis. Part I: studies on oxygen evolution [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1993, 18(6): 467-473.

[67] LI X, WALSH F C, PLETCHER D. Nickel based electrocatalysts for oxygen evolution in high current density, alkaline water electrolysers [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 13(3): 1162-1167.

[68] LYONS M E G, BRANDON M P. The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in aqueous alkaline solution. Part 1-nickel[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2008, 3: 39.

[69] LYONS M E G, BRANDON M P. The oxygen evolution reaction on passive oxide covered transition metal electrodes in alkaline solution. Part III-iron [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2008, 3: 41.

[70] QIU Z, MA Y, EDVINSSON T. In operando Raman investigation of Fe doping influence on catalytic NiO intermediates for enhanced overall water splitting [J]. Nano Energy, 2019, 66: 104118.

[71] 王春霞,宋兆毅,倪基平,等.电催化析氢催化剂研究进展[J].化工进展,2021,40(10):5523-5534.

[72] SAFIZADEH F, GHALI E, HOULACHI G. Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(1): 256-274.

[73] VRUBEL H, HU X. Growth and activation of an amorphous molybdenum sulfide hydrogen evolving catalyst[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(9): 2002-2011.

[74] HEYROVSKÝ M. Effect of light upon electroreduction of 4, 4′-bipyridyl and methyl viologen in aqueous solutions[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 (Physical Chemistry in Condensed Phases), 1986, 82(3): 585-596.

[75] WU G, MORE K L, JOHNSTON C M, et al. High-performance electrocatalysts for oxygen reduction derived from polyaniline, iron, and cobalt[J]. Science, 2011, 332(6028): 443-447.

[76] LI J, YIN H M, LI X B, et al. Surface evolution of a Pt-Pd-Au electrocatalyst for stable oxygen reduction [J]. Nature Energy, 2017, 2(8): 1-9.

[77] WROBLOWA H S, YEN C P, RAZUMNEY G. Electroreduction of oxygen: a new mechanistic criterion [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1976, 69(2): 195-201.

[78] LUO E, CHU Y, LIU J, et al. Pyrolyzed M-N_x catalysts for oxygen reduction reaction: progress and prospects[J]. Energy & Environment Science, 2021, 14(4): 2158-2185.

[79] STRMCNIK D, KODAMA K, VAN DER VLIET D, et al. The role of non-covalent interactions in electrocatalytic fuel-cell reactions on platinum [J]. Nature Chemistry, 2009, 1(6): 466-472.

[80] GÓMEZ-MARÍN A M, RIZO R, FELIU J M. Oxygen reduction reaction at Pt single crystals: a critical overview[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(6): 1685-1698.

[81] BU L, ZHANG N, GUO S, et al. Biaxially strained PtPb/Pt core/shell nanoplate boosts oxygen reduction catalysis [J]. Science, 2016, 354(6318): 1410-1414.

[82] XIA B Y, YAN Y, LI N, et al. A metal-organic framework-derived bifunctional oxygen electrocatalyst [J]. Nature Energy, 2016, 1(1): 15006.

(责任编辑:王 媛)