

离子液体中 Fe 电极界面结构的 SERS 光谱研究

梅金华 徐敏敏 袁亚仙* 杨凤珠 顾仁敖 姚建林*

(苏州大学材料与化学化工学部 苏州 215123)

摘要 采用高灵敏度的表面增强拉曼光谱(SERS)技术, 结合不同长度的探针分子, 通过电化学调控研究了 Fe 电极在离子液体中的表面增强因子、零电荷电位、界面吸附及界面双电层结构. 利用壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)技术提高表面吸附物种的拉曼信号, 降低高浓度本体的信号干扰, 研究了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIm]BF₄) 离子液体本身在 Au@SiO₂ 修饰的 Fe 电极表面的吸附行为. 结果表明, [BMIm]BF₄ 在 Au@SiO₂ 修饰的 Fe 电极表面的吸附行为随电位变化而变化. 在 -1.3 V 以正区间, 咪唑阳离子以垂直吸附为主, 随电位负移逐渐倾斜甚至平躺吸附于电极表面; 当电位负至 -2.3 V, 咪唑阳离子还原成卡宾. 再分别以不同分子长度的硫氰根(SCN⁻)和 4-氰基吡啶(4-CNPy) 为探针分子, 发现 SCN⁻ 在 [BMIm]BF₄ 中以 N 端吸附在纯 Fe 电极上, 三键频率随电位变化的速率, 即 Stark 系数为 17 cm⁻¹/V; 4-CNPy 以吡啶环上的 N 垂直吸附于 Fe 电极上, 频率保持不变, 即 Stark 系数接近零. 以上结果表明, 在离子液体中电极界面双电层与水体系的差别较大, 电位主要分布在电极紧密层中, 几乎无分散层存在. 此外, 还计算了 [BMIm]BF₄ 中 Fe 电极的增强因子约为 1.5 × 10².

关键词 表面增强拉曼光谱; 界面; 离子液体; Fe 电极; 吸附

SERS Investigation of the Interfacial Structure at Fe Electrode in Ionic Liquids

Mei, Jinhua Xu, Minmin Yuan, Yaxian* Yang, Fengzhu
Gu, Ren'ao Yao, Jianlin*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract The surface enhanced factor, potential zero charge (pzc), surface adsorption and structures of electrostatic double layer were electrochemically investigated at ionic liquids/Fe electrode interfaces through high sensitive surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) combined with probe molecules of various lengths. In order to improve the intensity of Raman signals from adsorbed species and decrease the influences from the bulk ionic liquids, Au@SiO₂ nanoparticles were spread over the Fe electrode, that is, shell-isolated nanoparticles-enhanced Raman spectroscopy (SHINERS) was employed. Based on the SHINERS technology, the adsorption behaviors of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIm]BF₄) on a Au@SiO₂ modified Fe electrode were investigated. It was found that the adsorption behaviors depended on the applied potentials. When the potentials were positive than -1.3 V [vs. a Pt quasireference electrode (PQRE)], [BMIm]BF₄ was adsorbed with the imidazolium ring nearly perpendicular to the surface. While it kept tilted or even parallel as the potentials negative to -1.3 V. At a extremely negative potential (-2.3 V), the imidazolium cation was reduced to carbene. In addition, SCN⁻ and 4-cyanopyridine (4-CNPy) with different molecular lengths were employed as probes. Electrochemical Stark effects of C≡N stretching band was measured to monitor the double structures at ionic liquids/Fe electrode interfaces. It was resulted that SCN⁻ and 4-CNPy were adsorbed through N atom and N atom of pyridine ring, respectively. The results revealed that the C≡N stretching band of SCN⁻ was shifted to low frequency with the negative moved potentials. The electrochemical Stark coefficient was about 17 cm⁻¹/V. However, the C≡N stretching band of 4-CNPy nearly kept constant, that is, Stark coefficient was 0 cm⁻¹/V. It was suggested that there were big differences comparing with aqueous systems. The surface electric field was mainly distributed in the compact layer of ionic liquids/Fe electrode interface. Moreover, through the calculation based on the SERS of SCN⁻, the surface enhancement factor of rough Fe electrode in [BMIm]BF₄ was about 1.5 × 10².

Keywords surface enhanced Raman spectroscopy (SERS); interface; ionic liquids; Fe electrode; adsorption

1 引言

室温离子液体(RTIL)是一种在室温或室温附近温

度下呈液态的、完全由阴阳离子构成的盐, 也称室温熔融盐、有机离子液体等. 离子液体具有宽电化学窗口、

* E-mail: yuanyaxian@suda.edu.cn; jlyao@suda.edu.cn

Received February 19, 2013; published May 2, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21073128, 21033007, 21173155) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2012187).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21073128, 21033007, 21173155)和江苏省自然科学基金(No. BK2012187)资助.

高导电率、高稳定性、低挥发性等优点^[1]. 因此, 离子液体在电化学等领域具有潜在的应用. 目前, 在锂电池^[2]、超级电容器^[3]、电化学传感器^[4]等方面进行了大量研究. 一般在这些电化学体系的研究中均会涉及离子液体/金属的界面现象, 如界面双电层的结构及性质等. 由于离子液体本身的复杂结构及独特的物理化学性质, 适用于稀溶液的经典双电层理论已难以用于描述和解释离子液体/金属界面双电层的结构和性质. 因此, 如何利用现代技术通过电极表面吸附分子的构型及对电位等响应的变化研究其界面双电层的结构特征已成为近年来的研究热点^[5,6].

表面增强拉曼光谱(SERS)是一种具有极高表面灵敏度的检测技术, 尤其在币族金属电极表面, 检测信号可被增强 10^6 倍以上^[7]. 如李等应用 SERS 技术结合化学计量学方法实现了对水产品中禁用或限用药物的痕量检测^[8]. 如 Rubim 采用 SERS 研究了 [BMIm]BF₄^[9]、[BMIm]PF₆^[10] 在 Ag 表面的吸附现象; 本课题组研究了 *N*-甲基咪唑在离子液体/Cu 电极界面上的共吸附现象^[11]. 迄今为止, 基于离子液体体系的金属基底研究依然局限于币族金属, 而物种在 Fe 等过渡金属表面的吸附行为至今未有报道, 主要由于 Fe 电极在水或非水体系中表面增强因子较低, 离子液体在其表面的增强信号与纯离子液体本身的拉曼信号相比较低, 因此几乎被完全掩盖在本体信号中, 无法得到表面信号. 最近, Tian 等^[12]报道了壳层隔绝纳米粒子增强拉曼光谱 (SHINERS) 技术, 将 Au@SiO₂ 铺展在基底上, 可获得基底上吸附分子的 SERS 信号. 其原理是在具有高 SERS 活性的 Au 纳米粒子表面包裹一层极薄、惰性的壳层, 使其与周围环境相隔绝, 避免了 Au 纳米粒子与待测分子和材料的直接接触, 确保拉曼信号是真实来自于待测基底的. 同时包裹在极薄 SiO₂ 壳层内的高 SERS 活性的 Au 纳米粒子产生的强电磁场也将有效增强待测物质的拉曼信号. 本课题组曾利用现场 SHINERS 技术成功获得了 4-氰基吡啶(4-CNPy)在 TiO₂ 电极表面的 SERS 信号并研究了其吸附方式随电极电位的变化过程^[13]; 张等^[14]以 Au@SiO₂ 纳米颗粒为基底, 建立了以 SERS 原位、快速检测食品中非法添加剂酸性橙 II 的新方法. 本文采用 SHINERS 技术, 将 Au@SiO₂ 纳米粒子修饰在电化学粗糙的 Fe 电极表面, 用于 [BMIm]BF₄ 体系的研究中. 选用对表面电位十分敏感且具有不同分子长度的 SCN⁻ 及 4-CNPy 为探针, 在无离子液体谱峰干扰的三键特征振动区, 研究了粗糙 Fe 电极表面三键分子频率对电极电位的响应情况, 表面吸附行为及基底的界面结构特征.

2 结果与讨论

2.1 Fe/[BMIm]BF₄ 离子液体界面的 SERS 研究

图 1a 是 [BMIm]BF₄ 在粗糙 Fe 电极上的谱图, 其谱

峰相对强度在所测的电位区间内不发生变化. 这是由于 Fe 的表面增强效应较低, 较强的离子液体本体信号掩盖了 Fe 电极表面较弱的 SERS 信号, 从而无法获得电极界面的结构信息. 为此, 将 Au@SiO₂ 粒子铺展在电极表面, 以增强其 SERS 信号. 图 1b 是 [BMIm]BF₄ 在 Au@SiO₂ 修饰的 Fe 电极上随电位变化的 SERS 谱图. 由图可见, 在 -0.5 至 -2.2 V 区间内, SERS 信号不同于 [BMIm]BF₄ 的本体信号(图 1a). 根据图 1b 中的光谱特征, 可将整个测试范围分为三个区间讨论:

(I) 从 -0.5 到 -1.1 V, 在该电位区间内谱峰的相对强度及频率随电位变化并不明显, 但其光谱特征不同于 [BMIm]BF₄ 的常规拉曼光谱.

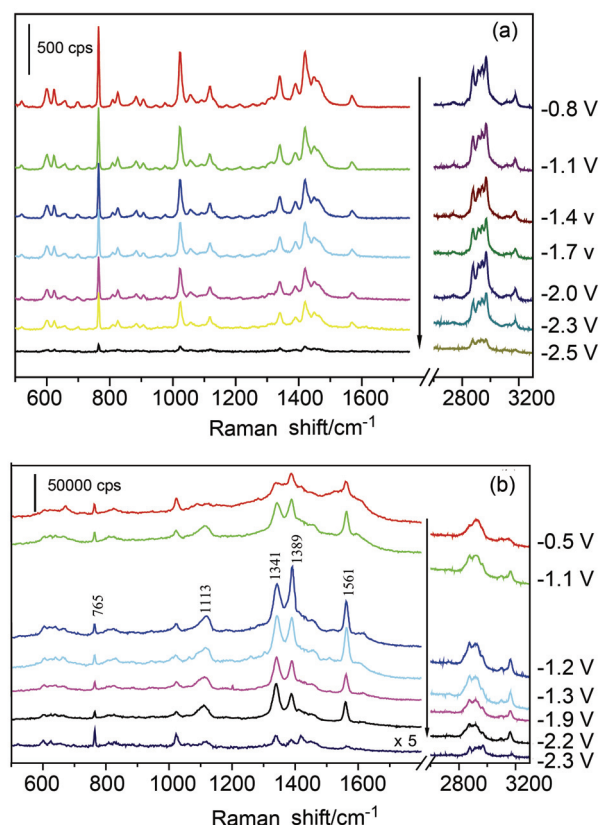


图 1 [BMIm]BF₄ 在 Fe 电极(a)和 Au@SiO₂ 修饰的 Fe 电极(b)上随电位变化的 SERS 光谱

Figure 1 Potential-dependent SERS spectra of [BMIm]BF₄ on naked (a) and Au@SiO₂ modified (b) roughened Fe electrodes

(II) 从 -1.1 至 -2.2 V, SERS 信号先增强再逐渐减弱. 当电位负移至 -1.3 V 时, 1341, 1389 以及 1561 cm⁻¹ 等与环有关的峰的相对强度发生了变化, 但未出现 1411 cm⁻¹ 峰, 这与 [BMIm]BF₄ 在 Ag^[10], Cu^[11] 电极上吸附行为不同; 且 1389 cm⁻¹ 环内呼吸振动峰的强度开始弱于 1341 cm⁻¹ CH₂ 的面外变形振动峰. 该光谱特征变化说明离子液体的阳离子在电极表面的构型发生了变化^[10]. 根据 SERS 表面选律, 当分子垂直吸附时, 其面内振动增强明显, 面外模式增强较弱; 而当平躺吸附时则正好相反. 因此, 在较正电位区间内, 咪唑阳离子

倾向于垂直吸附在 Fe 电极表面, 电位负于 -1.3 V 时, 咪唑阳离子由垂直吸附逐渐倾斜, 甚至向平躺吸附转变, 这与阳离子中 N 原子的所带的负电荷有关.

(III) -2.3 V 以负区间, 在 1400 cm^{-1} 左右的区间内光谱特征发生明显变化. Xiao 等^[15]报道了 Pt 电极上 [BMIm]BF₄ 的电化学性质, 采用 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 对阴极产物进行了分析, 证实在极负电位下 BMI⁺ 阳离子还原成 BMI 卡宾和氢气. Rubim 等^[9]也报道了相似的结果. 实验时最明显现象是在电极表面产生了大量气泡, 影响了光谱的采集. 由此推断此电位区间咪唑阳离子还原生成卡宾, 吸附于 Fe 电极表面.

为了进一步证实吸附物种在 -1.3 V 附近构型发生了变化, 采用微分电容法获得了该体系的零电荷电位, 如图 2 所示. 从图中可以看出, 其电容-电势曲线为单峰, 即钟型. 根据 Kornyshev 理论^[16], 电容最大值处对应的电势为零电荷电势, 因而 [BMIm]BF₄/Fe 体系的零电荷电势约为 -1.4 V. 这与 SERS 谱图中所得的 -1.3 V 较为接近, 从而可以从电化学角度证实在该体系中, 在零电荷电位时, 吸附的构型发生变化, 这与以往的研究相符^[5], 因此通过 SERS 光谱的变化亦可判断体系的零电荷电位.

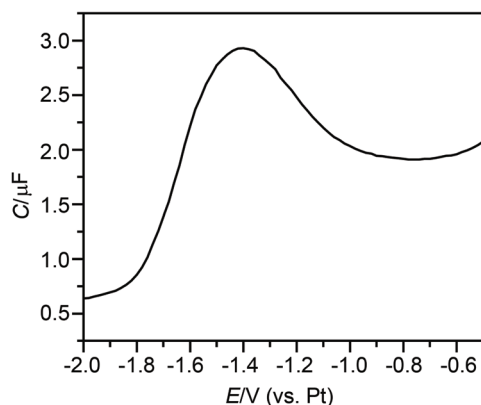


图 2 Fe 电极在 [BMIm]BF₄ 中的微分电容曲线

Figure 2 Differential capacitance curve of a roughened Fe electrode in [BMIm]BF₄

2.2 [BMIm]SCN 在离子液体中 Fe 电极上的 SERS 研究

通过以上研究获得了离子液体本身的吸附行为, 但对其与电极构成的双电层的研究仍较为困难, 特别是电场的分布直接决定了双电层的结构. 硫氰根离子 (SCN⁻) 结构简单, C≡N 的振动频率对其所在的表面电场环境极为敏感, 因此, 可作为 SERS 研究的理想的探针分子. 以往研究表明, SCN⁻ 在电极表面吸附较强, 可通过 N 端、S 端吸附或两者共同吸附. 当 N 端吸附时, C≡N 的伸缩振动频率一般位于约 2057 cm^{-1} 处^[17]; S 端吸附则位于约 2100 cm^{-1} 处^[18], 而桥式吸附则高于 2100 cm^{-1} .

迄今为止, 以 SCN⁻ 作为探针分子, 在水体系和非

水体系中, Au, Ag, Pt, Fe 等电极上已经有了较为深入的研究, 而在离子液体中则少有报道. 本实验通过合成与本体溶剂具有相同阳离子的 [BMIm]SCN 离子液体, 研究了其在 [BMIm]BF₄ 中 Fe 电极上的现场 SERS 光谱. 由图 3a 可知, SCN⁻ 可在一个较宽的电位区间 ($-0.6 \sim -1.8$ V, vs. Pt) 内吸附于 Fe 电极上, -0.6 V 时位于 2053 cm^{-1} 处的谱峰指认为 N 端吸附的 C≡N 伸缩振动, 该谱峰较宽; 随着电位负移, 其位置向低波数方向移动, 谱峰宽度没有变化. 为研究 SCN⁻ 的吸附行为, 对图中 SERS 谱峰作频率-电位变化曲线, 获得电化学 Stark 系数 (图 3b). 由图 3b 可知, 在实验电位区间中, C≡N 伸缩振动峰发生了红移, 其频率随电位变化的速率 dv/dE 约为 $17\text{ cm}^{-1}/\text{V}$. Cao^[19]研究了水体系中 SCN⁻ 在 Fe 电极上的吸附, 发现在较正区间 ($-0.4 \sim -0.7$ V, vs. SHE), dv/dE 为 $53\text{ cm}^{-1}/\text{V}$, SCN⁻ 以 S 端吸附在 Fe 表面; 在较负区间 ($-1.1 \sim -1.8$ V, vs. SHE) 时, dv/dE 为 $25\text{ cm}^{-1}/\text{V}$, N 端吸附于 Fe 表面; 在 $-0.8 \sim -1.0$ V 时, dv/dE 为 $72\text{ cm}^{-1}/\text{V}$, 两种吸附方式共同存在并发生转变. 与水体系相比, 在离子液体中, SCN⁻ 在 Fe 电极表面吸附构型较简单, 且 C≡N 伸缩振动频率随电位变化的速率相对较小. 其原因是离子液体阴阳离子与 SCN⁻ 共吸附, 使 SCN⁻ 在其吸附位所受到的电场影响减小. 此外, 离子液体体系的离子强度较高, 双电层结构和性质与传统的水体系有显著的不同, 导致 C≡N 三键频率随电位变化速率降低.

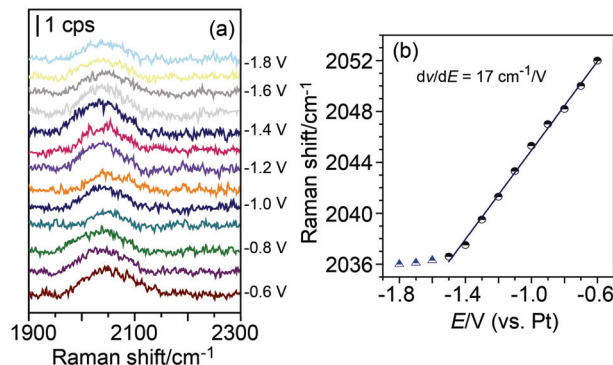


图 3 含 0.01 mol/L [BMIm]SCN 的 [BMIm]BF₄ 溶液中 SCN⁻ 在 Fe 电极上随电位变化的 SERS 光谱 (a) 和频率-电位关系图 (b)

Figure 3 Potential-dependent SERS spectra (a) and frequency-potential profile (b) of SCN⁻ adsorbed on roughened Fe electrode in [BMIm]BF₄ with 0.01 mol/L [BMIm]SCN

2.3 粗糙 Fe 电极增强因子的估算

为了评价在离子液体中 Fe 电极的表面增强拉曼效应, 实验还估算了 SERS 增强因子 (G). 利用 SCN⁻ 在 Fe 电极表面 2053 cm^{-1} 处的最强 SERS 峰来估算 Fe 电极的 SERS 增强因子. 增强因子的计算公式为^[20]:

$$G = \frac{50CN_A\sigma I_{\text{surf}}}{RI_{\text{bulk}}} \quad (1)$$

其中 C 为 SCN⁻ 的浓度, N_A 为阿伏伽德罗常数

($6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$), σ 为单个 SCN^- 分子所占的面积, R 是铁电极的表面粗糙因子, I_{surf} 和 I_{bulk} 分别是表面和溶液相分子某个振动的积分强度. 实验中采用测量铁电极双电层电容值的交流阻抗法来计算粗糙 Fe 电极的粗糙度, 分别测量出粗糙铁电极和光滑铁电极表面的单位面积双电层电容值 C_s 和 C , 然后根据粗糙度的计算公式 $R = C_s/C$ 得到 R 的值, 即 1.6; $I_{\text{surf}} = 44 \text{ cps}$, $I_{\text{bulk}} = 0.6 \text{ cps}$. 将上述数值代入方程 1 中, 可计算出在离子液体中 Fe 的增强因子(G)为 1.5×10^2 .

2.4 4-CNPy 在离子液体中 Fe 电极上的 SERS 研究

由于 SCN^- 通过 N 原子吸附在电极表面, $\text{C}\equiv\text{N}$ 三键离电极表面较近, 而离子液体中较大的离子强度可导致双电层被压缩至较小的范围, 因此选择具有离电极表面较远的三键分子, 即分子长度较大的分子, 考察三键频率对电极电位响应的速率, 从而获得离子液体中界面双电层的分布情况. 图 4a 是含 0.01 mol/L 4-CNPy 的 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 离子液体中, 4-CNPy 在粗糙 Fe 电极上随电位变化的 SERS 谱图. 图 4a 中 2240 cm^{-1} 处的谱峰指认为 4-CNPy 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动, 其频率随电位几乎不变, 强度先增强再减弱, 说明信号来自电极表面. 根据以往的研究, 当以 $\text{C}\equiv\text{N}$ 与电极直接作用而垂直吸附在电极表面时, 其频率表现出较大的电位响应^[7]. 而本实验中未观察到明显位移, 并且与 4-CNPy 的常规拉曼峰频率相差仅有几个波数. 而在水体系中, 4-CNPy 吸附在 Pt 电极表面负电位区间内, Stark 系数仍约为 $15 \text{ cm}^{-1}/\text{V}^{[21]}$; 与此对比, 离子液体中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 振动频率几乎不受表面电场的影响. 这说明 4-CNPy 并非以 $\text{C}\equiv\text{N}$ 上的 N 原子与电极连接或者平躺吸附, 可认为是通过吡啶环上的 N 原子垂直吸附在 Fe 电极表面, 这样的构型导致 $\text{C}\equiv\text{N}$ 三键离电极表面的距离较 SCN^- 更远, 因此表面电场对 $\text{C}\equiv\text{N}$ 振动频率的影响并不明显. 通过 Gau-

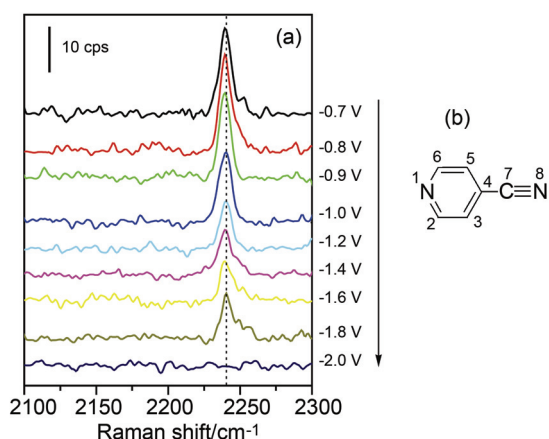


图 4 (a) $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中 4-CNPy 在 Fe 电极上随电位变化的 SERS 光谱; (b) 4-CNPy 的结构图

Figure 4 (a) Potential-dependent SERS spectra of 4-CNPy adsorbed on roughened Fe electrode in $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ with 0.01 mol/L 4-CNPy; (b) structure of 4-CNPy

ssian 软件在 hf/3-21 计算水平下得到, SCN^- 和 4-CNPy 分子长度分别为 2.86 和 5.326 Å. Baldlli 等^[6]研究发现离子液体/金属界面的双电层厚度在 5 Å 左右. 因此 $\text{C}\equiv\text{N}$ 振动频率不发生变化的原因主要由于 4-CNPy 垂直吸附在电极表面时, CN 基团远离电极表面, 其距离超过了双电层的厚度, 而表面电场完全分布在距离电极表面极近范围内, 由此也说明了在离子液体体系中几乎不存在分散层. 其次, 吡啶环对电子的缓冲作用大大削弱了电子的传递及反馈, 亦能导致 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动频率受表面电场变化的影响变小.

3 结论

利用 SHINERS 及 SERS 技术, 电化学现场研究了 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 本身、 $[\text{BMIm}]\text{SCN}$ 、4-CNPy 等在粗糙 Fe 电极表面的吸附行为. 在 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中零电荷电位约为 -1.3 V, 在零电荷电位以正区间内, BMIm^+ 阳离子垂直吸附于 Fe 电极表面, 负于零电荷电位时, BMIm^+ 阳离子开始倾斜吸附, 直至平躺在电极表面. SCN^- 、4-CNPy 在较宽的电位范围内吸附在 Fe 电极表面, SCN^- 以 N 端吸附为主, 4-CNPy 以吡啶环上的 N 垂直吸附, 前者 $\text{C}\equiv\text{N}$ 频率受表面电位的影响较明显, 而后者几乎不变, 说明了离子液体/Fe 中界面电场分布在距离电极表面极小范围内, 几乎不存在分散层. 初步研究证实, 选用合适的探针分子, 高表面灵敏度的 SERS 光谱技术可发展成为离子液体/金属界面双电层的研究技术之一.

4 实验部分

4.1 试剂与仪器

N-甲基咪唑(购自江苏美化化工有限公司, 使用前蒸馏提纯), 3-氨丙基-三甲氧基硅烷(APTMS)购自 Alfa Aesar 公司, 硅酸钠(Na_2SiO_3)购自 Sigma-Aldrich 公司, 溴代正丁烷($\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$)、氟硼酸钠(NaBF_4)、乙酸乙酯($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)、二氯甲烷(CH_2Cl_2)、氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等均为分析纯, 实验用水为 Milli-Q 超纯水($>18.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).

电化学实验在 CHI 631b 型电化学工作站上进行; 拉曼光谱实验由 LabRam HR800 型共焦显微拉曼仪(法国 Jobin Yvon 公司)测定, 激光波长为 632.8 nm, 到达样品表面功率为 5 mW.

4.2 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 的合成

N-甲基咪唑和溴代正丁烷以 1 : 1.05 的物质的量比, 在 N_2 的氛围中加热搅拌 1 d, 用乙酸乙酯洗涤产物三次后减压蒸馏除去有机物和水, 得到黏稠透明状 $[\text{BMIm}]\text{Br}^{[22]}$. 再以水为溶剂, 制备的 $[\text{BMIm}]\text{Br}$ 和 NaBF_4 以 1 : 1.1 的物质的量比在室温中搅拌 24 h, 冰水浴中用二氯甲烷萃取溶液, 多次超纯水洗涤至水相中无 Br^- 为止, 最后 80 °C 减压蒸馏除去二氯甲烷, 得到黏稠透明状

[BMIm]BF₄ 离子液体. 采用相似的方法制备得到 [BMIm]SCN.

4.3 Au@SiO₂ 粒子的制备

参照文献^[23], 制备作为内核的 Au 纳米粒子. 利用 90 °C 水浴水解 Na₂SiO₃ 的方法, 在 Au 核表面包裹了 SiO₂ 层^[12], 将制得的 Au@SiO₂ 纳米粒子离心清洗数次后待用.

4.4 Fe 电极的粗糙及 Fe-Au@SiO₂ 修饰电极的制备

在 H₂SO₄ 溶液中, 先控制初始电位为 -0.7 V, 再阶跃至 -0.35 V, 在此电位下保持 20 s, 接着慢慢回到 -0.7 V, 并保持一段时间, 充分还原后得到具有 SERS 活性的 Fe 电极^[24]. 将制得的 Au@SiO₂ 粒子滴在 Fe 电极上, 真空抽干, 即制得 Fe-Au@SiO₂ 修饰电极.

4.5 现场 SERS 实验

所用光谱电解池为单室三电极的聚四氟乙烯电解池, 用配有石英窗片的聚四氟盖密封, 其中 Pt 环为对电极, Pt 丝为准参比电极, 进行光谱电化学测定. 现场检测时, 控制施加电位从较正的电位向负电位调节直至信号消失, 记录不同电位下的光谱. 其中, SCN⁻ 和 4-CNPy 在粗糙 Fe 电极上的 SERS 实验的积分时间为 60 s; 粗糙 Fe 电极在 [BMIm]BF₄ 中的 SERS 实验的时间是 10 s; Fe-Au@SiO₂ 修饰电极在 [BMIm]BF₄ 中的 SERS 实验的时间是 1 s.

References

- [1] Dupont, J.; Souza, R.; Suarez, A. Z. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
[2] Armand, M.; Tarascon, J. M. *Nature* **2008**, *451*, 652.
[3] Lazzari, M.; Mastragostino, M.; Soavi, F. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 1567.
[4] Wei, D.; Ivaska, A. *Anal. Chim. Acta* **2008**, *607*, 126.
[5] Su, Y. Z.; Fu, Y. C.; Yan, J. W.; Chen, Z. B.; Mao, B. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *121*, 5250.
[6] Baldelli, S. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 421.
[7] Tian, Z. Q.; Ren, B.; Li, J. F.; Yang, Z. L. *Chem. Commun.* **2007**, 3514.
[8] Li, C. Y.; Lai, K. Q.; Zhang, Y. Y.; Pei, L.; Huang, Y. Q. *Acta Chim. Sinica* **2013**, *71*, 221. (李春颖, 赖克强, 张源园, 裴鹭, 黄轶群, 化学学报, **2013**, *71*, 221.)
[9] Santos, V. O.; Alves, M. B.; Carvalho, M. S.; Suarez, A. Z.; Rubim, Joel, C. J. *Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20379.
[10] Rubim, J. C.; Trindade, F. A.; Gelesky, M. A.; Aroca, R. F.; Dupont, J. J. *Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 19670.
[11] Yuan, Y. X.; Niu, T. C.; Xu, M. M.; Yao, J. L.; Gu, R. A. *J. Raman Spectrosc.* **2010**, *41*, 516.
[12] Li, J. F.; Huang, Y. F.; Ding, Y.; Yang, Z. L.; Li, S. B.; Zhou, X. S.; Fan, F. R.; Zhang, W.; Zhou, Z. Y.; Wu, D. Y.; Ren, B.; Wang, Z. L.; Tian, Z. Q. *Nature* **2010**, *464*, 392.
[13] Liu, K.; Xu, M. M.; Guo, Q. H.; Yao, J. L.; Gu, R. A. *Chem. J. Chin. Univ.* **2012**, *33*, 2516. (刘可, 徐敏敏, 郭清华, 姚建林, 顾仁敖, 高等学校化学学报, **2012**, *33*, 2516.)
[14] Zhang, Z. J.; Liu, R.; Xu, D. M.; Liu, J. F. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1686. (张宗绵, 刘睿, 徐敦明, 刘景富, 化学学报, **2012**, *70*, 1686.)
[15] Xiao, L.; Johnson, K. E. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, E307.
[16] Kornyshev, A. A. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 5545.
[17] Hattal, A.; Sasaki, Y.; Suutaka, W. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *215*, 93.
[18] Bailey, R. A.; Kozak, S. L.; Michelsen, T. W.; Mills, W. N. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *6*, 407.
[19] Cao, P.; Yao, J. L.; Ren, B.; Gu, R. A.; Tian, Z. Q. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7283.
[20] Cai, W. B.; Ren, B.; Li, X. Q.; She, C. X.; Liu, F. M.; Cai, X. W.; Tian, Z. Q. *Surf. Sci.* **1998**, *406*, 9.
[21] Xu, M. M.; Yan, L. J.; Yang, F. Z.; Yuan, Y. X.; Yao, J. L.; Han, S. Y.; Wang, M.; Gu, R. A. *J. Electroanal. Chem.* **2011**, *662*, 426.
[22] Yi, F. P.; Li, J. Z.; Chen, B. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 239. (易封萍, 李积宗, 陈斌, 化学学报, **2008**, *66*, 239.)
[23] Frens, G. *Nature Phys. Sci.* **1973**, *241*, 20.
[24] Gu, R. A.; Cao, P. G.; Yao, J. L.; Ren, B.; Xie, Y.; Mao, B. W. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *505*, 95.

(Lu, Y.)