

2020-02-28

***In-Situ* Raman Spectroscopic Study of Electrochemical Reactions at Single Crystal Surfaces**

Min SU

Jin-chao DONG

Jian-feng LI

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China,;
li@xmu.edu.cn

Recommended Citation

Min SU, Jin-chao DONG, Jian-feng LI. *In-Situ* Raman Spectroscopic Study of Electrochemical Reactions at Single Crystal Surfaces[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(1): 54-60.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181241

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss1/11>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.181241

Article ID:1006-3471(2020)01-0054-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(1): 54-60

Http://electrochem.xmu.edu.cn

单晶电极界面反应过程的电化学原位拉曼光谱研究

苏 敏,董金超,李剑锋*

(厦门大学化学化工学院,福建 厦门 361005)

摘要:自 20 世纪 70 年代起,人们利用原位光谱技术(拉曼、红外等)对电化学界面进行了系统的研究,进而发展出原位谱学电化学的研究方向,由于其具有良好的表面灵敏度和能量分辨率,可以提供更多的表面反应信息,进而从微观上揭示反应机理.伴随着纳米技术的兴起,表面增强拉曼光谱技术取得了快速的发展.近来,壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy, SHINERS)技术更是得到人们的广泛关注. SHINERS 的出现为研究单晶模型电极上的催化反应提供了一种非常好的原位光谱技术.本文主要对原位电化学 SHINERS 技术在单晶电极界面研究的具体应用及其发展前景进行相关论述.

关键词:壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱;谱学电化学;单晶电极;原位研究

中图分类号: O646

文献标识码: A

1 单晶电极表面原位电化学拉曼光谱研究

金属单晶电极具有明确的表面原子排布,被认为是研究催化反应的理想模型表面.利用原位谱学电化学技术研究单晶电极界面电化学反应,通过对中间物种的有效捕获,获得表面结构和反应性能之间的构效关系,对进一步揭示界面反应机理具有非常重要的意义^[1-3].在原位谱学电化学技术中,原位电化学拉曼光谱能够快速提供电化学体系的微观界面信息,并且能够有效避免水溶液的干扰,因此在电化学界面研究中得到了广泛应用.但是,由于只有在粗糙或者具有一定纳米结构的银、金、铜等少数贵金属表面才具有较高的表面增强拉曼散射(surface-enhanced Raman scattering, SERS)活性,导致 SERS 无法被应用于原子级平整的单晶电极界面研究.长期以来都缺少利用原位电化学拉曼光谱技术研究单晶电极界面反应的报道.

1983 年, Van Duyne 等人提出了“借力”的思路,通过制备高 SERS 活性的 Ag 岛来增强附近半导体表面吸附分子的拉曼信号,这种方法要求吸

附分子选择性地吸附在非 SERS 活性基底表面,否则吸附在 Ag 岛上的分子将会干扰光谱信息^[4-6].上述“借力”方法采集的拉曼信号都来自与金属表面直接作用的分子,这种直接接触的工作模式限制了 SERS 的应用.在 2000 年,针尖增强拉曼光谱(tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS)的发明将上述直接接触的工作模式转换成非接触的工作模式即避免待测分子与基底材料直接接触的工作模式,部分解决了 SERS 表面形貌普适性的问题^[7],这一重大突破使研究者能够检测其他基底表面吸附物种的拉曼信号,进一步拓展了 SERS 的应用范围,非接触工作模式的出现为在单晶表面获得拉曼信号提供了一条值得借鉴的思路^[8].

2010 年,作者课题组通过借鉴“借力”策略和 TERS 非接触的工作模式发展出了壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)技术^[9].如图 1 所示,在具有高 SERS 活性的 Au 纳米粒子表面包覆一层极薄、惰性的 SiO₂ 壳层,能够隔绝 Au 纳米粒子与周围环境的接触,只需简便地将 SHINERS 粒子组装在待测样品表面即可获得增强的拉曼信号.同时,一个激光光斑下有成百上千个 SHINERS 粒子,每个粒子都相当于一个针尖,使得 SHINERS 具

有极高的灵敏度,这一方法解决了 SERS 材料普适性和形貌普适性的问题.

总体来说,相较于常规拉曼以及先前的表面增强拉曼技术,SHINERS 具有以下几种优势:1)能够有效隔绝 Au 纳米粒子和待测分子以及基底材料间的相互接触,确保信号来自待测基底;2)能够杜绝 Au 纳米粒子和基底之间电子传输;3)能够有效避免外界杂质与 Au 纳米粒子接触而产生干扰信号. SHINERS 技术目前已经被应用于 Au(*hkl*)、Pt(*hkl*)和 Cu(*hkl*)等单晶电极反应的原位监测,下面主要介绍其在单晶界面电化学反应中的具体应用.

2 Au(*hkl*)单晶电极界面分子吸附研究

作为标准的探针分子,吡啶被多次用于分子在金属表面配位和吸附取向的研究. 表面增强红外吸收光谱^[10]、扫描隧道显微镜 (STM)^[11]以及电化学反射光谱^[12]等技术都曾对吡啶分子做过较为系统的研究,结果表明吡啶分子在金单晶表面的吸附存在平躺和竖直两种吸附构型,且其吸附过程对电极表面电荷以及晶面结构的变化都非常敏感.

2015 年,作者课题组通过利用原位 SHINERS 技术探究了吡啶分子在 Au(*hkl*)单晶电极表面的吸附过程,得到了吡啶分子在 Au(*hkl*)单晶电极表面高质量的拉曼光谱,获得了吡啶分子的吸附构型与 Au(*hkl*)单晶电极之间的电化学关联^[13]. 以吡啶分子在 Au(111)单晶电极上的吸附为例,通过 Au(111)单晶电极表面吡啶分子的电化学循环伏安曲线(CV)可以发现(图 2A),吡啶分子在不同的电位区间有着不同的电化学行为,其电化学 CV 大致可以分为三个区间(图 2A). 区域 I,吡啶的吸附区域,

在该电位区间内,吡啶的 ν_1 环呼吸振动模(1010 cm^{-1})频率保持恒定(图 2B);区域 II,吡啶的相变及单晶重构区域,在该电位区间内,吡啶的 ν_1 环呼吸振动模(1010 cm^{-1})频率逐渐升高,其 stark 斜率为 $5.6\text{ cm}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ (图 2C). 当吡啶平躺吸附时, ν_1 环呼吸振动模(1010 cm^{-1})的频率较低,该吸附模式下分子 π 轨道与金属之间的相互作用较弱,而当吡啶分子竖直吸附时,由于氮原子与金属原子之间的强相互作用,导致 ν_1 环呼吸振动模(1010 cm^{-1})频率升高,因此 ν_1 环呼吸振动模(1010 cm^{-1})频率的升高标志着该区域的吡啶分子从平躺吸附转向竖直吸附;区域 III,吡啶脱附区域,在 0.8 V 时,吡啶的特征吸附峰消失,说明 Au(111)单晶表面的氧化导致吡啶分子从电极表面完全脱附(图 2D). 综上所述,作者课题组利用原位电化学 SHINERS 技术,在金单晶电极表面获得了吡啶分子随电位变化的高质量的拉曼光谱,明确了吡啶分子在金单晶表面的吸附构型和结构信息.

2016 年,作者课题组通过利用原位电化学 SHINERS 技术探究了四种 DNA 碱基在 Au(111)上的吸附行为,发现 DNA 四种碱基均能导致 Au(111)重构,重构之后碱基环呼吸的拉曼强度急剧下降,该现象是由光诱导电子转移机制所致,因此光谱信号能够很好地解释电化学中的现象^[14]. 另外,作者课题组还对 viologen 分子在 Au(*hkl*)的氧化还原反应进行了详细的探究,观测到紫精(viologen)分子从 V^{2+} 到 V^{+} ,再到 V^0 的转变过程^[15]. 通过对吡啶分子、紫精分子以及生物 DNA 碱基的原位电化学拉曼研究,说明 SHINERS 技术在金属单晶表面电化学反应的研究方面具有独特的优势.

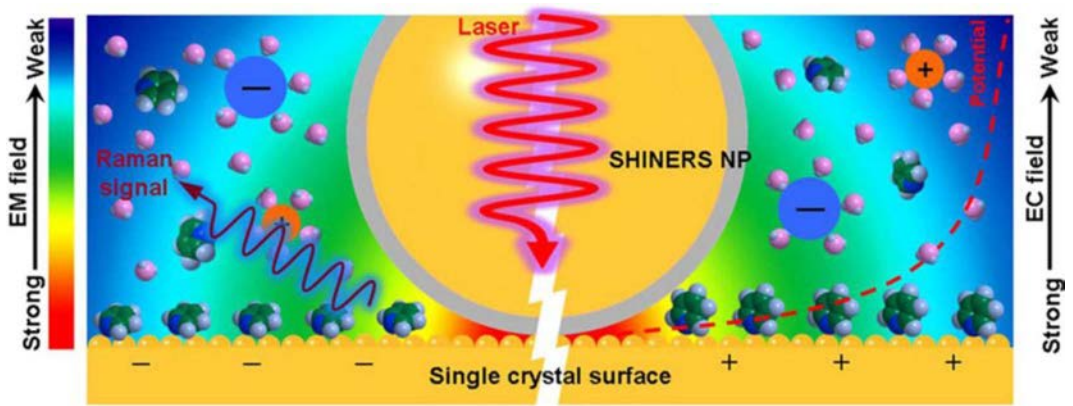


图 1 电化学 SHINERS 原理图^[13]
Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical SHINERS^[13]

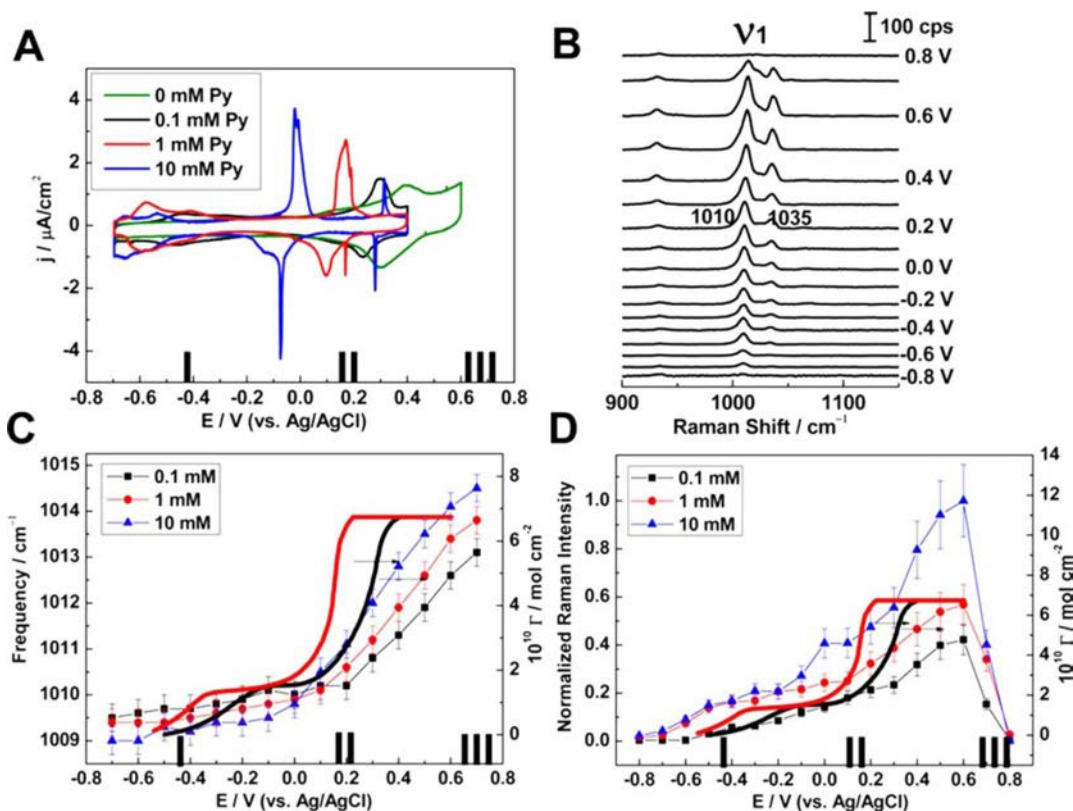


图 2 (A) Au(111) 分别在 0.1、1 和 10 mmol·L⁻¹ 吡啶的 0.1 mol·L⁻¹ NaClO₄ 中的 CV 曲线, (B) 吡啶吸附在 Au(111) 晶面的 SHINERS 光谱, (C)、(D) 分别为吡啶 ν_1 环呼吸振动模的拉曼频率和归一化的拉曼强度的曲线^[13].

Fig. 2 (A) CVs from an Au(111) electrode in 0.1 mol·L⁻¹ NaClO₄ solution without pyridine (Py) and with Py at 0.1, 1, and 10 mmol·L⁻¹. (B) SHINER spectra of Py adsorption on an Au(111) electrode in 0.1 mol·L⁻¹ NaClO₄ + 1 mmol·L⁻¹ Py. The dependence of Raman frequency (C) and normalized Raman intensity (D) on applied potential for the Py ν_1 ring breathing mode^[13].

3 异质单晶界面电子结构研究

在表面界面研究中, 金属表面与反应物之间的相互作用会受到电极材料电子结构的强烈影响. 例如, 氧还原反应 (ORR) 活性与活化能的“火山形”关系最能体现出不同电极材料电子结构对界面催化反应性能的巨大影响^[16]. 因此, 对不同催化剂界面电子结构的研究具有重要意义, 但在分子水平原位表征异质金属界面的电子结构依旧存在挑战.

近年来, 人们通过在不同单晶表面沉积金属原子层来构建结构确定的异质单晶模型. 如 Kolb 课题组通过将 Pd 单原子层沉积到不同单晶电极表面并进行相关的电化学性能的研究, 进一步确认了 d-band 上移与氢脱附之间的关系^[17]. 作者课题组通过在 Au(111) 单晶表面构建不同层数的 Pd 原子层, 以异腈苯分子 (PIC) 作为拉曼探针分子, 利用

SHINERS 技术探究了异质单晶界面的电子结构 (图 3A)^[18]. 首先通过欠电位沉积的方法在 Au(111) 单晶表面构筑 1~5 层的 Pd 原子层^[19-20], 通过 STM 检测, 外延生长的 Pd 原子能够形成均匀的单原子层覆盖在 Au(111) 单晶电极表面 (图 3C)^[21]. 图 3D 为 PIC 分子吸附在 Pd 原子层覆盖的 Au(111) 上的 SHINERS 结果. 如图所示, 2044 和 2155 cm⁻¹ 分别为桥位和顶位吸附的 C≡N 伸缩振动拉曼峰. 随着 Pd 原子层数的增加, 桥位吸附的 C≡N 伸缩振动峰 ($\nu_{\text{NCPd}}(\text{bridge})$) 向低波数偏移至 2002 cm⁻¹, 说明 Au(111) 单晶上的 Pd 原子层的电子结构发生了改变. 相对应的 XPS 结果显示, Pd_{3d2} 的结合能随着 Pd 原子层数的增加而降低, 说明 Pd 原子将自由电子提供给 Au 原子. NC 的 5 σ 和 2 π 分子前线轨道与金属相互作用, 衍生了 σ -d 反馈和 d- π^* 负反馈, 而增强 σ -d 和 d- π^* 作用都能使 NC 键减弱^[22]. 如图

3F 所示, 由于单层 Pd 原子将自由电子提供给 Au 原子, 导致更少的电子反馈给 NC 基团空的 $2\pi^*$ 轨道, 使得 $d-\pi^*$ 相互作用变弱, 导致 $\nu_{\text{NCPd(bridge)}}$ 向高波数偏移. 通过将拉曼频率与结合能 Pd_{3d2} 关联 (图 3G), 发现随着 Pd 原子层数的增加, Pd 表面的电子密度增加, 导致了更低的结合能, 使 $d-\pi^*$ 相互作用增强, 最终导致 ν_{NC} 发生红移.

该实验利用 SHINERS 技术, 通过谱峰迁移和 DFT 计算, 证实了 Pd 原子将自由电子注入到具有更高电负性的金基底. 作者还发现 Au(111) 晶面沉积单层 Pd 原子层后能够使 CO 的吸附减弱, 导致该异质结构对甲醇和甲酸的电氧化过程具有更好的催化性能. 综上所述, SHINERS 技术能够有效地用于异质金属单晶界面的电子结构的分析, 为设计性能更为优越的催化剂提供理论指导.

4 Pt(*hkl*) 单晶界面氧还原反应原位 SHINERS 研究

SHINERS 技术不仅能够用于分子吸附构型和异质金属界面电子结构的研究, 还能够拓展到实

际电催化体系的研究. 2015 年, 作者课题组通过利用原位电化学 SHINERS 技术, 原位监测 Au(*hkl*) 单晶电极表面的电氧化过程^[23], 成功捕获到 Au(*hkl*) 单晶表面电氧化过程中重要中间物种的拉曼峰, 即 OH 位于 790 cm^{-1} 处的弯曲振动峰, 并系统研究了不同晶面、不同阴离子对金单晶表面电氧化的影响. SHINERS 技术在 Au(*hkl*) 单晶表面电催化体系的成功应用, 说明该技术能够进一步用于其他高活性单晶电极界面催化反应过程的探究. 铂基表面的 ORR 作为燃料电池最重要的阴极反应, 长期以来得到了人们的广泛关注, 但一直无法在单晶表面获得 ORR 反应中间物种的直接光谱信息, 无法确定 ORR 具体的反应途径. 最近, 作者课题组利用原位 SHINERS 技术探究了 Pt(*hkl*) 单晶界面 ORR 过程, 首次在 Pt(*hkl*) 单晶界面获得了 ORR 重要中间物种的光谱证据, 确定了 ORR 具体的反应过程^[24].

该研究首先考察了酸性条件下 Pt(*hkl*) 单晶电极上的 ORR 过程. 在 Pt(111) 单晶电极表面, 随着 ORR 反应的进行, 在 735 cm^{-1} 附近出现了新的拉

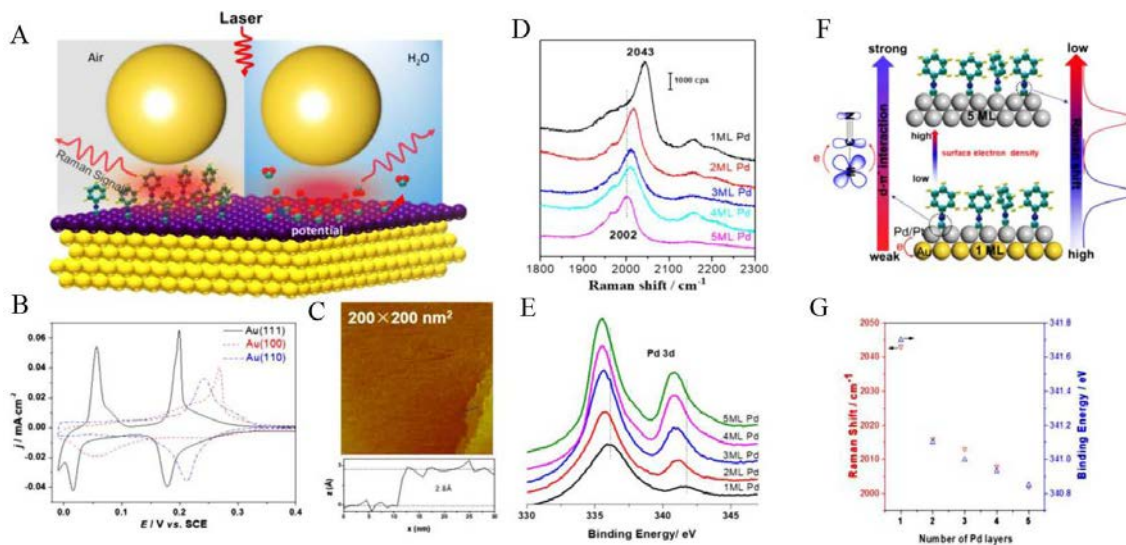


图 3 (A) SHINERS 技术探测界面电子和催化性能机理图; (B) Au(*hkl*) 表面 Cu 欠电位沉积 CV 曲线; (C) 沉积单层 Pd 的 STM 照片; (D) PIC 吸附在 1~5 层 Pd 的 SHINERS 光谱图; (E) XPS 表征; (F) $d-\pi^*$ 相互作用原理图; (G) 多层 Pd 的 $\nu_{\text{NCPd(bridge)}}$ 和 $\text{Pd}_{3d3/2}$ 结合能关系图^[18].

Fig. 3 (A) Schematic diagram of *in-situ* SHINERS used for studies of interfacial electronic and catalytic properties. (B) CVs of Cu UPD on Au(111), Au(100) and Au(110). STM image of 1 ML Pd (c) on Au(111). The bottom panel of (C) shows the height profile obtained at the blue dashed line in the corresponding STM image. (D) SHINERS of PIC adsorbed on the 1~5 ML Pd on Au(111). (E) XPS spectra of Pd overlayers on Au(111). (F) Schematic diagram of $d-\pi^*$ interaction depending on Pd/Pt overlayer thickness, the surface electron density and ν_{NC} shifts. Correlation of (G) Pd overlayer thickness against the frequency of $\nu_{\text{NCPd(bridge)}}$ and the binding energy of $\text{Pd}_{3d3/2}$ ^[18].

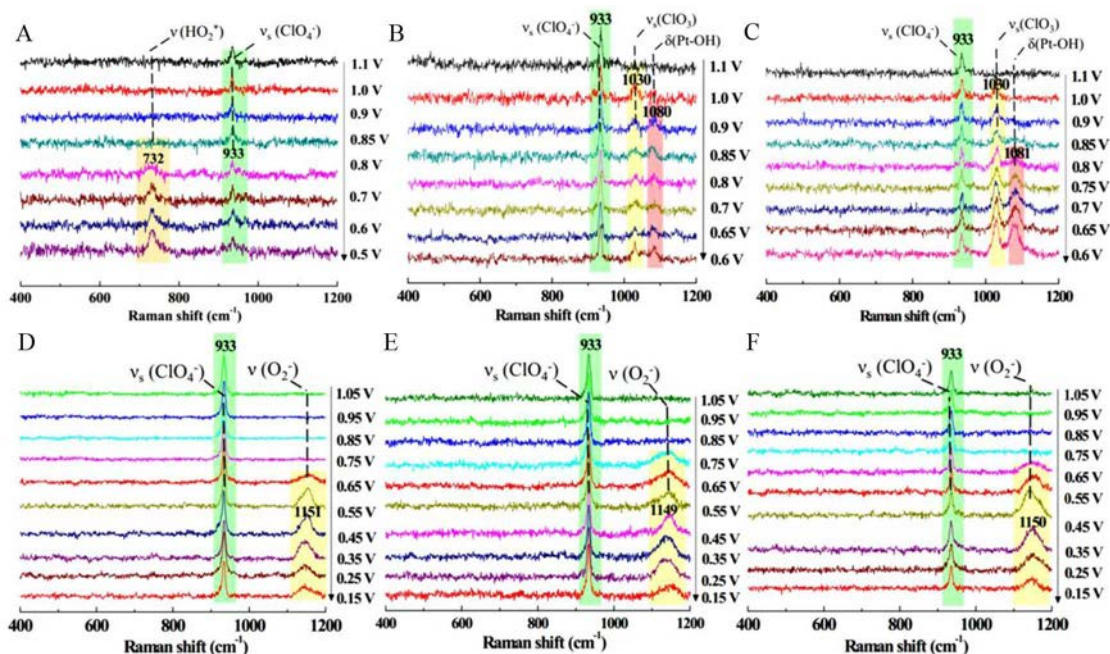


图 4 (A,B,C)分别为酸性条件下,Pt(111)、Pt(100)和 Pt(110)单晶表面的 ORR 反应原位电化学 SHINERS 结果. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 溶液, O_2 饱和. (D,E,F)分别为碱性条件下, Pt(110)、Pt(111)和 Pt(100)单晶电极界面电化学 SHINERS 结果. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 溶液 (pH ~ 10.3), O_2 饱和^[24].

Fig. 4 EC-SHINERS spectra of ORR system at (A) Pt(111), (B) Pt(100) and (C) Pt(110) electrode surfaces in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HClO_4 solution saturated with O_2 . EC-SHINERS spectra of ORR at (D) Pt(110), (E) Pt(111) and (F) Pt(100) surfaces in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO_4 solution (pH ~ 10.3) saturated with O_2 ^[24].

曼峰, 该拉曼峰随着电位的降低逐渐增强并最终稳定 (图 4A). 该拉曼峰在氘带实验中偏移至 705 cm^{-1} , 结合 DFT 计算结果, 确认该拉曼峰为桥位吸附 HO_2^* 的特征拉曼峰. 在 Pt(110)和 Pt(100)单晶电极上的 ORR 过程中, 作者则在 1080 cm^{-1} 附近成功捕获到新的拉曼峰, 通过氘带实验和 O-18 同位素取代实验结果并结合 DFT 计算证实, 该拉曼峰为 OH^* 在铂单晶电极表面弯曲振动的特征拉曼峰 (图 4B,C). 基于以上实验和 DFT 计算结果, 作者认为在酸性条件下 Pt(*hkl*)单晶界面的 ORR 机理为: 随着 ORR 反应的进行, 吸附在 Pt(*hkl*)单晶电极表面上的 O_2^* 经过质子电子转移形成 HO_2^* , 该物种进一步裂解为吸附态的 O^* 和 OH^* , OH^* 得到质子和电子最终生成 H_2O . 而对于 Pt(100)和 Pt(110)单晶电极, 由于 HO_2^* 在其表面具有较低的活化能, 不能稳定存在, 极易分裂生成吸附态的 O^* 和 OH^* . 并且在 Pt(100)和 Pt(110)单晶电极表面, 吸附态的 O^* 更容易通过质子电子转移过程形成吸附态的 OH^* , 生成最终产物 H_2O .

作者课题组同样系统地考察了碱性条件下

Pt(*hkl*)单晶表面的 ORR 过程. 随着 ORR 反应的进行, 三个基础晶面均在 1150 cm^{-1} 附近发现新的拉曼峰. 在相应的氘带实验中该拉曼峰并没有发生偏移, 说明该物种与 H 无关. 在 O-18 同位素取代实验中, 发现 1150 cm^{-1} 的拉曼峰偏移到 1120 cm^{-1} 附近, 说明该物种与 O 相关. 根据 DFT 计算结果, 作者将 1150 cm^{-1} 的拉曼峰归属为超氧物种 (O_2^-) 的特征拉曼峰. 实验说明在碱性条件下, ORR 路径是通过 O_2^- 途径进行的.

综上所述, 作者首次利用电化学 SHINERS 技术原位获得 Pt(*hkl*)单晶表面 ORR 反应重要中间物种 HO_2^* 、 OH^* 和 O_2^- 等的直接光谱证据, 结合 DFT 计算进一步确认了其吸附构型. 基于上述实验结果以及前人的研究基础, 提出了一条较为合理的 ORR 反应机理, 为深入理解 Pt(*hkl*)单晶界面 ORR 反应过程提供了最直接的实验依据. 同时也充分说明, SHINERS 技术完全可以拓展至其他过渡金属单晶表面催化反应过程的原位研究.

5 总结与展望

本文主要介绍了 SHINERS 技术及其原位监

测单晶界面电化学反应过程的相关工作,包括对单晶表面吸附分子构型与基底之间的电化学反应行为关联的研究,以及对实际电催化反应过程的分析。

基于上述 SHINERS 技术的成功应用,作者认为还可以将 SHINERS 技术拓展到合金单晶电极表面的研究,与 Pt(*hkl*)晶面相比,合金单晶例如 Pt₃Ni(*hkl*)、PtRu(*hkl*)等单晶电极,通常会具有更好的催化活性,相信利用 SHINERS 技术开展对合金单晶界面催化反应的原位研究,对实际电催化体系具有更为重要的意义。

此外,由于高指数晶面不仅具有高的催化活性,并且自身处于短程有序的环境中,具有更高的稳定性。可以进一步将 SHINERS 技术拓展到高指数单晶界面反应的研究。随着纳米合成技术的快速发展,SHINERS 技术也会随之逐渐发展,相信在 N₂ 化学、单原子催化、团簇催化、二维界面材料催化以及仿生单晶体材料界面催化等界面反应过程的分析研究中也将会发挥重要作用。

参考文献(References):

- [1] Sun S G, Clavilier J. The mechanism of electrocatalytic oxidation of formic acid on Pt(100) and Pt(111) in sulphuric acid solution: an emirs study[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988, 240(1/2): 147-159.
- [2] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G. Platinum metal catalysts of high-index surfaces: From single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(50): 19801-19817.
- [3] Krebs H J, L  th H. Evidence for two different adsorption sites of CO on Pt(111) from infrared reflection spectroscopy[J]. Applied physics, 1977, 14(4): 337-342.
- [4] Van Duyne R P, Haushalter J P. Surface-enhanced Raman spectroscopy of adsorbates on semiconductor electrode surfaces: tris(bipyridine)ruthenium(II) adsorbed on silver-modified n-gallium arsenide (100)[J]. Journal of Physical Chemistry, 1983, 87(16): 2999-3003.
- [5] Van Duyne R P, Haushalter J P, Janik-Czachor M, et al. Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of adsorbates on semiconductor electrode surfaces. 2. *In situ* studies of transition metal (iron and ruthenium) complexes on silver/gallium arsenide and silver/silicon[J]. Journal of Physical Chemistry, 1985, 89(19): 4055-4061.
- [6] Fleischmann M, Tian Z Q, Li L J. Raman spectroscopy of adsorbates on thin film electrodes deposited on silver substrates[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1987, 217(2): 397-410.
- [7] Anderson M S. Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76(21): 3130-3132.
- [8] Li J F, Zhang Y J, Ding S Y, et al. Core-shell nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(7): 5002-5069.
- [9] Li J F, Huang Y F, Ding Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Nature, 2010, 464(7287): 392-395.
- [10] 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.
- [11] Andreasen G, Vela M E, Salvarezza R C, et al. Dynamics of pyridine adsorption on gold(111) terraces in acid solution from *in-situ* scanning tunneling microscopy under potentiostatic control[J]. Langmuir, 1997, 13(25): 6814-6819.
- [12] Henglein F, Lipkowski J, Kolb D M. An optical study of pyridine adsorption on gold using synchrotron radiation[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1991, 303(1/2): 245-253.
- [13] Li J F, Zhang Y J, Rudnev A V, et al. Electrochemical shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy: Correlating structural information and adsorption processes of pyridine at the Au(*hkl*) single crystal/solution interface[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(6): 2400-2408.
- [14] Wen B Y, Jin X, Li Y, et al. Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy study of the adsorption behaviour of DNA bases on Au(111) electrode surfaces[J]. Analyst, 2016, 141(12): 3731-3736.
- [15] Wen B Y, Yi J, Wang Y H, et al. *In-situ* monitoring of redox processes of viologen at Au(*hkl*) single-crystal electrodes using electrochemical shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. Electrochemistry Communications, 2016, 72:131-134.
- [16] Greeley J, Jaramillo T F, Bonde J. Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution[J]. Nature Materials, 2006, 5(11): 909-913.
- [17] Kibler L A, El-Aziz A M, Hoyer R, et al. Tuning reaction rates by lateral strain in a palladium monolayer[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2005, 44 (14): 2080-2084.
- [18] Wang Y H, Liang M M, Zhang Y J, et al. Probing interfacial electronic and catalytic properties on well-defined

- surfaces by using *in situ* Raman spectroscopy[J]. *Ange-wandte Chemie International Edition*, 2018, 130 (35): 11427-11431.
- [19] Brankovic S R, Adžić R R. Metal monolayer deposition by replacement of metal adlayers on electrode surfaces [J]. *Surface Science*, 2001, 474(1/3): L173-L179.
- [20] Schlaup C, Chorkendorff I. On the stability of copper overlayers on Au(111) and Au(100) electrodes under low potential conditions and in the presence on CO and CO₂ [J]. *Surface Science*, 2015, 631:155-164.
- [21] Kibler L A, Kleinert M, Randler R, et al. Initial stages of Pd deposition on Au(*hkl*) Part I: Pd on Au(111)[J]. *Surface Science*, 1999, 443(1/2): 19-30.
- [22] Zhong J H, Jin X, Yang Z L, et al. Probing the electronic and catalytic properties of a bimetallic surface with 3 nm resolution[J]. *Nature Nanotechnology*, 2016, 12(2): 132-136.
- [23] Li C Y, Dong J C, Jin X, et al. *In situ* monitoring of electrooxidation processes at gold single crystal surfaces using shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(24): 7648-7651.
- [24] Dong J C, Zhang X G, Briega-Martos V, et al. *In situ* Raman spectral evidence for oxygen reduction reaction intermediates at platinum single crystal surfaces[J]. *Nature Energy*, 2019, 4: 60-67.

In-Situ Raman Spectroscopic Study of Electrochemical Reactions at Single Crystal Surfaces

SU Min, DONG Jin-chao, LI Jian-feng*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Since the 1970s, *in-situ* spectroscopy (Raman, infrared, etc.) has been used to systematically study the electrochemical interfacial reactions which can provide more information about surface reactions and reveal the mechanisms from microscopic view due to its excellent surface sensitivity and energy resolution. With the development of nano-technology, surface-enhanced Raman scattering effect spectroscopy has made rapid progress. Recently, the emergence of SHINERS provides a good *in-situ* spectroscopic technique for the study of catalytic reactions on single crystal model electrodes with deterministic surface structure. In this paper, we have summarized the application of SHINERS in the study of single crystal interface, and outlined the perspectives of SHINERS research in different fields.

Key words: shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy; spectroelectrochemistry; single crystal electrode; *in-situ*