

# 电化学表面增强红外光谱技术进展

阳耀月, 张涵轩, 蔡文斌\*

(复旦大学 化学系, 上海市分子催化和功能材料表面重点实验室, 上海 200433)

**摘要:** 本文主要介绍了作者课题组近年在电化学衰减全反射表面增强红外光谱技术上的研究进展, 包括硅柱窗口反射面上各种膜电极的湿法制备、宽频检测复合红外窗口和内、外反射可切换光谱池的设计与构建。

**关键词:** 电化学; 表面增强红外光谱; 技术进展

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

金属纳米(岛状)膜上吸附分子比光亮基底上吸附分子的红外吸收强 1~2 个数量级, 这种现象被称为表面增强红外吸收(SEIRA)效应。1980 年, Hartstein 等<sup>[1]</sup>研究对硝基苯甲酸(PNBA)分子在溅射于硅表面的 Ag、Au 岛状薄膜上的吸附时首次发现了该现象。研究表明, 至少有两种机制对表面增强红外效应有贡献, 即电磁增强机理<sup>[2]</sup>和化学增强机理<sup>[3-4]</sup>。电磁增强机理系入射光在金属表面发生耦合作用而使金属表面局域电场增强, 而化学增强即为基底金属原子与吸附分子之间的偶极交联而使吸收系数增强。高灵敏的表面增强红外光谱(SEIRAS)是固/液、固/气和固/真空表界面研究的重要工具。

电化学表面科学是电化学和表面化学研究的前沿交叉领域。传统的电化学研究方法很难直接地检测电极/溶液界面各种反应过程、物种浓度及形态变化的实时信息, 无法对各种电化学现象和反应机理进行更为深入的研究。各种高灵敏度和特异性的原位光谱、扫描微探针和石英微天平等技术的应用促进了电化学表面科学的发展。在常见的电化学原位光谱方法中, 电化学表面增强红外光谱(EC-SEIRAS)<sup>[5]</sup>和电化学表面增强拉曼光谱(EC-SERS)<sup>[6]</sup>因能提供详尽的分子结构方面的信息而倍受关注。上世纪 90 年代前后 Osawa 小组率先将 SEIRAS 应用于研究电极/溶液表界面分子吸附和反应, 比 SERS 的相关应用晚了约 20 年。相较之更广泛使用的 EC-SERS 技术, EC-SEIRAS 存在着低波数无法测量及需要差谱处理的固有不足, 但有

着增强效应受金属种类影响小、光谱信号电位可逆性好、表面选律简单和对极性小分子灵敏等诸多优势。多年实践表明, EC-SEIRAS 因其独特技术优势已成功应用于电极吸附分子构型<sup>[7-9]</sup>、有机小分子电催化<sup>[10-13]</sup>以及电极界面配位反应<sup>[14-17]</sup>的研究, 并取得了令人瞩目的成果。

EC-SEIRAS 可采用衰减全反射(ATR)和外反射两种模式工作, 其前提是使用具有某种纳米(岛状)结构的电极, 如图 1 所示。前者的工作电极是沉积在红外窗口反射面上的 10~100 nm 左右的金属或其合金薄膜<sup>[18]</sup>, 后者的工作电极可通过在主体电极上电沉积金属薄膜或通过本体电极的电粗糙化获得<sup>[19-20]</sup>。在 ATR 模式下, 电极面可竖直或向上摆放, 传质较快和红外波穿透深度较小, 对电极表面吸附物种特别灵敏。一方面, 它有利于动态过程跟踪尤其是大量气体析出的表面过程研究<sup>[21]</sup>; 另一方面, 它对可溶性反应中间体和产物检测较困难。外反射模式 SEIRAS 对表面物种灵敏度较差, 其传质受限不利于动态过程研究, 但有利于溶液相物种的检测。关于外反射模式 SEIRAS, Griffiths 小组<sup>[22]</sup>曾在光滑的铂电极表面电沉积铂黑而使 CO 红外光谱信号增强; 孙世刚小组<sup>[19]</sup>在玻碳电极上电沉积铂、钯纳米膜, 或通过电化学粗糙本体铂电极表面<sup>[20]</sup>获得了增强的 CO 红外吸收信号, 并且该谱带形状与纳米膜结构相关, 可得到正常、反转和双极的红外光谱。然而在实际工作中, EC-SEIRAS 研究绝大部分采用 ATR 模式, 因此本文主要回顾电化学 ATR-SEIRAS 技术方面的若干进展。

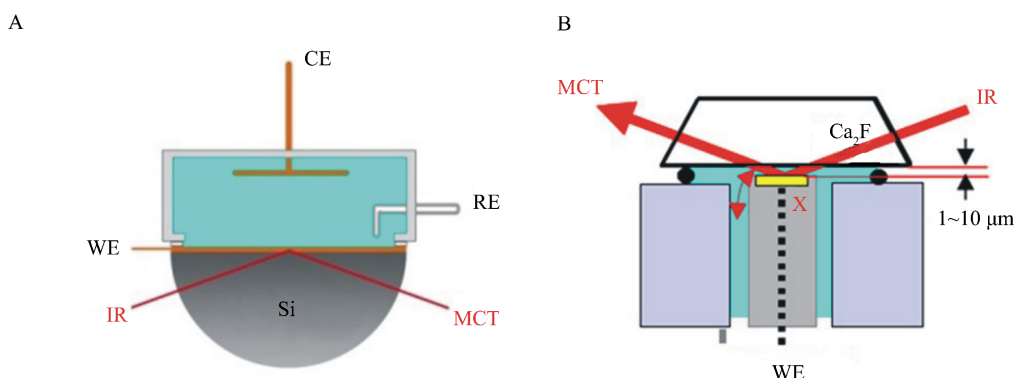


图 1 ATR 模式(A)和外反射模式(B)电化学表面增强红外光谱示意图

Fig. 1 Schemes of electrochemical SEIRAS with ATR mode (A) and external reflection mode (B)

## 1 电化学 ATR-SEIRAS 技术

电化学 ATR-SEIRAS 技术曾存在如下的问题:首先,由于膜电极制备方法的限制,其应用仅局限于 Au、Ag 等币族金属,而其它过渡金属则少有报道;其次,因 Si 本身对红外光的吸收,常规以 Si 为红外窗口的电化学 ATR-SEIRAS 很难获得  $1000\text{ cm}^{-1}$  以下的高质量光谱;再者,单一的内反射模式难以检测溶液相物种的光谱信息.近年来,作者小组致力于解决上述问题以进一步发展 EC-SEIRAS 方法,并取得了较为显著的成果,主要包括以下三方面:(1)提出了通用的“两步湿法”镀膜技术,在 Si 窗口表面制备币族、Pt 族、Fe 族及其纳米合金薄膜电极.此外,通过“晶种生长法”的制膜技术可以得到 SEIRA 效应可调的金属纳米膜电极.(2)研制了改进型高质量-宽频 ATR-SEIRAS 装置,应用“ZnSe/H<sub>2</sub>O/Si/金属膜”组件的应用,可采集低至  $700\text{ cm}^{-1}$  的高质量红外光谱.(3)设计了新型表面红外光谱池,可方便地实现内反射模式和外反射模式之间的选择性转换.

### 1.1 红外窗口反射面上金属纳米膜电极制备

在 ATR 红外窗口表面上构建合适的纳米薄膜电极是实现电化学 ATR-SEIRAS 检测的前提<sup>[5]</sup>.在常规的红外窗口材料 Ge、ZnSe 和 Si 之中,由于 Ge 相对活泼,Ge 柱上 Cu<sup>[23]</sup>和 Ag<sup>[24-25]</sup>薄膜电极通常只能在开路电位以负方向获得比较适宜的电化学响应,而正向电位扫描时 Ge 基底的高阳极电流会掩盖金属电极电化学响应,导致金属膜的脱落.同样,ZnSe 在酸、碱性溶液中也不稳定,不适合作为电化学 ATR-SEIRAS 窗口.Si 由于耐强酸,性质稳定,在酸、中性溶液中最常用作电化学 ATR-SEIRAS 的窗口材料.此前,Si 上金属膜电极主要采用真空

蒸镀或溅射技术(干法)制备,这种方法普适性强但附着力差(尤其 Au 膜).通常真空度越高,沉积速率越小,其所得膜的红外增强效果越好.Osawa 小组在约  $10^{-4}\text{ Pa}$  真空度下,以  $0.01\text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$  速率在未加热的 Si 窗口反射面上蒸镀  $20\text{ nm}$  Au 或 Ag 膜电极,并将所得膜电极用于 EC-ATR-SEIRAS 研究 Au 电极双电层水结构<sup>[26]</sup>、杂环分子吸附构型解析<sup>[27-28]</sup>以及实时跟踪 Ag 电极上 1,1-二庚基-4,4'-联吡啶鎓氧化还原反应<sup>[29]</sup>.为了更好地控制 Si 表面蒸镀 Au 纳米膜的晶面取向,Sun 等<sup>[30]</sup>采用氢氧焰退火得到类-Au(111)膜电极,并呈现了较未退火的 Au 膜更强的 SEIRA 效应.Wandlowski 小组采用超高真空下的电子束蒸镀法,也获得了类-Au(111)膜电极,而增强效果一般<sup>[31]</sup>.Watanabe 小组采用溅射方法在 Si 柱上沉积 Pt 和 Pt-Ru<sup>[32-33]</sup>纳米膜作为 ATR-SEIRAS 电极研究 CO 和甲醇电氧化.为了提高 Au 膜的附着力,Ohta 等在 Si 上先溅射沉积一层 Ti 作为粘附层,但得到的 Au 膜过于平滑,从而失去 SEIRA 效应,只有又经电化学退火才恢复 SEIRA 活性<sup>[34]</sup>.

一般而言,干法技术存在着仪器设备费用高、贵金属消耗大、制样耗时易被污染、重复性差和易出现谱峰扭曲<sup>[5]</sup>等缺点,故极大地限制了其应用和发展;而化学沉积和电化学沉积等构成的所谓“湿法”镀膜技术,具有操作简便、控制容易,以及价格低廉等优点.Cai 等最早尝试了干法和湿法相结合的制膜方法,即在蒸镀的 Au 膜上电沉积 Pt 族金属膜电极并初步获得了吸附 CO 的红外增强吸收谱,但存在着 Au 基底的暴露、信号偏弱和气相 CO 的干扰等问题<sup>[35]</sup>.其后,Wandlowski 小组<sup>[36]</sup>在电子束蒸镀的准 Au(111)膜电极上恒电位沉积了不同原

子层厚度的 Pd 膜, 依旧存在镀层不致密和信号偏弱的问题. Nowak 等提出以蒸镀的 Au 层催化化学沉积第二层 Au, 以此“双层”结构得到了比单层 Au 膜高 4 倍的 SEIRA 信号<sup>[37]</sup>.

Osawa 课题组首先报道了 Si 上化学镀 Au 膜电极, 获得了较佳的 SEIRA 效应<sup>[38]</sup>, 其主要原理: 利用 Si 基底在含 F<sup>-</sup> 的 NaAuCl<sub>4</sub> 镀液中溶解形成 SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, 以置换还原镀液中 Au(III) 络离子, 作者课题组也曾提出了更为实用的改进型 Si 上化学镀 Au 膜方法<sup>[39-40]</sup>. 后来也陆续报道了利用含复杂有机添加剂镀 Pd 液或碱性的专利镀 Pt 液在 Si 表面化学沉积 Pd<sup>[41]</sup> 和 Pt<sup>[42]</sup> 膜电极, 并应用于甲醇与甲酸电催化研究<sup>[43-44]</sup>. 但是化学镀适用膜电极种类较少, 制约了 SEIRAS 方法在表界面电化学研究中的应用. 为此, 作者课题组分别提出了“两步湿法”和“种子生长法”来构建各类金属薄膜电极, 丰富了 ATR-SEIRAS 的应用体系.

1) “两步湿法”构建 Pt 族和 Fe 族金属及其合金纳米薄膜电极

“两步湿法”镀膜即先在 Si 窗口反射面上化学沉积一层具有宽稳定电位窗口的 Au 膜底层, 再电沉积数纳米至数十纳米厚结构致密的第二层指定

金属覆层(见图 2). 其中如何在 Si 上化学沉积附着力好, 电化学性质优良的 Au 膜尤为重要(详见附录 3.1). 有别于可见入射光诱导的 SERS 效应, 对于中红外区的光激发, 理论上非币族金属(如 Pt 族和 Fe 族金属等)的 SEIRA 效应与币族金属差别不大, 无需依赖 Au 的长程电磁场增强诱导, 因此可以在 Au 上电沉积更厚镀层确保其无针孔, 如此还避免了基底对外层金属电化学行为的干扰.

“两步湿法”构建的外层薄膜电极方法有着广泛的适用性, 可用于制备针对 ATR-SEIRAS 研究的 Pt、Pd、Ru、Rh<sup>[39,45]</sup>、Fe<sup>[46]</sup>、Co<sup>[47]</sup>、Ni<sup>[40]</sup>、Cd<sup>[48]</sup> 及其合金如 Pt-Ru 等各种金属膜电极. 由于采用高电导率的 Au 膜作衬底, 整体膜电极具有更好的导电性, 减少了大电流时电化学响应的失真, 同时与外层膜电极相比, 直接化学镀或蒸镀膜电极上的红外信号有明显的提高. 该法所得 Pt 膜电极上线性位吸附 CO 分子的红外吸收强度是专利法所制 Pt 膜电极上的 2 倍<sup>[42]</sup>, 是溅射镀 Pt 膜电极上的 4 倍<sup>[32]</sup>, 是外反射条件下电沉积 Pt 膜电极上的 8 倍<sup>[49]</sup>, 即在同等的 S/N 比条件下, 其测量时间分别能缩短 4、16 和 64 倍, 因此特别适宜原位研究电极表面电催化过程. 类似的 Fe、Co、Ni 覆层膜电极也适合研究于

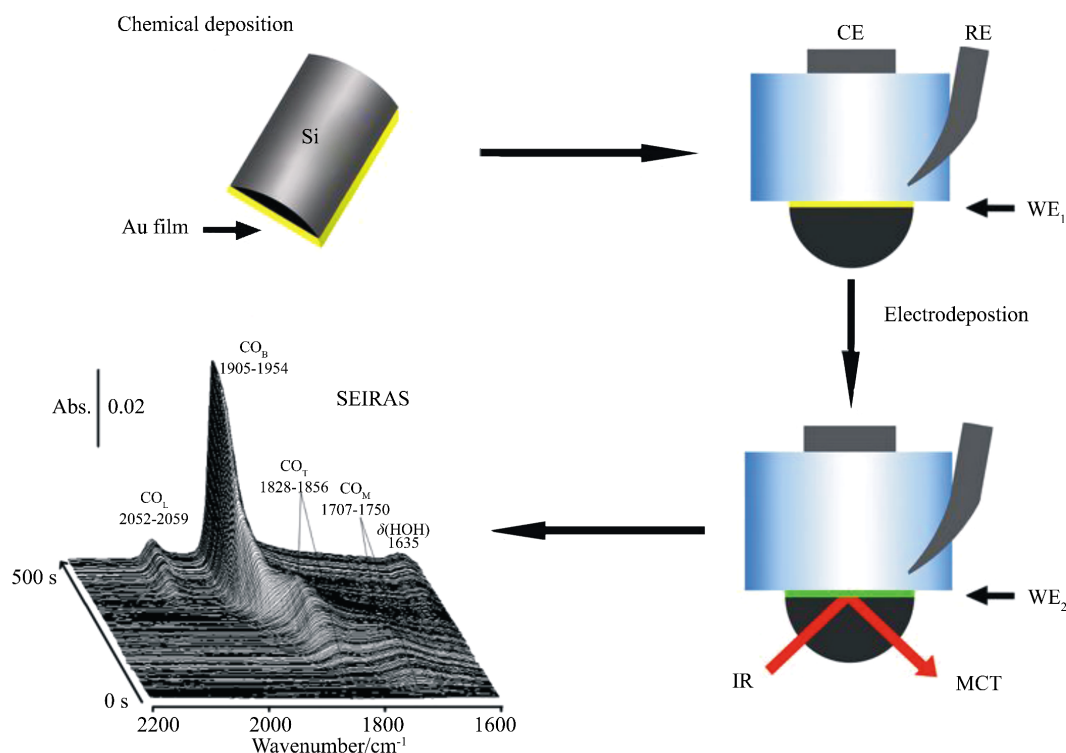


图 2 “两步湿法”构建金属及合金纳米薄膜示意图

Fig. 2 Scheme of the so-called “all wet process” to fabricate metal and metal alloy film electrodes

中性至弱碱性电解质体系的 ATR-SEIRAS, 比之外反射模式的光亮本体 Fe、Co、Ni 电极 CO 红外吸收增强了 30 ~ 50 倍, 还可用于解析缓蚀剂分子在电极表界面的构型<sup>[46]</sup>.

需要指出的是, 很多实际应用的金属及合金薄膜电极尚不能直接在 Si 柱上通过化学沉积法获得, 却容易通过电沉积方法在 Au 基底上制得, 因此“两步湿法”为 ATR-SEIRAS 方法在电催化及缓蚀方面的吸附与反应的研究奠定了重要的基础.

## 2) “晶种生长法”构建纳米金属薄膜电极

作者课题组提出的另一种在红外窗口表面构建金属膜电极的方法为“晶种生长法”如图 3 所示. 第一类(图 3A)采用单层氨基硅烷作为 Si 面上的“粘剂”, 利用静电作用吸附各种不同尺寸和形状 Au、Ag 纳米溶胶作二维晶种, 又通过化学沉积得到 Au 和 Ag 纳米薄膜电极. 此法制得的金属薄膜, 具有着较高的 SEIRA 效应和导电性, 并可通过沉积时间来调制金属纳米粒子尺寸与聚集状态<sup>[50-51]</sup>.

第二类(图 3B)方法是在 Si-H 基底上生长金属种子催化层, 再化学沉积生长目标金属. 可在 Si 表面上制备 Au(见附录 3.1)、Ag<sup>[52]</sup>、Cu<sup>[53]</sup>、Ni-P<sup>[54]</sup>、Pt、Pd、Pt-Pd 合金<sup>[55]</sup>纳米膜电极. 值得注意的是, Ni-P 电极上吸附物种红外信号的获得是 ATR-SEIRAS 方法首次在金属-非金属合金功能薄膜电极上的成功尝试; 在不含有有机添加剂的酸性环境中化学沉积而得 Pt、Pd、Pt-Pd 纳米膜电极不仅克服了对 Si 窗口的腐蚀, 还可通过简单调整镀液中 Pt、Pd 前驱体的浓度比, 连续控制膜电极中 Pt 和 Pd 原子级别的混合比和膜结构, 从而达到调制 SEIRA 效应和电催化活性的目的.

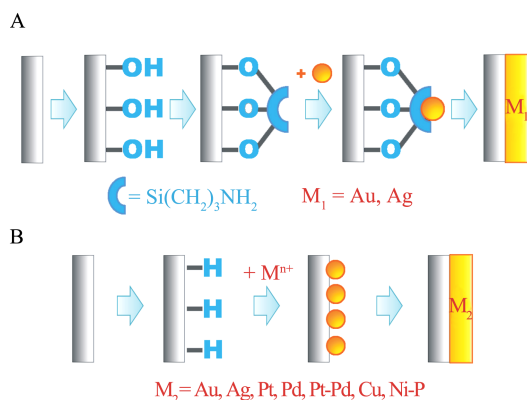


图 3 Si 上种子生长法沉积 SEIRAS 用金属膜示意图

Fig. 3 Illustration of seeded growth fabricating metal film electrodes on Si

## 1.2 改进型高质量-宽频 ATR-SEIRAS 组合红外窗口

目前常用的 Ge、ZnSe 和 Si 红外窗口中, Si 柱窗口在强酸性溶液中的稳定性和表面镀膜技术相对成熟并已广泛使用. 但是它在  $1000 \text{ cm}^{-1}$  以下有较强的红外吸收, 无法给出相应波数范围内的清晰的红外谱峰, 使一些物种难以明确指认. 尽管 Ge 和 ZnSe 柱窗口能够获得在  $1000 \text{ cm}^{-1}$  以下的红外光谱信息, 而这两种基底材料不适于原位光谱电化学研究.

Martin 等<sup>[56]</sup>将硒化锌等腰三角棱柱底面和单面化学沉积了导电金刚石薄膜的硅片组合, 发展了一种新的 ZnSe/Si/C 组合红外窗口用于无增强的电化学红外光谱. 但是, 这种组合要求 ZnSe 与 Si 边界几乎无缝连接, 在实验上难以实现. 此外, 其入射角限于  $45^\circ$ , 信号强度低、信噪比差, 很难辨认  $1100 \text{ cm}^{-1}$  以下光谱信息, 且在硅片表面蒸镀金刚石层工艺繁琐, 价格昂贵, 不具有普适性. Adzic 小组<sup>[57]</sup>提出了组合 ZnSe 半球柱体和 Si 片红外窗口的概念, 该种组合对界面平整度加工要求同样很高, 难免在界面夹层中存在空气(层), 在实际应用中其入射角局限于  $36^\circ$  以下, 避免 Si/空气层界面的全反射. 事实上这种设计在  $900 \text{ cm}^{-1}$  以下频率区间只能获得可靠性较差的光谱信息.

作者课题组在上述工作的基础上, 提出在 ZnSe 柱体和 Si 片红外窗口间引入超薄水层, 研制出一种实用性“ZnSe/ $\text{H}_2\text{O}$ /Si/金属膜”光学组件(图 4)<sup>[58]</sup>, 用于电化学 ATR-SEIRAS 检测. 该方法显著降低了光学元件表面平整度要求, 更允许大角度入射(实际上“ZnSe/ $\text{H}_2\text{O}$ /Si/金属膜”组件允许  $70^\circ$  以

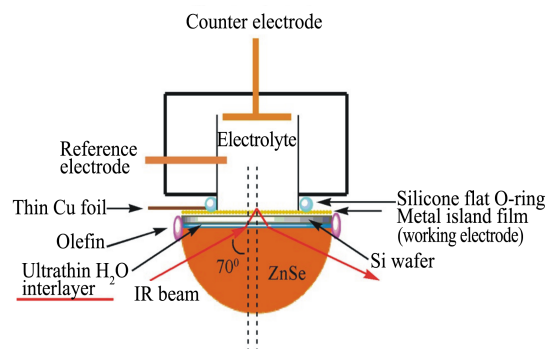


图 4 改进型宽频高质量红外光谱装置(“ZnSe/ $\text{H}_2\text{O}$ /Si/金属膜”组件)的示意图<sup>[58]</sup>

Fig. 4 Scheme of “ZnSe/ $\text{H}_2\text{O}$ /Si/metal film” optical assembly<sup>[58]</sup>



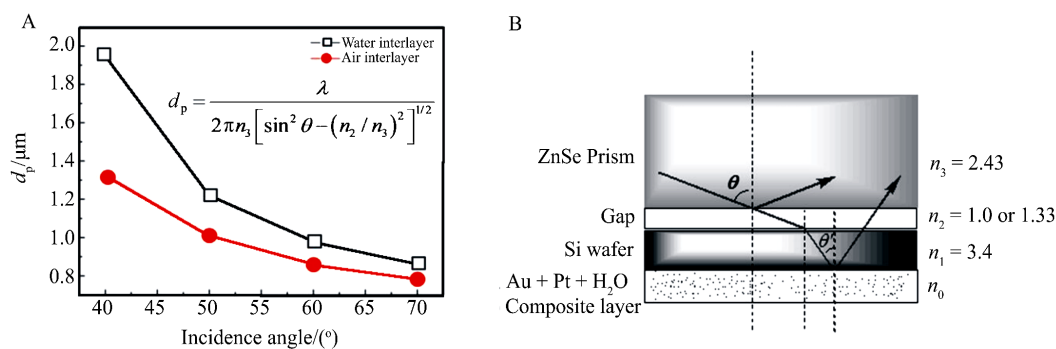


图 5 衰减波穿透深度图(A)和平面平面波棱柱-膜耦合理论计算示意图(B)

Fig. 5 Curves of penetration depth ( $d_p$ ) dependent on incidence angle (A) and the calculation mode based on “the theory for prism-film coupler for plane wave” (B)

上入射角), 并且将表面物种的高质量低频检测扩展至  $700\text{ cm}^{-1}$ .

根据“衰减波穿透深度原理”<sup>[59]</sup>和“平面波棱柱-膜耦合理论”<sup>[60]</sup>, 当红外光在硒化锌(折射率 2.43)和水(折射率 1.33)或空气(折射率 1.0)界面发生全发射时, 光波会以衰势波的形式透入光疏介质(水或空气), 其透入深度  $d_p$  约为光波波长. 通过计算  $d_p$  并加以比较, 衰减波在 ZnSe/H<sub>2</sub>O 界面的穿透深度明显大于 ZnSe/Air 界面的穿透深度(图 5), 说明前者更利于红外光穿透不同折射率的光学元件并检测“ZnSe/gap/Si/金属膜”组件中膜电极上的分子吸附及表面反应. 同时, 由平面波棱柱-膜耦合理论推断, 上述 ZnSe/gap 界面产生衰势波在 gap/Si 片界面上又将转换成 Si 片中的均匀波, 最终到达电极/溶液界面(图 5). 通过计算入射 p 偏振光在 Si 片和 ZnSe 棱柱中的能量密度比可获得界面穿透率  $T$ , 对比水夹层界面穿透率  $T_{\text{water}}$  和空气夹层界面穿透率  $T_{\text{air}}$ , 发现相同厚度下  $T_{\text{water}}$  大于  $T_{\text{air}}$ . 这意味着水层的引入有利于红外光耦合进入 Si 层, 尤其当入射角较大和 gap 层偏厚时这种耦合效果更明显, 说明水充当了 ZnSe 和 Si 片两固体界面的“光滑剂”, 降低了界面间的漫反射.

“ZnSe/H<sub>2</sub>O/Si/金属膜”组件制备主要包括硅片表面镀 Au、水夹层引入和装配(详见附录 3.2). 图 6 给出了 Si/Pt 窗口和 ZnSe/H<sub>2</sub>O/Si/Pt 复合窗口测量对硝基苯甲酸(PNBA)分子在 Pt 电极上吸附的 ATR-SEIRAS 红外谱图, 表明利用后者可清楚检测到的  $830\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{ONO})$  和  $866\text{ cm}^{-1}$   $\delta(\text{OCO})$  谱峰等吸收, 便于确认其吸附构型. 同样利用此设计, 作者课题组首次检测到  $780\text{ cm}^{-1}$  处甲醇在 Pt 电极上氧化

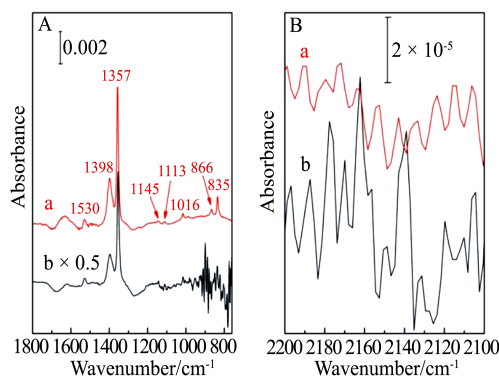


图 6 A. 以“ZnSe 柱/H<sub>2</sub>O/Si 片”组合窗口(a)和 Si 柱为窗口 (b)Pt 膜电极上吸附 PNBA 分子的红外光谱图(样品谱和参比光谱分别采于 0.6 V、-0.1 V (vs. SCE), 电解液为 PNBA 饱和的  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  高氯酸)<sup>[58]</sup>; B. 两种红外光谱信噪对比图<sup>[58]</sup>

Fig. 6 A. ATR-SEIRA Spectra obtained with the “ZnSe prism/water gap/Si wafer” window (a) and the Si window (b) for a Pt electrode in PNBA-saturated  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HClO<sub>4</sub> at 0.6 V (reference spectrum taken at -0.1 V)<sup>[58]</sup>; B. Comparison of noises levels in spectra<sup>[58]</sup>

的中间体甲酸根的剪式振动  $\delta(\text{OCO})$  吸收峰, 与  $1320\text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{OCO})$  峰相映证. 这种改进型高质量宽频表面增强红外光谱窗口的应用为燃料小分子的氧化反应机制以及电极表面分子吸附构型的研究提供更可靠的技术保证.

### 1.3 电化学表面红外光谱池新设计

如前言所述, 电化学 SEIRAS 可采用 ATR 模式或外反射模式. ATR 模式对表面物种灵敏度高但对溶液组分检测灵敏度较低, 而外反射模式正相反. 若能将内、外反射红外光谱技术结合, 则可为研究电化学表面过程提供更全面的信息. 基于此, 作

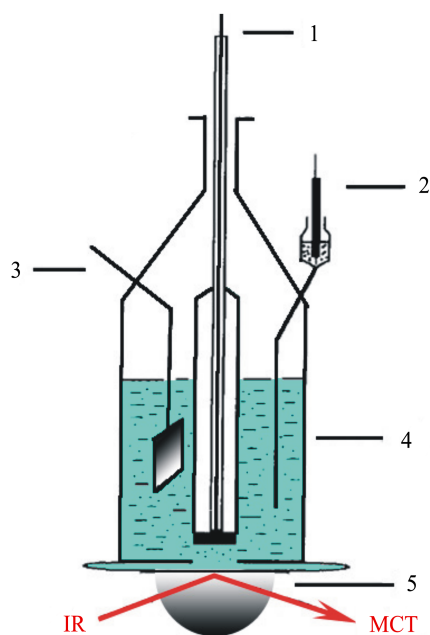


图 7 内外反射可切换红外光谱装置示意图 MCT

1.内反射模式对电极(铂片)或外反射模式工作电极(本体电极);2.参比电极(饱和甘汞电极);3.外反射模式对电极(铂片);4.电解池;5.硅半圆柱红外窗口(内反射模式)或者氟化钙半圆柱红外窗口(外反射模式)。外反射本体工作电极是为本体 Au 或者玻碳(GC),也可电沉积其它金属纳米膜电极

Fig. 7 I Scheme of IR spectroscopic device with switchable internal and external reflection mode

1. the counter electrode (ATR mode) or working electrode (external reflection mode); 2. the reference electrode; 3. the counter electrode in external reflection mode; 4. the spectro-electrochemical cell; 5. the Si (ATR mode) or  $\text{CaF}_2$  hemi-cylindrical IR window (external reflection mode). Au or GC bulk electrodes and other metal film electrodes electrodeposited on them are usually applied as the working electrode in external reflection mode

者课题组设计了一种新型红外光谱装置(如图 7 所示),可实现内反射模式和外反射模式选择性测量,可同时兼顾电极表面及溶液相物种红外光谱信息.

内反射模式:首先在 Si 红外窗反射面上沉积金属纳米膜电极,接着在薄膜电极表面覆盖硅橡胶圈并装入电解池中,然后将参比电极和对电极插入电解池中组成了电化学光谱测试的三电极体系.

外反射模式:在本体 Au 电极表面电沉积上致密金属薄膜层作为工作电极,之后在红外窗口氟化钙半圆柱表面覆盖硅橡胶圈并装入电解池中,然后使工作电极紧贴住氟化钙平面,形成所谓薄层结构,最后将参比电极和对电极插入到电解池中组成电化学光谱测试的三电极体系.

以 Pt 膜电极表面吸附 CO 氧化的内、外反射模式用红外光谱测量为例. 内反射模式(图 8A)有利于检测电极表面吸附物种的信号,如  $\nu(\text{CO}_\text{L})$  ( $2072\text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{CO}_\text{B})$  ( $1854\text{ cm}^{-1}$ )和表面自由  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\nu(\text{OH})$  ( $3663\text{ cm}^{-1}$ )和  $\delta(\text{HOH})$  ( $1629\text{ cm}^{-1}$ ),但无法检测出 CO 单层氧化产物  $\text{CO}_2$  的信号. 而外反射模式(图 8B),CO 峰强仅为前者的 1/5,也无法检测表面自由  $\text{H}_2\text{O}$ , 但可清晰地捕获到氧化产物  $\text{CO}_2$  的信号  $\nu_\text{as}(\text{OCO})$  ( $2344\text{ cm}^{-1}$ ). 同时,由于该装置采用同一套光路系统,入射角几乎相等,评估膜电极的 SEIRA 效应更为方便可靠. 如吸附 CO 峰度为  $I$  ( $\text{CO}_\text{L}$ ),电极粗糙度为  $\eta$ ,实测内反射模式中  $I(\text{CO}_\text{L})/\eta = 0.251$ ,而外反射模式中  $I(\text{CO}_\text{L})/\eta = 0.028$ ,前者是后者的 9 倍. 可以预期上述两种模式可选的光谱池设计对其它电催化反应研究也应有所裨益.

值得一提的是,另一种有重要应用价值的 ATR-FTIR 光谱池的设计是薄层流动模式. 将

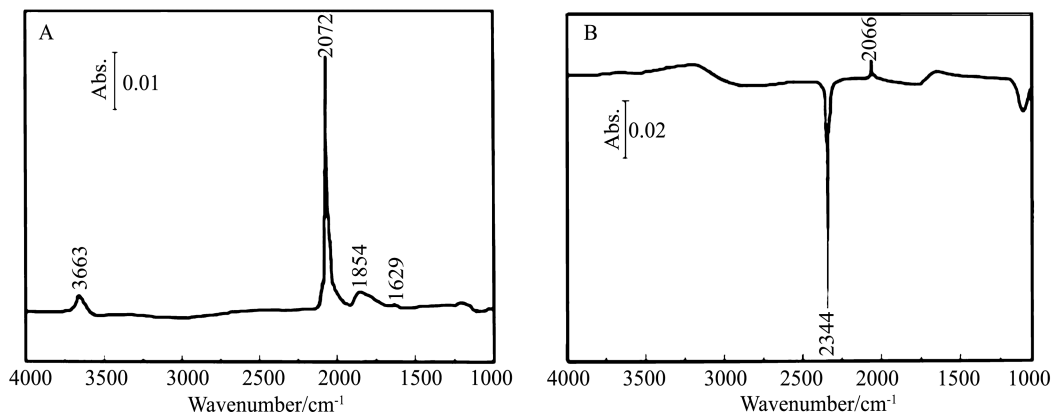


图 8 内反射模式(A)和外反射模式(B)Au 上电沉积 Pt 膜电极在 CO 饱和的  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$  溶液的红外光谱图(样品谱采于  $-0.2\text{ V}$  (vs. SCE),参比谱采于  $0.8\text{ V}$  (vs. SCE),入射角  $60^\circ$ )

Fig. 8 The SEIRA spectra of Pt film electrode in CO-saturated  $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HClO}_4$  with ATR mode(A) and external reflective mode (B)

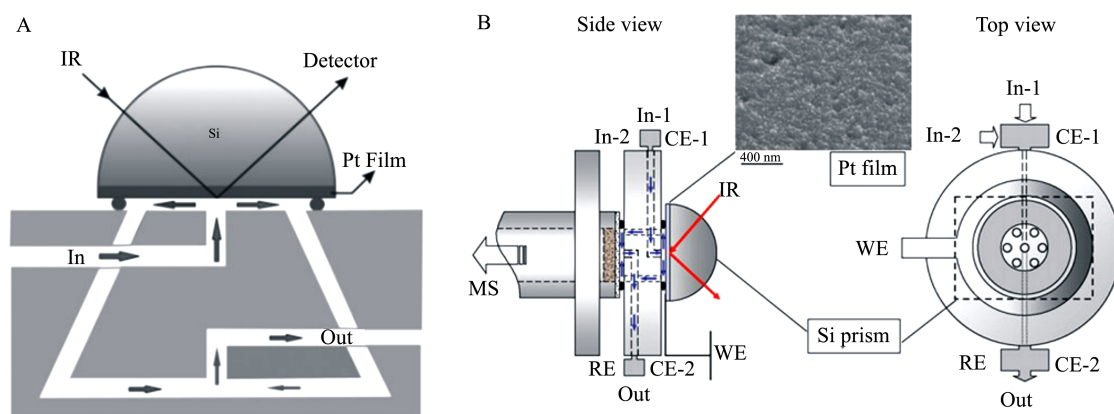


图 9 薄层流动式电化学红外光谱池示意图<sup>[61]</sup>(A) 和薄层流动池-电化学 ATR-FTIR- 电化学差分质谱联用光谱池示意图<sup>[64]</sup>(B)  
Fig. 9 The schemes of thin-layer flow cell<sup>[61]</sup>(A) and *in situ* ATR-FTIRS coupled with on-line DEMS<sup>[64]</sup>(B)

ATR-FTIR 与薄层流动池联用具有以下优势<sup>[61]</sup>: 第一, 在电位控制条件下, 可即时在线检测电解质的连续交换; 第二, 可方便地进行难挥发物种在电极表面吸脱附行为的原位光谱电化学研究; 第三, 可在实际测试前对电极表面进行化学或电化学修饰(吸附), 便于直接比较不同电极表面的电化学光谱. 该联用技术十分适于在线电化学光谱分析, 特别是研究电极表面反应机理和动力学. Behm 和陈艳霞课题组利用这种方法系统地研究了甲酸<sup>[61-62]</sup>和甲醇<sup>[63]</sup>在 Pt 电极表面的电氧化过程. 另外, 他们在此基础上引入电化学差分质谱<sup>[64]</sup>, 用于定量在线检测电化学反应的产物以澄清反应机理. 最近, 作者课题组也使用薄层流动模式研究了开路电位下 Pd 表面甲酸解离过程, 澄清了开路条件和较低氧化电位下 CO 物种的来源问题<sup>[11]</sup>. 可以看出, 薄层流动池与电化学红外技术的优势显著, 但需要指出的是, 该种设计也存在着一定的弱点, 例如光谱池存在一定的死体积, 一部分电解液可能难以被即时更换. 此外, 薄层的特点也使其不适合大电流和高浓度反应的检测.

## 2 总结和展望

本文主要回顾了我们在发展电化学表面增强红外光谱技术方面的工作: 利用通用的“两步湿法”和“晶种生长法”制备金属膜电极, 拓宽了电化学 ATR-SEIRAS 研究体系和其应用范围; 应用“ZnSe 柱/H<sub>2</sub>O/Si 片”组合窗口可获得高质量宽频(4000 ~ 700 cm<sup>-1</sup>)表面红外光谱, 为可靠诊断电极表面化学与结构性质提供技术保证; 设计内、外反射模式可切换的红外光谱池, 结合二者优点, 为解释表面反

应过程提供更全面的信息.

然而, 随着表面科学以及电化学研究的发展, ATR-SEIRAS 技术仍需要不断进步以适应新体系的研究. 如何进一步提高光谱的信噪比和信号强度, 降低 ATR-SEIRAS 的检测限; 如何与其他谱学技术如色、质谱连用, 更快捷实现对目标物种的连续流动检测; 如何突破薄膜电极的限制, 实现新型纳米电催化剂上反应的原位监测<sup>[65]</sup>; 如何根据电化学光谱结果来指导新型高效稳定的燃料电池阳极催化剂的设计合成<sup>[11,66-68]</sup> 等等, 均是电化学 ATR-SEIRAS 技术发展与应用研究中需要解决和完善的课题.

## 参考文献 (References):

- [1] Hartstein A, Kirtley J R, Tsang J C. Enhancement of the infrared-absorption from molecular monolayers with thin metal overlayers[J]. Physical Review Letters, 1980, 45(3): 201-204.
- [2] Osawa M, Kuramitsu M, Hatta A, et al. Electromagnetic effect in enhanced infrared-absorption of adsorbed molecules on thin metal-films[J]. Surface Science, 1986, 175(3): L787-L793.
- [3] Krauth O, Fahsold G, Pucci A. Asymmetric line shapes and surface enhanced infrared absorption of CO adsorbed on thin iron films on MgO(001)[J]. Journal of Chemical Physics, 1999, 110(6): 3113-3117.
- [4] Merklin G T, Griffiths P R. Influence of chemical interactions on the surface-enhanced infrared absorption spectrometry of nitrophenols on copper and silver films [J]. Langmuir, 1997, 13(23): 6159-6163.
- [5] Osawa M. Surface-enhanced infrared absorption spec-

- troscopy[M]//Chalmers J M, Griffiths P R, Edt. Handbook of vibrational spectroscopy. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 2002, 1: 785-799.
- [6] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. Surface enhanced raman scattering: From noble to transition metals and from rough surfaces to ordered nanostructures [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(37): 9463-9483.
- [7] Xue X K, Huo S J, Yan Y G, et al. *In situ* surface-enhanced vibrational spectroscopies on isonicotinic acid adsorbed on gold electrodes in alkaline solutions [J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(15): 1437-1442.
- [8] Li Q X, Xue X K, Xu Q J, et al. Application of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy to investigate pyridine adsorption on platinum-group electrodes [J]. Applied Spectroscopy, 2007, 61(12): 1328-1333.
- [9] Diao Y X, Han M J, Wan L J, et al. Adsorbed structures of 4,4'-bipyridine on Cu(111) in acid studied by STM and IR [J]. Langmuir, 2006, 22(8): 3640-3646.
- [10] Yan Y G, Yang Y Y, Peng B, et al. Study of CO oxidation on polycrystalline Pt electrodes in acidic solution by ATR-SEIRAS[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(33): 16378-16388.
- [11] Wang J Y, Zhang H X, Jiang K, et al. From HCOOH to CO at Pd electrodes: A surface-enhanced infrared spectroscopy study[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(38): 14876-14879.
- [12] Samjeske G, Komatsu K, Osawa M. Dynamics of CO oxidation on a polycrystalline platinum electrode: A time-resolved infrared study [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(23): 10222-10228.
- [13] Osawa M, Komatsu K, Samjeske G, et al. The role of bridge-bonded adsorbed formate in the electrocatalytic oxidation of formic acid on platinum [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2011, 50(5): 1159-1163.
- [14] Zhou W, Zhang Y, Abe M, et al. Surface coordination of nitric oxide to a self-assembled monolayer of a triruthenium cluster: An *in situ* infrared spectroscopic study [J]. Langmuir, 2008, 24, 15: 8027-8035.
- [15] Ma M, Yan Y G, Wang J Y, et al. A study of NO adducts of iron protoporphyrin IX adlayer on Au electrode with *in situ* ATR-FTIR spectroscopy [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(24): 8649-8654.
- [16] Ma M, Yan Y G, Huo S J, et al. *In situ* surface enhanced IR absorption spectroscopy on CO adducts of iron protoporphyrin IX self-assembled on a Au electrode [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(30): 14911-14915.
- [17] Jiang X U, Ataka K, Heberle J. Influence of the molecular structure of carboxyl-terminated self-assembled monolayer on the electron transfer of cytochrome c adsorbed on an Au electrode: *In situ* observation by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(3): 813-819.
- [18] Osawa M. Dynamic processes in electrochemical reactions studied by surface enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS) [J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1997, 70(12): 2861-2880.
- [19] Lu G Q, Sun S G, Chen S P, et al. Novel properties of dispersed Pt and Pd thin layers supported on GC for CO adsorption studied using *in situ* MS-FTIR reflection spectroscopy [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997, 421(1/2): 19-23.
- [20] Chen Y J, Sun S G, Chen S P, et al. Anomalous IR properties of nanostructured films created by square wave potential on an array of Pt microelectrodes: An *in situ* microscope FTIR study of CO adsorption [J]. Langmuir, 2004, 20(23): 9920-9925.
- [21] Yan Y G, Peng B, Yang Y Y, et al. Interfacial water at a CO-predosed platinum electrode: A surface enhanced infrared study with strong hydrogen evolution reaction control [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(13): 5584-5592.
- [22] Bjerke A E, Griffiths P R, Theiss W. Surface enhanced infrared absorption of CO on platinized platinum [J]. Analytical Chemistry, 1999, 71(10): 1967-1974.
- [23] Miyake H, Osawa M. Surface-enhanced infrared spectrum of CO adsorbed on Cu electrodes in solution [J]. Chemistry Letters, 2004, 33(3): 278-279.
- [24] Rodes A, Orts J M, Perez J M, et al. Sulphate adsorption at chemically deposited silver thin film electrodes: Time-dependent behaviour as studied by internal reflection step-scan infrared spectroscopy [J]. Electrochemistry Communications, 2003, 5(1): 56-60.
- [25] Delgado J M, Orts J M, Rodes A. ATR-SRIRAS study of the adsorption of acetate anions at chemically deposited silver thin film electrodes [J]. Langmuir, 2005, 21(19): 8809-8816.
- [26] Ataka K, Yotsuyanagi T, Osawa M. Potential-dependent reorientation of water molecules at an electrode/electrolyte interface studied by surface-enhanced infrared absorption spectroscopy [J]. Journal of Physical Chemistry, 1996, 100(25): 10664-10672.
- [27] Cai W B, Wan L J, Noda H, et al. Orientational phase transition in a pyridine adlayer on gold(111) in aqueous solution studied by *in situ* infrared spectroscopy and scanning tunneling microscopy [J]. Langmuir, 1998, 14



- (24): 6992-6998.
- [28] Ataka K, Osawa M. *In situ* infrared study of cytosine adsorption on gold electrodes[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 460(1/2): 188-196.
- [29] Osawa M, Yoshii K. *In situ* and real-time surface-enhanced infrared study of electrochemical reactions [J]. Applied Spectroscopy, 1997, 51(4): 512-518.
- [30] Sun S G, Cai W B, Wan L J, et al. Infrared absorption enhancement for CO adsorbed on Au films in perchloric acid solutions and effects of surface structure studied by cyclic voltammetry, scanning tunneling microscopy, and surface-enhanced IR spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry B, 1999, 103(13): 2460-2466.
- [31] Wandlowski T, Ataka K, Pronkin S, et al. Surface enhanced infrared spectroscopy-Au (111-20 nm)/sulphuric acid-new aspects and challenges[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(8): 1233-1247.
- [32] Watanabe M, Zhu Y M, Uchida H. Oxidation of carbon monoxide at a platinum film electrode studied by fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflection technique[J]. Langmuir, 1999, 15 (25): 8757-8764.
- [33] Yajima T, Uchida H, Watanabe M. *In-situ* ATR-FTIR spectroscopic study of electro-oxidation of methanol and adsorbed CO at Pt-Ru alloy[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(8): 2654-2659.
- [34] Ohta N, Nomura K, Yagi I. Electrochemical modification of surface morphology of Au/Ti bilayer films deposited on a Si prism for *in situ* surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy[J]. Langmuir, 2010, 26 (23): 18097-18104.
- [35] Cai W B, Sun S G, Noda H, et al. Surface enhanced infrared study of melocular adsorption on transition metal electrodes. 197th Meeting, Toronto, the Electrochemical Society. 2000.
- [36] Pronkin S, Wandlowski T. ATR-SEIRAS-an Approach to probe the reactivity of Pd-modified quasi-single crystal gold film electrodes[J]. Surface Science, 2004, 573 (1): 109-127.
- [37] Nowak C, Luening C, Knoll W, et al. A two-layer gold surface with improved surface enhancement for spectro-electrochemistry using surface enhanced infrared absorption spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2009, 63 (9): 1068-1074.
- [38] Miyake H, Ye S, Osawa M. Electroless deposition of gold thin films on silicon for surface enhanced infrared spectroelectrochemistry [J]. Electrochemistry Communications, 2002, 4(12): 973-977.
- [39] Yan Y G, Li Q X, Huo S J, et al. Ubiquitous strategy for probing ATR surface enhanced infrared absorption at platinum group metal-electrolyte interfaces[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(16): 7900-7906.
- [40] Huo S J, Xue X K, Yan Y G, et al. Extending in situ attenuated-total-reflection surface enhanced infrared absorption spectroscopy to Ni electrodes [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(9): 4162-4169.
- [41] Miyake H, Hosono E, Osawa M, et al. Surface enhanced infrared absorption spectroscopy using chemically deposited Pd thin film electrodes[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 428, 4-6: 451-456.
- [42] Miki A, Ye S, Osawa M. Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles: An application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions [J]. Chemical Communications, 2002(14): 1500-1501.
- [43] Chen Y X, Miki A, Ye S, et al. Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode[J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(13): 3680-3681.
- [44] Cuesta A, Cabello G, Gutierrez C, et al. Adsorbed formate: The key intermediate in the oxidation of formic acid on platinum electrodes [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011, 13(45): 20091-20095.
- [45] Yan Y G, Li Q X, Huo S J, et al. Surface-enhanced IR absorption effect of Pt and Ru nanofilms fabricated by all-wet processes[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63 (6): 545-549.
- [46] Huo S J, Wang J Y, Yao J L, et al. Exploring electrosorption at iron electrode with *in situ* surface enhanced infrared absorption spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(12): 5117-5124.
- [47] Huo S J, Wang J Y, Sun D L, et al. Attenuated total reflection surface-enhanced infrared absorption spectroscopy at a cobalt electrode[J]. Applied Spectroscopy, 2009, 63(10): 1162-1167.
- [48] Li Q X, Yan Y G, Xu Q J, et al. Attenuated-total-reflection surface enhanced infrared absorption spectroscopy on cadmium electrode[J]. Chemical Journal of Chinese Universities Chinese, 2006, 27(12): 2414-2416.
- [49] Lu G Q, Sun S G, Cai L R, et al. *In situ* FTIR spectroscopic studies of adsorption of CO, SCN<sup>-</sup>, and poly(o-phenylenediamine) on electrodes of nanometer thin films of Pt, Pd, and Rh: Abnormal infrared effects (AIRES)[J]. Langmuir, 2000, 16(2): 778-786.
- [50] Huo S J, Xue X K, Li Q X, et al. Seeded-growth approach to fabrication of silver nanoparticle films on silicon for electrochemical ATR surface enhanced IR ab-

- sorption spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(51): 25721-25728.
- [51] Huo S J, Li Q X, Yan Y G, et al. Tunable surface enhanced infrared absorption on Au nanofilms on Si fabricated by self-assembly and growth of colloidal particles [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109 (33): 15985-15991.
- [52] Huang B B, Wang J Y, Huo S J, et al. Facile fabrication of silver nanoparticles on silicon for surface-enhanced infrared and raman analysis[J]. Surface and Interface Analysis, 2008, 40(2): 81-84.
- [53] Wang H F, Yan Y G, Hu S J, et al. Seeded growth fabrication of Cu-on-Si electrodes for *in situ* ATR-SEIRAS applications [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52 (19): 5950-5957.
- [54] Wang J Y, Peng B, Xie H N, et al. *In situ* ATR-FTIR spectroscopy on Ni-P alloy electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(6): 1834-1841.
- [55] Wang C, Peng B, Xie H N, et al. Facile fabrication of Pt, Pd and Pt-Pd alloy films on Si with tunable infrared internal reflection absorption and synergetic electrocatalysis [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113 (31): 13841-13846.
- [56] Martin H B, Morrison P W. Application of a diamond thin film as a transparent electrode for *in situ* infrared spectroelectrochemistry[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2001, 4(4): E17-E20.
- [57] Adzic R R, Shao M H, Liu P. Superoxide anion is the intermediate in the oxygen reduction reaction on platinum electrodes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(23): 7408-7409.
- [58] Xue X K, Liu J H, Wang J Y, et al. Practically modified attenuated total reflection surface-enhanced IR absorption spectroscopy for high-quality frequency-extended detection of surface species at electrodes[J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(1): 166-171.
- [59] Ohman M, Persson D, Leygraf C. *In situ* ATR-FTIR studies of the aluminium/polymer interface upon exposure to water and electrolyte[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 57(1): 78-88.
- [60] Ulrich R. Theory of the prism-film coupler by plane-wave analysis [J]. Journal of the Optical Society of America, 1970, 60(10): 1337-1350.
- [61] Chen Y X, Heinen M, Jusys Z, et al. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid-spectroelectrochemical studies in a flow cell[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2006, 45(6): 981-985.
- [62] Chen Y X, Ye S, Heinen M, et al. Application of *in-situ* attenuated total reflection-fourier transform infrared spectroscopy for the understanding of complex reaction mechanism and kinetics: formic acid oxidation on a Pt film electrode at elevated temperatures [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(19): 9534-9544.
- [63] Liao L W, Liu S X, Tao Q A, et al. A method for kinetic study of methanol oxidation at Pt electrodes by electrochemical *in situ* infrared spectroscopy[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 650(2): 233-240.
- [64] Heinen M, Chen Y X, Jusys Z, et al. *In situ* ATR-FTIRS coupled with on-line DEMS under controlled mass transport conditions—a novel tool for electrocatalytic reaction studies[J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(18): 5634-5643.
- [65] Zhang H X, Wang S H, Jiang K, et al. *In situ* spectroscopic investigation of CO accumulation and poisoning on Pd black surfaces in concentrated HCOOH[J]. Journal of Power Sources, 2012, 199: 165-169.
- [66] Wang J Y, Kang Y Y, Yang H, et al. Boron-doped palladium nanoparticles on carbon black as a superior catalyst for formic acid electro-oxidation[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113, 19: 8366-8372.
- [67] Peng B, Wang H F, Liu Z P, et al. Combined surface-enhanced infrared spectroscopy and first-principles study on electro-oxidation of formic acid at Sb-modified Pt electrodes[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(7): 3102-3107.
- [68] Peng B, Wang J Y, Zhang H X, et al. A versatile electroless approach to controlled modification of Sb on Pt surfaces towards efficient electrocatalysis of formic acid[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(4): 831-833.

## 附 录

### 1 硅表面化学镀金方法

将 Si 表面依次用 1.0、0.3、0.05  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉在麂皮上打磨至疏水镜面,然后用丙酮、超纯水分别超声清洗 3 次;接着将硅片在 Piranha 溶液( $V_{\text{硫酸}}: V_{\text{双氧水}} = 3:1$ )中浸泡 20 min, 去除表面的油污残留。(注意: Piranha 溶液为强腐蚀性液体,使用时应特别小心!)用超纯水冲洗干净后,将其施镀面浸入 40 % (by mass) 氟化铵溶液中刻蚀约 90 s, 得到完全疏水的硅表面;取 4 mL 金镀液, 与 65  $\mu\text{L}$  40% HF 混合均匀, 在 55  $^{\circ}\text{C}$  水浴下施镀 5 min (见图 A1)。清洗 Si/Au 膜表面, 用于后续电化学测试。Au 膜电

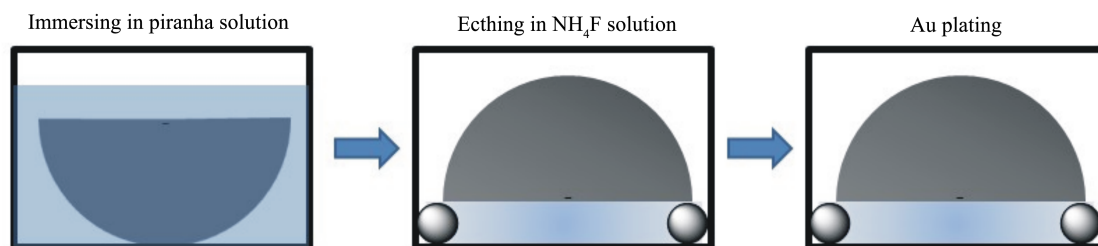
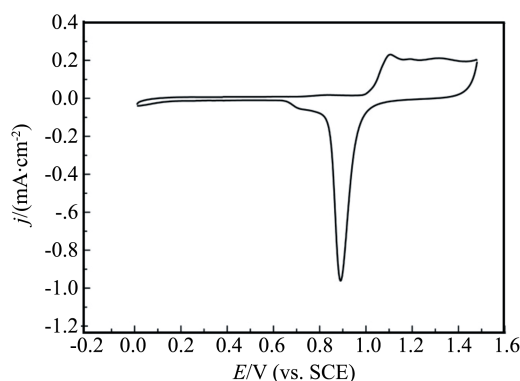


图 A1 硅柱反射面镀金膜电极示意图

Fig. A1 The scheme of Au electroless plating on Si prism

图 A2 Si 化学镀 Au 膜在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  中的循环伏安图, 扫描速度  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ Fig. A2 Cyclic voltammogram of Au film electrode in  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  with a scan rate of  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 

极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$  溶液中的典型循环伏安图如图 A2 所示, 其电化学特征与真空蒸镀 Au 膜电极的一致<sup>[30]</sup>.

上述化学镀 Au 液配制方法: A 溶液准确称取  $0.1050 \text{ g NaOH}$  溶于  $3 \text{ mL } 0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{HAuCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

溶液中, 溶液颜色由橙黄色变为橙红色即可; B 溶液准确称取  $0.1337 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ 、 $0.9453 \text{ g Na}_2\text{SO}_3$  和  $0.6205 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于  $30 \sim 50 \text{ mL}$  超纯水中. 将 A、B 溶液混合于  $100 \text{ mL}$  容量瓶中, 超纯水定容. 当溶液颜色变为无色澄清时即可.

## 2 “ZnSe/H<sub>2</sub>O/Si/金属膜”组件制备方法

1) 金属膜电极制备: 采用“两步湿法”在双抛光硅片一边沉积金属纳米薄膜.

2) 水夹层引入: 用丙酮或乙醇将硅片未镀金属膜的面仔细擦拭干净, 等丙酮或乙醇挥发完全后, 用微量进样器吸取约  $2 \mu\text{L}$  超纯水滴在硅片中央, 然后将干净的硒化锌柱底面小心地贴于硅片上, 来回推动使水滴均匀铺展. 从硒化锌柱正上方观察, 可看到由于薄膜干涉所引起的环形明暗相间的条纹. 适当烘烤使多余的水分挥发, 随着水分的蒸发干涉条纹逐渐消失, 待干涉条纹全部消失后, 立即将“ZnSe/H<sub>2</sub>O/Si/金属膜”组件装入自制的光谱电解池中.

## Recent Experimental Progresses on Electrochemical ATR-SEIRAS

YANG Yao-yue, ZHANG Han-xuan, Cai Wen-bin\*

(Shanghai Key Laboratory for Molecular Catalysis and Innovative Materials,

Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**Abstract:** Technical aspects on developing electrochemical ATR surface-enhanced infrared absorption spectroscopy are briefly accounted mainly based on our recent investigations, including wet-fabrication of metallic film electrodes on Si prism, design and construction of a wide-frequency combination optical window and a spectroelectrochemical cell switchable for external and internal reflection modes.

**Key words:** electrochemistry; ATR-SEIRAS; experimental progresses