中国科学: 化学 2017 年 第 47 卷 第 9 期: 1085 ~ 1101
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

扫描电化学显微镜在光电化学研究中的应用

辛淑莉[1], 孙瑶[1], 袁丁[2], 李菲[1,3*], 詹东平[2]

1. 西安交通大学理学院化学系, 西安 710049
2. 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005
3. 西安交通大学仿生工程与生物力学中心(BEBC), 西安 710049
*通讯作者, E-mail: feili@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2017-01-11; 接受日期: 2017-04-10; 网络版发表日期: 2017-07-11
厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放课题(编号: 2014010)、陕西省国际科技合作与交流计划项目(编号: 2016KW-064)、中国博士后科学基金(编号: 2016M592773)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

摘要 深入研究各种光电化学反应过程的机理和反应动力学性质等对提升光电转换效率、发展绿色高效光伏能源器件具有重要意义. 扫描电化学显微镜(SECM)是一种具有高时空分辨率的电化学扫描探针显微镜技术, 不仅可以研究光电催化反应的机理和动力学性质, 还可以通过光电流反馈模式进行组合成像, 实现光电催化剂的性能评估和优选, 近年来逐渐成为光电化学研究领域微区观测和反应动力学研究的重要技术手段. 本综述系统介绍了SECM在光电化学研究中的应用, 首先介绍用于光电化学研究的SECM的实验装置、工作原理和工作模式, 然后对SECM在光合作用、光诱导电荷转移、电致化学发光、光解水、太阳能电池等光电化学研究领域的应用进行了详细介绍, 最后展望了SECM在光电化学研究领域中的应用发展方向.

关键词 扫描电化学显微镜, 光合作用, 光诱导电子转移, 电致化学发光, 光催化, 太阳能电池

1 引言

光电化学反应是在光的照射下金属或半导体电极材料及附近溶液中的反应物吸收光, 从而积累能量或促进电极反应发生的过程, 是光能与电能或化学能相互转化的一类非常重要的化学反应[1~3]. 很多重要的能量转化过程都涉及光电化学反应(如光合作用). 在现今传统化石燃料能源日益枯竭并造成严重环境污染问题的背景下, 作为大自然用之不竭的能量来源的太阳能的转换和存储成为解决全球能源短缺的重要选项, 以太阳能为代表的新能源开发成为各国科学家的研究焦点[3,4]. 因此, 深入研究各种光电化学反应的发生过程、反应机理和动力学性质等对提升光电转换效率、发展新型绿色能源具有重要意义.

传统用于研究光电化学反应的方法主要包括光谱学和电化学方法两大类. 光谱学方法主要包括瞬态吸收光谱仪[5,6]、紫外-可见分光光度计[7,8]和荧光光度计等[8]. 其中, 瞬态吸收光谱仪主要用于测量物质的激发态的生成和失活的过渡态过程[5,6], 紫外-可见分光光度计和荧光光度计主要通过测量具有紫外或荧光活性物质对光的吸收或发射光谱, 对其光学特性进行定性或定量分析[7,8]; 电化学方法主要借助各种电化学测量技术, 记录各种光电化学反应的光电流、开路电位和光电流-电位曲线等信息[9]. 但以上这些传统方法只

引用格式: 辛淑莉, 孙瑶, 袁丁, 李菲, 詹东平. 扫描电化学显微镜在光电化学研究中的应用. 中国科学: 化学, 2017, 47: 1085–1101
Xin S, Sun Y, Yuan D, Li F, Zhan D. Applications of scanning electrochemical microscopy in photoelectrochemistry. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 1085–1101, doi: 10.1360/N032017-00013

© 2017 《中国科学》杂志社 www.scichina.com

能得到宏观尺度下光电化学体系中物质的光化学或电化学单方面的信息, 并且光电材料的很多性能与其微观结构有关, 平均的宏观光电信息并不能完全反映材料的微观结构和成分对其光电性质的影响和作用机理, 并且有关光电材料的光电化学反应的机理和动力学研究也较少. 另外, 光电性能的获取常需要多个单次实验联合分析得到, 但多次测试存在实验条件无法完全一致的问题. 1989年, 美国德克萨斯-奥斯汀分校的Bard研究组[10]提出的扫描电化学显微镜(scanning electrochemical microscopy, SECM)是一种使用微米或纳米电极为探针, 通过记录电极周围电解质溶液中物质表面的氧化或还原反应电流或其他电化学参数得到待测物质表面的微区形貌和化学信息的扫描探针显微镜技术, 具有可在水或有机溶液中原位检测待测物质的光电化学反应、微/纳米尺度的扫描空间分辨率以及借助理论模型模拟得到界面光电反应动力学数据的特点, 因此非常适合研究光电化学反应过程[11]. 如图1所示, 从最初观察植物细胞的光合作用[12]、研究电致发光反应过程[13]、光诱导电荷转移反应[8], 到近些年对太阳能电池材料的筛选[7,14,15], SECM已被广泛用于各种光电化学体系的研究中.

综上所述, 深入研究各种光电化学反应过程的机理和反应动力学性质等对提升光电转换效率、发展绿色高效光伏能源器件具有重要意义. 具有观测微区光电化学反应和研究反应动力学特长的SECM被广泛应用于各种光电化学反应研究中. 本文系统介绍SECM在各种光电化学反应研究中的应用. 第一部分, 介绍光电化学研究中SECM的仪器组成和工作模式; 第二部分, 根据光电化学反应的分类, 着重介绍SECM在光合作用、光诱导电子转移反应、电致化学发光反应、光解水和太阳能电池(染料敏化太阳能电池和钙钛矿电池)中的应用; 最后, 对未来SECM在光电化学研究中的应用和发展趋势进行展望.

2 SECM的仪器组成和工作模式

2.1 SECM的仪器组成和工作原理

SECM的实验装置主要由电化学部分(包括探针、各种电极、电解池、待测样品和双恒电位仪)、压电驱动器和计算机3部分组成[16]. 在光电化学体系研究中, 在原有SECM系统上组装光源(如氙灯)和光学通路

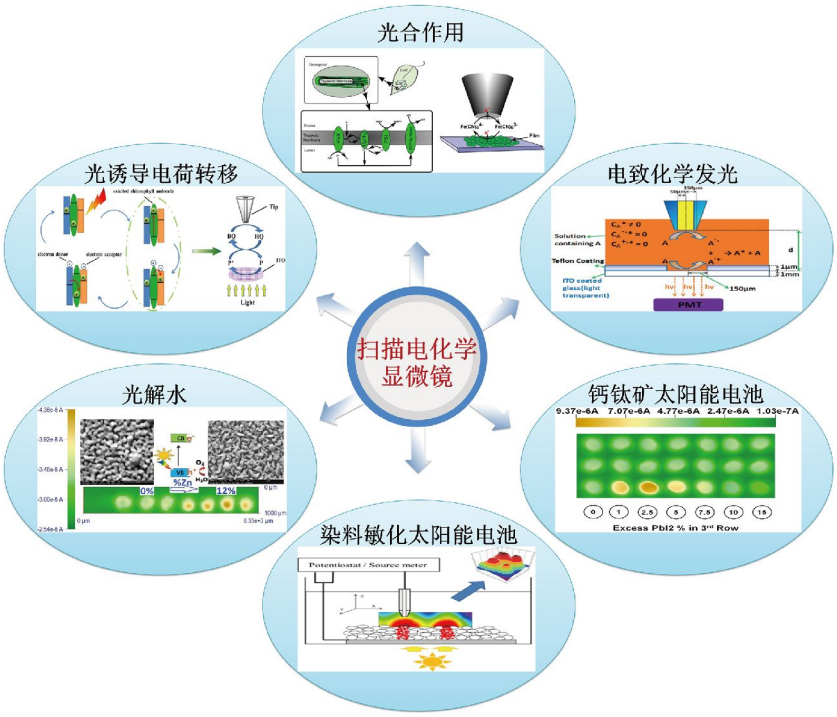


图 1 SECM在光电化学研究领域的应用示例(光合作用[12]、光诱导电荷转移[8]、电致化学发光[13]、光解水[7]、染料敏化太阳能电池[14]、钙钛矿太阳能电池[15]) (网络版彩图)

系统(包括透镜、遮光板、滤光片、转角镜)等光电组件. 其中, 电解池固定在光学平台上, 在电解池底部或基底电极表面固定待测的光电材料样品, 光源和光学通路位于电解池上方或下方, 超微电极(ultramicroelectrode, UME)作为SECM探针被固定在爬行器(inchworm)上, 压电控制仪精确控制探针在X、Y、Z 3个方向的运动以及探针和基底之间的位置和距离, 双恒电位仪控制探针和基底电极的施加电位, 最后由计算机对整个系统进行控制并收集和分析数据[17].

在光电化学研究中, SECM常采用三电极或四电极体系. 如图2(A)所示, 以超微电极为探针和第一工作电极, 以待测的光电材料为基底材料或将其滴涂在基底电极上作为第二工作电极, 饱和甘汞电极或银/氯化银电极为参比电极, 铂电极为对电极, 所有电极浸在含有氧化还原电对的电解质溶液中. 实验时, 光源发射一定强度和波长的光, 沿光学通路照射到负载有光电材料的基底电极上, 光电材料被光激发并与电解质溶液中的氧化或还原电对进行电子交换生成产物. 通过对基底电极附近的SECM探针施加光电反应产物的氧化或还原电位, 得到产物的法拉第电流, 由此推算出产物的含量等信息, 并通过对光电流数据模拟进一步得到光电材料发生的光电化学反应的动力学参数等信息.

2.2　SECM的探针种类

SECM探针的尺寸直接决定SECM的扫描分辨率和所能探测到的最快反应速率. 探针越小, 扫描分辨率越高, 可测的反应速率越快. 光电化学研究中, 直径在1~100 μm不同种类和形貌的超微电极为常用的SECM探针, 其中以圆盘形微米电极为代表(图2B(a)). 常用的探针材料包括铂[18]、金[19]、碳纤维等[7]. 另外, 与光纤结合的环-盘微电极(图2B(b))[7]和双管圆盘微电极(图2B(c))[20]也被用做SECM探针于光电化学研究中.

2.3　SECM的工作模式

SECM有多种工作模式, 实验中根据检测体系的不同选用不同的工作模式. 下面主要介绍光电化学研究中SECM常用的3种工作模式: 正负反馈模式、产生-收集模式和表面诊断模式[10,19,21~24].

2.3.1　正负反馈模式

正负反馈模式(feedback mode)是SECM最常用的

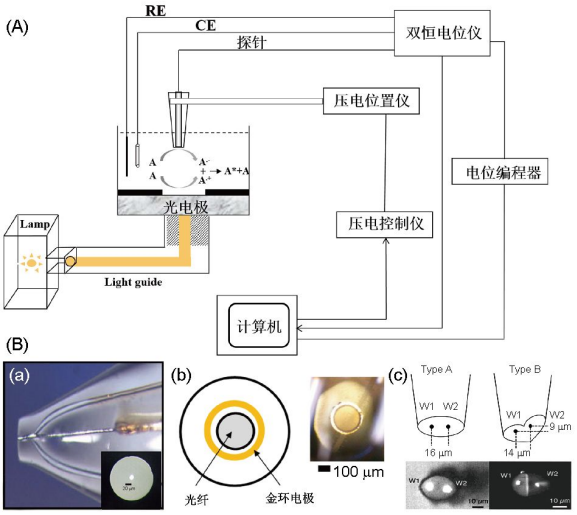


图 2　(A) SECM用于光电化学研究的系统装置示意图; (B) 常用探针的种类. (a) 直径25 μm的Pt微圆盘电极的侧视和正视显微镜照片[18]; (b) 光纤环-盘电极的组成结构示意图和正视显微镜照片[7]; (c) 两种双管圆盘微电极的侧视和正视显微镜照片[20] (网络版彩图)

工作模式[10]. 如图3所示, 当探针与待测样品的基底同时浸入含有电活性物质(如还原性物质R)的溶液中时, 探针上施加一定电位, 溶液中物质R在探针表面发生如下的氧化还原反应:

$$\mathrm{R}-ne^{-}\rightarrow \mathrm{O} \tag{1}$$

探针上记录得到R的氧化电流(即探针电流i_{T}). 当探针远离基底时(图3(a)), 探针上R的氧化电流为稳态扩散电流$i_{\mathrm{T},\infty}$:

$$i_{\mathrm{T},\infty}=4nFDCa \tag{2}$$

其中, n为电极反应的转移电子数, F为法拉第常数, C为溶液中物质R的本体浓度, D为溶液中物质R的扩散系数, a为探针电极的半径, ¥表示当探针与基底的距离较远时. 当探针逐渐靠近基底时, 探针电流i_{T}随基底性质的不同及探针-基底间距离的变化而改变. 若为导体基底(图3(b)), 探针靠近基底时, 反应(1)产生的氧化产物O在基底上发生氧化反应(3)重新生成物质R:

$$\mathrm{O}+ne^{-}\rightarrow \mathrm{R} \tag{3}$$

物质R扩散至探针表面重新进行反应(1)生成O, 使探针电流增大. 随着探针向基底的逐渐靠近, 探针电流随探针与基底距离的减小而增大(即$i_{\mathrm{T}}>i_{\mathrm{T},\infty}$), 该

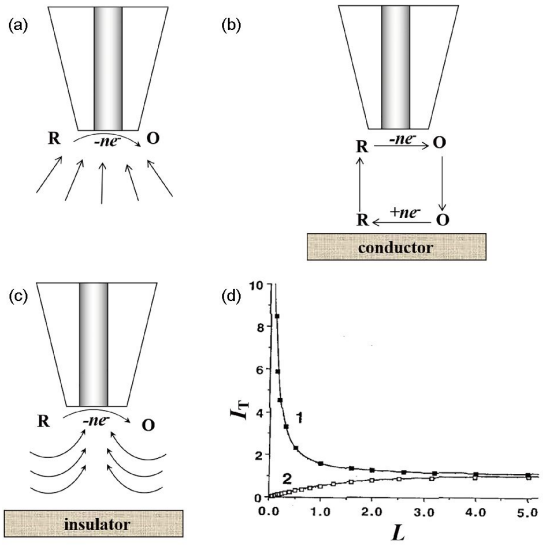


图 3 SECM的正负反馈模式示意图. (a) 探针远离基底时; (b) 探针靠近导体基底时; (c) 探针接近绝缘体基底时; (d) 正负反馈曲线[10,17] (网络版彩图)

过程称为“正反馈”; 反之, 若为绝缘基底, 探针电极上产生的物质O不能在基底材料表面发生反应(3), 随着探针向基底的靠近, 绝缘基底阻碍了本体溶液中物质R向探针电极表面的扩散, 使探针电流随探针-基底距离的减小而减小(即$i_T < i_{T,\infty}$), 该过程称为“负反馈”(图3(c)). 探针上电流变化的程度由氧化物质O在基底上被还原的速度决定, 记录探针电极电流(i_T)随探针-基底间距离(d)变化的曲线称为渐进曲线(approach curve) (图3(d)). 将记录得到的渐进曲线与相应的理论数学模型的反馈曲线拟合, 可得到基底材料表面的反应动力学的定量信息如反应速率常数[23,25]. 正负反馈模式是SECM进行反应动力学研究的常用工作模式, 而具备反应动力学研究能力是SECM区别于其他两种扫描探针显微镜技术(原子力显微镜(AFM)和扫描隧道显微镜(STM))的重要标志.

2.3.2 产生-收集模式

SECM的产生-收集(generation-collection mode, GC)模式是一个工作电极上产生的电活性物质被另一个工作电极检测(收集)的工作模式[21~23]. 根据用于产生和收集的电极不同, 该模式可分为探针产生-基底收集(tip generation-substrate collection, TG-SC)[21]和基底产生-探针收集(substrate generation-tip collection, SG-TC)两种模式[22,23].

TG-SC模式中, 探针电极上施加特定电位使溶液中的电活性物质发生氧化或还原反应. 如图4(a)所示, 将O还原成R, R扩散至基底电极表面时被施加有氧化电位的基底电极重新氧化为物质O, 即探针电极产生的物质R被基底电极收集. 产生-收集模式的收集效率是决定其应用的重要指标. 由于TG-SC的收集效率i_S/i_T (i_s表示基底电流, i_T表示探针电流)只有在探针尺寸远小于基底尺寸时才接近100%, 所以该模式的应用范围有限, 主要用于研究溶液中的均相反应[21]. 在图4(b)所示的SG-TC模式中, 基底电极将溶液中的电活性物质R氧化为O, O扩散到探针附近, 探针电极施加O的还原电位将其重新还原为R, 完成对O的检测收集. 应用SG-TC模式时, 注意探针的运动范围不得超出基底产物的扩散层, 否则收集效率i_T/i_S较低. 另外, 由于常规伏安式(或安培式)探针会对扩散层的物质浓度造成影响, 因此, SG-TC实验中一般采用电位式离子选择性微电极为SECM探针[26,27]. 例如, 使用氯选择性微电极作SECM探针检测导电高分子的氯离子流量[26]和金属腐蚀时的氯离子浓度分布[27]. 不同于反馈模式和TG-SC模式的整个氧化还原反应只局限在探针和基底之间的薄层溶液间, SG-TC模式是在基底产生的较厚的扩散层内进行测定, 不仅可用于研究电活性物质, 也可研究非电活性物质, 如电致化学发光[22]和染料敏化太阳能电池催化剂等[23].

2.3.3 表面诊断模式

表面诊断模式(surface-interrogation mode)是通过溶液中氧化还原物质与基底吸附物质反应时的瞬态反馈来定量检测基底电极表面吸附物质的工作模式[19,24]. 如图5(a)所示, 对基底电极施加一定电压后, 基底上发生氧化反应产生吸附物质A, 此时探针保持开路, 溶液中的氧化态中间物质O稳定存在, 并不参与其他任何反应. 然后, 基底电极保持开路, 给探针施加电压, 氧化态中间物质O还原为还原态R, 还原态物质R在探针和基底之间扩散(图5(b)). 当R与吸附物质A接触时发生化学反应, 重新生成氧化态物质O, A被消耗变为最终产物P. 理论上, 氧化态物质O只可能通过基底上的物质A反应得到, 并且体系呈现正反馈. 但由于A是持续消耗的(图5(c)), 并且O在收集电极上的反应速率受探针和基底之间的扩散控制, 因此该体系也会出现负

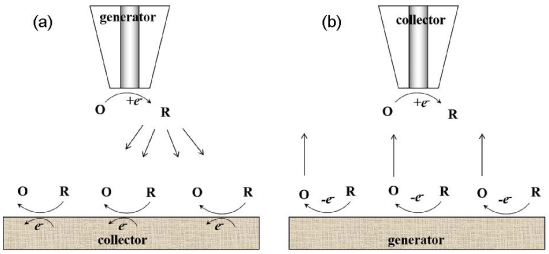


图 4　SECM的产生-收集模式示意图. (a) 探针产生-基底收集模式; (b) 探针收集-基底产生模式(网络版彩图)

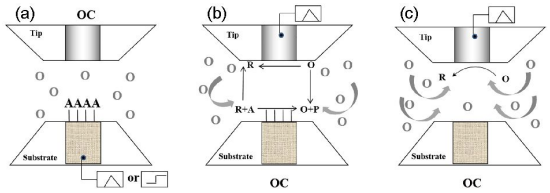


图 5　SECM的表面诊断工作模式示意图. (a) 基底施加电压, 探针处于开路, 活性物质A吸附在基底上; (b) 基底处于开路, 探针与基底表面的活性物质反应产生正反馈; (c) 基底上的活性物质A逐渐消耗产生负反馈[24] (网络版彩图)

反馈模式, 所以实验体系中需要基底与探针的直径大小一致. 表面诊断模式常被用于研究光电化学反应中吸附在电极表面的物质. 例如, 定量检测W/Mo-$BiVO_4$在催化光解水过程中产生的羟基自由基等[19].

3　SECM在光电化学体系中的应用研究

3.1　光合作用

绿色植物的光合作用是直接利用太阳光的典型例子. 由于植物细胞的能量产生源自以生物氧化还原反应为基础的呼吸作用和光合作用, 定量监测流入与流出单个活细胞的氧化还原物质对阐释生物功能具有重要意义. 但之前大部分关于光合作用的研究主要对象是叶绿体和类囊体膜的平均产氧数据[28], 存在瞬时测量分辨率较低、易遗漏光合作用细节过程信息等问题. 另外, 从微观角度研究叶绿体和类囊体膜的显微镜技术(如光学显微镜[29]、电子显微镜[30]、AFM[31]和STM[32]等)主要集中于结构研究, 不涉及化学物质的离子流. 虽然之后的荧光显微镜研究为从单个细胞获得化学电流提供了可能性[33], 但研究中需要加入荧光基团, 是一种间接的表征手段. 与以上技术相比, SECM不仅可以提供微米/亚微米尺度的样品表面的形貌信息, 还可同时得到样品表面电活性物质的浓度信息, 为原位观察植物细胞的光合作用过程并捕捉离子流提供了可能.

例如, 成对分布在植物叶孔周围的新月形保卫细胞会随光合作用强度的变化在形状和体积上产生不同的反应(如使气孔扩大、缩小或关闭)[34], 因此活细胞内保卫细胞的形貌、体积变化和气孔周围的氧气浓度直接反映光合作用进行的内在机理和反应强度. 1997年, Bard课题组[35]应用SECM研究了紫鸭拓草里的单个活体防卫细胞的形貌和光合作用中电子的转移情况, 开辟了SECM研究光电化学反应的先河. 如图6(A)所示, 他们使用Pt微电极作为SECM探针, 在微米尺度上扫描得到了叶片在暗态时气孔的表面形貌, 同时测量了叶片上白色和绿色部分的光合作用电子转移过程中单个气孔内产生的氧气浓度, 为同时扫描得到活细胞内微弱气流/离子流和形貌提供了新的SECM表征手段. 1999年, Matsue等[20]使用双管圆盘微电极作为SECM探针, 将双管电极靠近单个海藻原生质体, 检测溶液中$Fe(CN)_4^{2-}$的氧化还原反应及氧气的还原电流, 同时得到了单个海藻原生质体的形貌, 并测得光合作用中的氧气生成量(图6(B)).

除了绿色植物, 以紫色细菌为代表的光合细菌以循环性的电子传递系统为基础, 也可进行光合作用. 2002年, Mirkin等[36]应用SECM研究了紫色细菌在疏水和亲水反应的中间物发生光合作用时的跨膜电子转移路径. 如图6(C)所示, 他们通过测定电子转移动力学常数和溶液中的中间物浓度得到了细胞膜内外渗透作用的相关信息, 证实疏水性物质可同时透过外部的细胞膜和细胞质膜, 而亲水性物质只能透过外部的细胞膜. 该发现为探究光合类细菌光合作用的本质提供了线索. 另外, 研究发现, Cd^{2+}会导致植物叶片卷曲并阻碍根茎生长, 但关于Cd^{2+}具体如何影响叶片光合作用以及是否改变气孔等内在因素仍无定论. 2008年, Ding等[37]使用SECM研究了芥菜叶片表面表皮细胞在加入Cd^{2+}情况下的表面氧气浓度分布情况(图6(D)). 他们将探针靠近芥菜叶片表面表皮细胞敞开的气孔, 基于气孔氧气释放产生较高的探针电流, 利用负反馈模式得到了一系列渐近曲线, 并应用COMSOL软件建立的模型分析了单个气孔释放的氧气量, 得到了叶片表面的氧气浓度分布图, 发现 Cd^{2+} 的加入导致气孔结构

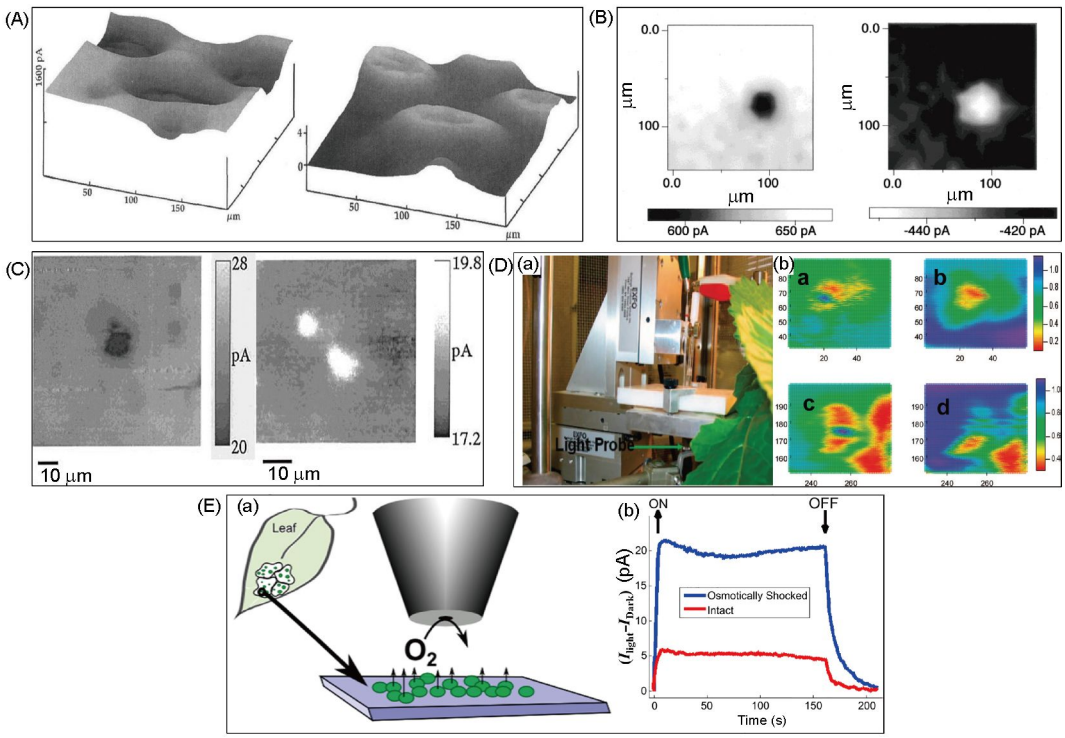


图 6 应用SECM研究光合作用的示例. (A) 光照时绿色植物叶片(面积200 μm×200 μm)气孔的SECM扫描图[35]; (B) 双管电极研究单个活体原生质体的SECM扫描图[20]; (C) 紫色细菌在含苯醌和$Ru(NH_3)_6Cl_3$的PBS溶液里的SECM扫描图[36]; (D) (a) 研究植物叶片的SECM装置实物图; (b) 植物叶片在(i和ii) 0.01 mM Cd^{2+}与0.001 M KCl溶液(iii和iv)中不同时间的SECM扫描图[37]; (E) (a) 应用SECM研究植物叶片中提取叶绿体的光合作用过程示意图; (b) SECM在含有铁氰化物溶液中扫描类囊体膜的光生电流结果[12] (网络版彩图)

变大而气孔密度减小, 并通过探针记录得到的电流-时间曲线得到了单个气孔产氧量的周期规律, 为进一步研究光合作用的产氧量与气孔开合周期的内在关系提供了直接证据.

之后, 鉴于之前光合作用研究都集中于完整的叶片范围, 未分离特定的有效结构和进行单独分析、对氧气产生量随时间的变化是否源于电子受体有限的利用率的问题存在疑问以及对叶绿体光合作用的机制和产氧速率等问题有待更深研究的情况下, 2013年, Unwin等[12]将叶片中剥离出单层的叶绿体膜和类囊体膜固定在SECM基底上, 定量检测了分离的薄膜氧化还原活性物质的局部通量变化(图6(E)). 通过比较薄膜在持续光照下氧气产生量随时间的变化以及与质体醌和电子受体的关系, 发现产氧量与质体醌的极限尺寸和再生密切相关, 并通过将实验数据与有限元模型结合, 通过检测质体醌的消耗率常数和再生速率常数模拟得到了叶绿体和类囊体膜氧气生成的动力学数据. 以上研究表明, SECM移动扫描成像和高时空分辨率使其不但可以获得植物光合作用的形貌信息, 还能分析内在反应机理, 特别在理论模拟的帮助下可获得相关变量的速率常数.

3.2 光诱导电子转移反应

光诱导电子转移(photoinduced electron transfer, PET)是电子受光激发后从电子给体转移到电子受体, 形成给体自由基阳离子和受体自由基阴离子, 并往往伴随电子重新回到体系最初状态的后电子转移过程. PET普遍存在于光合作用和各类太阳能电池及光解水催化体系反应过程中, 是一类非常重要的光电转换反应. 研究光诱导电荷转移过程的传统光谱方法(如激光瞬态吸收光谱和荧光光谱法)只能得到定性的反应信息且灵敏度较低, 通过SECM可得到电荷转移速率等动力学信息[38]. 2001年, Bard等[39]将SECM用于研究半导体/电解液表面的光电转移反应中. 他们将多晶

CdS薄膜置于以甲基紫菁为氧化还原中间体和三乙醇胺为牺牲剂的SECM体系中, 发现暗态时负载于导电玻璃上的CdS薄膜的渐进曲线呈现类似绝缘基底的负反馈行为. 光照时, 由于甲基紫菁发生光生电荷转移而呈现正反馈, 并通过SECM实验得到了与光强度、中间产物浓度和光照强度相关的准一级反应速率常数和入射光的量子效率(图7(A)). 该研究为进一步定量测定光生电子的稳态浓度及双分子反应速率常数提供了思路. 另外, 作为叶绿素重要组成物质的卟啉及其衍生物发生的光诱导电子转移过程是参与光合作用的关键部分. 2011年, Lu等[38]应用SECM研究了功能化的卟啉在氧化铟锌导电玻璃(ITO)/电解液界面上的光诱导电子转移反应动力学. 该研究组以铁氰化钾为氧化还原中间体, 通过SECM反馈曲线与理论模型的模拟获得了卟啉在不同波长和光强下固/液界面上的电子转移反应速率常数, 得到了光照时双分子电子转移机制中氧化卟啉的基本特征. 之后, 他们使用同样的SECM体系, 以锌卟啉(ZnTPP)和苯醌为电子供体和电子受体模拟了光电转移反应过程, 通过SECM反馈曲线模拟得到了不同实验条件(如光强、波长、苯醌浓度)下的光诱导电子转移速率常数, 证实了双分子电荷转移机理, 同时发现当波长为546 nm时锌卟啉衍生物被激发失去一个电子变成氧化态($ZnTPP^{\bullet+}$)(图7(B))[8].

光电化学系统的电荷转移主要发生于电极/溶液的固/液界面上. 除光电催化剂的设计和光电极界面构筑外, 光生电荷界面转移反应之间的协同效应也可大幅提升光电转换效率. 2015年, Zhan等[40]应用SECM研究了以Fe^{3+}和Br^-为光生电荷受体, 通过协同作用在修饰有TiO_2纳米颗粒的光电极表面促进光生电荷转移的过程. 如图7(C)所示, 在TiO_2/溶液的界面反应中, 光生电荷界面转移的产物 Fe^{2+} 和 Br_2 发生均相反应又重

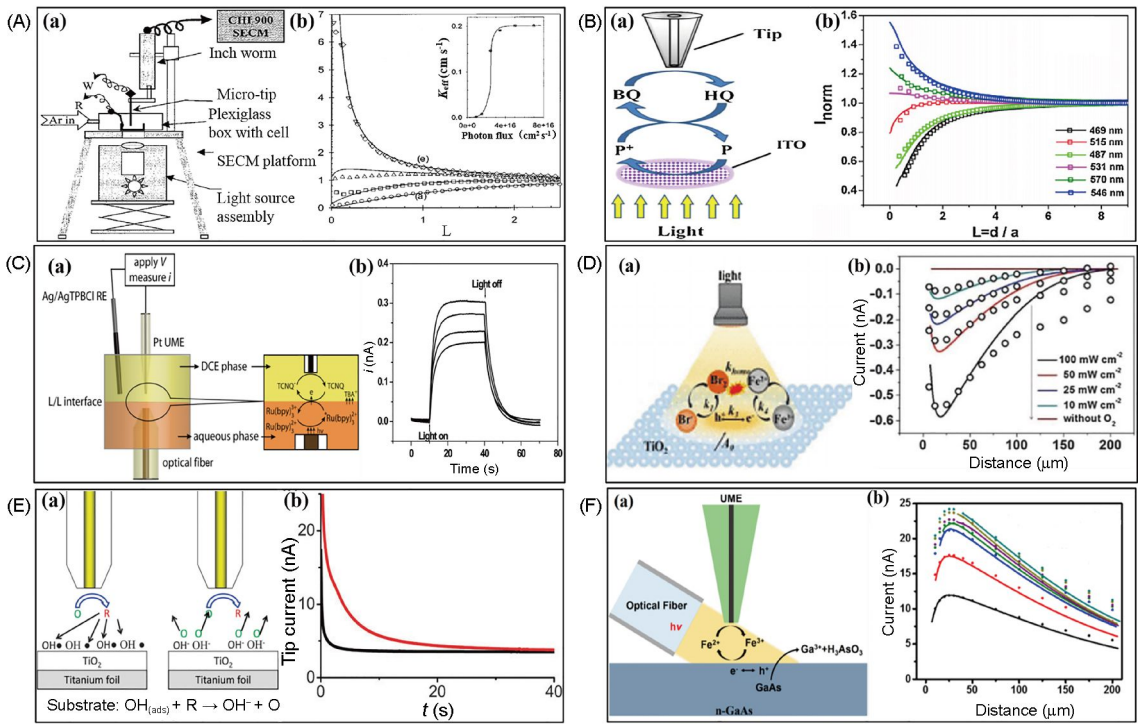


图 7　应用SECM研究光诱导电子转移反应的示例. (A) (a) SECM的实验体系示意图; (b) CdS膜在不同光照强度下的渐进曲线[39]; (B) (a) SECM研究负载于ITO基底上的卟啉在含苯醌溶液中光电转移反应机理的示意图; (b) 修饰了ZnTPP的ITO电极在不同波长下的渐进曲线[8]; (C) (a) 应用SECM研究$TiO_2/Fe^{3+}/Br^-$光电体系协同作用的实验体系示意图; (b) 不同Fe^{3+}浓度溶液中的渐进曲线[40]; (D) (a) SECM研究液/液界面上$Ru(bipy)_3^{2+}$和TCNQ的光诱导电子转移反应的实验体系示意图; (b) $TCNQ^{\bullet-}$的瞬态光电流响应SECM结果图[11]; (E) (a) SECM表面诊断模式用于研究TiO_2表面吸附的$\bullet OH_{(ads)}$的实验体系示意图; (b) 得到的探针电流[42]; (F) (a) SECM研究n型GaAs在$Fe_2(SO_4)_3/H_2SO_4$溶液中的光刻蚀示意图; (b) 不同光照强度下10 mM Fe^{3+}溶液中的渐进曲线[43] (网络版彩图)

新生成Fe^{3+}和Br^-, 反应物的转移和循环的光生电荷转移使光电化学转换效率显著提升. 通过对SECM实验结果进行有限元分析发现, 光生电荷界面转移的动力学速率提高了一个数量级. 该协同效应的研究为光电催化体系的设计提供了新的思路和有效方法[40]. 另外, 两互不相溶电解质(液/液)界面具有类似固体电极/溶液界面的性质, 可通过调节界面电位差调控界面反应过程的发生, 是研究界面反应动力学的重要体系[41]. 2015年, Unwin等[11]用SECM研究了水/1,2-二氯乙烷界面上的联吡啶钌($Ru(bipy)_3^{2+}$)和四氰基对醌二甲烷(TCNQ)的光诱导电子转移反应过程(图7(D)). 他们使用光纤作光通路照射两相界面, 水溶液中的$Ru(bipy)_3^{2+}$激发为$Ru(bipy)_3^{2+*}$后扩散到两相界面, 与有机溶剂中的TCNQ发生电子转移过程, 生成的$Ru(bipy)_3^{3+}$和$TCNQ^-$被SECM探针检测得到, 利用有限元数学模型模拟光电流曲线得到了两相界面间的光诱导电子转移反应速率, 研究了实验条件(如探针-界面距离、光照强度、反应物浓度、界面电位等)对界面光诱导电子转移过程的影响[11]. 该工作为与光催化和太阳光能量转换相关的液/液界面上的光电转移反应动力学研究提供了参考.

2012年, Bard等[42]将表面诊断模式应用于研究修饰有TiO_2纳米材料基底电极上的光诱导产生的吸附羟基及其自由基聚合的衰减动力学中. 如图7(E)所示, 他们以具有稳定反应活性和高选择性的表面诊断剂$IrCl_6^{2-/3-}$为电对, 通过光照时TiO_2纳米材料与$IrCl_6^{3-}$的还原反应测得了吸附羟基的饱和浓度, 并基于两分子羟基自由基以聚合方式消耗羟基总量的原理, 得到了两分子羟基聚合生成H_2O_2的吸附羟基的衰减动力学常数和羟基的表面聚合速率常数[42]. 该研究中, SECM作为一种瞬态研究手段可从典型光电催化剂表面吸附物质的形成和衰减过程提取定量信息, 并具有既不依靠基底吸附物的光谱特征, 也不依靠其伏安特性的特点, 可用于不同催化剂的表面反应研究中.

利用半导体的光电效应可研究半导体的光刻蚀或光腐蚀反应动力学性质, 可进一步研究半导体材料的可控微加工. 2016年, Zhan等[43]利用SECM研究了n型半导体GaAs/($Fe_2(SO_4)_3$, 稀H_2SO_4)光刻蚀系统的界面电荷转移动力学. 如图7(F)所示, 光照下, n型GaAs晶片基底上产生的光生电子被电解质溶液中的Fe^{3+}电子受体除去, n型GaAs基底被残留的空穴氧化并溶解, 进而发生光刻蚀现象. 通过SECM研究不仅获得了光刻系统的界面电荷转移动力学, 并通过不同条件下的渐进曲线证明了可通过调整电子受体浓度、探针-基底距离、光照时间和运动速率等参数可控光刻蚀反应进程. 该研究为光刻蚀方法在半导体材料表面上的直接电化学微加工提供了新的SECM方法[43].

3.3 电致化学发光反应

电致化学发光(electrogenerated chemiluminescence, ECL)是发光物质在电极表面经由电化学和化学反应后形成高能激发态, 再经迟豫而产生光的过程. ECL相比于一般化学发光方法具有装置简单、重现性好、可进行原位发光、检测限低且线性范围宽等特点, 特别对于不稳定氧化物及短寿命激发态的化学发光反应具有高的检测灵敏度. 将ECL与SECM技术结合可进一步提高检测灵敏度和选择性, 可用于研究化学分析、环境科学、生命科学等相关领域的重要发光反应过程.

联吡啶钌是金属络合物电致化学发光体系的典型代表, 其发光过程可按湮灭型反应机理进行, 也可与共反应剂一起按共反应物参与型的反应机理进行. 一直以来, 公认的联吡啶钌共反应参与型的反应机理是联吡啶钌和三丙胺反应产生联吡啶钌自由基, 但该机理并无直接的实验证明. 2002年, Bard等[44]使用SECM-ECL连用技术在反应过程中检测到了中间产物三丙胺阳离子($TPrA^{\bullet+}$), 同时通过循环伏安曲线模拟结果证明了该物质的存在(图8(A)), 说明联吡啶钌的共反应物参与型的反应并非自由基机理, 并通过电子自旋共振实验测得了$TPrA^{\bullet+}$的半衰期, 作为直接证据证明了SECM-ECL关于联吡啶钌电致化学发光反应机理研究的正确性. 除了常用作联吡啶钌共反应剂的$C_2O_4^{2-}$和$S_2O_8^{2-}$, 为了证明H_2O_2也可作为$Ru(bpy)_3^{2+}$ ECL反应中的共反应剂, 2005年, Bard等[22]将ECL-SECM结合研究了H_2O_2与$Ru(bpy)_3^{2+}$发生氧化还原反应而发光的过程, 证实$Ru(bpy)_3^{2+}$在pH 7.5的磷酸盐缓冲溶液(PBS)中被还原为$Ru(bpy)_3^+$, H_2O_2发生还原反应产生羟基, 溶解在溶液中的$Ru(bpy)_3^+$和OH^-发生高效的电子转移反应而发光, 并证实H_2O_2含量过高时会发生ECL湮灭现象, 得到了湮灭过程的速率常数[22]. 2012年, 他们进一步应用SECM研究了红荧烯和联吡啶钌这两种经典湮灭型电致化学发光反应的原理[13]. 如图8(B)所示, 透明

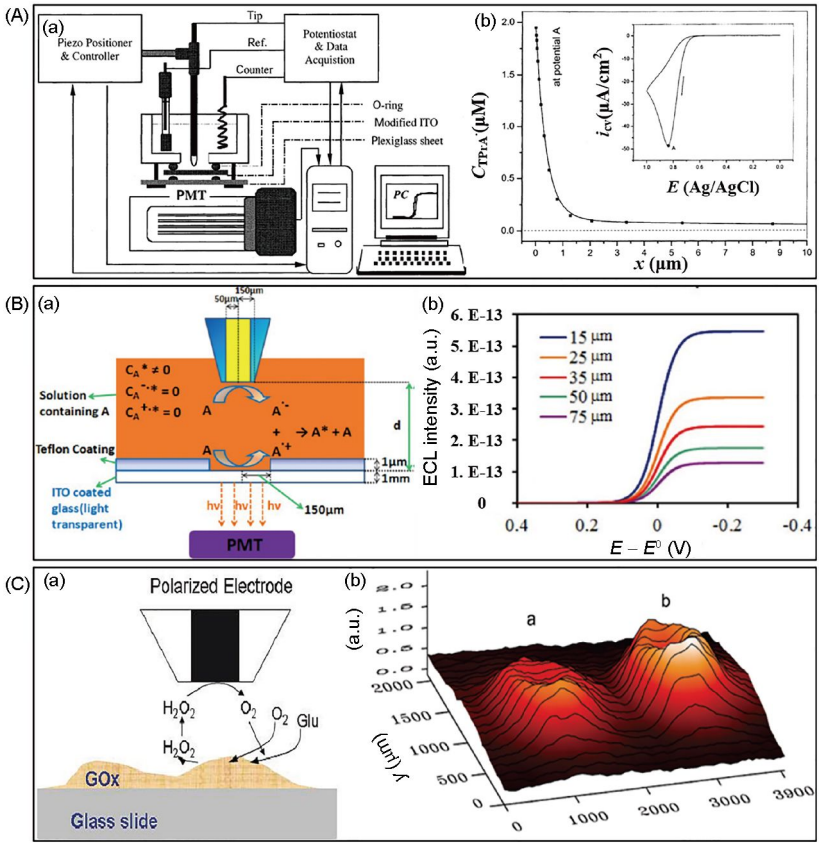


图 8　应用SECM研究电致化学发光反应的示例. (A) (a) SECM研究$Ru(bpy)_3^{2+}$和TPrA ECL过程的实验体系示意图; (b) 探针检测$TPrA^{\bullet+}$的模拟浓度分布曲线(内插图为$TPrA^{\bullet+}$的循环伏安图)[44]; (B) (a) SECM-ECL结合用于研究自由基阴阳离子的实验体系示意图; (b) 不同探针-基底距离条件下红荧烯的ECL发光强度结果图[13]; (C) (a) SECM-ECL结合研究葡萄糖氧化酶的实验体系示意图; (b) pH 8.5溶液中葡萄糖氧化酶样品点的SECM发光图像[45] (网络版彩图)

ITO玻璃基底电极用来产生阳离子自由基, SECM探针用于产生阴离子自由基, 通过该双工作电极体系获得了自由基湮灭发光的具体细节, 结合SECM渐进曲线和数据模拟获得了红光烯和联二吡啶钌两个发光体系的二级均相反应动力学常数[13].

另外, SECM也被用于研究生物医学领域的ECL过程[45]. 2009年, Schuhmann等[45]将SECM-ECL结合, 将倒置显微镜、相敏锁定放大器和SECM结合, 通过在SECM探针施加正弦电压扫描时引起的ECL振荡, 高灵敏地获得了葡萄糖氧化酶的局部酶促活性的成像结果(图8(C)). 以上研究表明, 利用SECM研究ECL, 一方面可利用电化学方法对发光体系进行成像, 另一方面可根据反应体系中的反应以及测得的探针电流模拟获得速率常数等动力学信息, 为定性和定量研究ECL的反应过程和机理提供有效手段.

3.4　光电催化反应

光催化反应是用光子能量等于或高于半导体吸收阈值的光照射半导体材料时, 半导体材料的价带电子从价带跃迁到导带产生光生电子(e^-)和空穴(h^+), 然后光生电子和空穴再与离子或分子结合生成具有氧化或还原性的活性自由基的反应过程, 是利用天然太阳光开发新能源的新突破点[46]. 作为光催化剂的半导体材料在反应过程中本身不发生变化, 借助光能促进氧化分解反应并将光能转变为化学能. 不同的光催化体系选择不同的光催化剂, 其催化性能受众多因素影响, 如何在众多光催化剂候选者中选择适合的催化剂和催化量是光催化体系的研究重点. SECM实验体系中, 可将各种光催化剂修饰在基底电极上形成样品阵列, 通过单次实验获得全部催化材料的光电流数据, 通过比较光电流值可直接筛选出最佳的光催化剂[9,47].

因此, SECM在研究光电催化反应和快速筛选光催化剂方面具有明显的技术优势. 下面主要介绍SECM在光解水和太阳能电池(染料敏化太阳能电池和钙钛矿电池)反应体系中的应用研究.

3.4.1 光分解水催化剂的研究

太阳光分解水可制得氧气与氢气, 氢气的燃烧又产生所需的能量和水, 这一理想的可持续循环模式使光催化分解水成为近些年的热点研究领域[7,9,19,47]. 但现实中水分解需要克服高的热力学能垒, 反应需要施加较大的能量(如电压), 并且反应效率不高, 故需要加入光催化剂促进水分解过程的进行. Pt、IrO_x、Co_3O_4等已被证明是高效的氧气生成反应电催化剂[48~53], 但它们是否适合作分解水产生氧气的光催化剂还有待验证. 2011年, Bard等[9]将含有不同配比的Pt、Co_3O_4和IrO_x等材料的溶液滴涂在含有W-$BiVO_4$薄膜的掺杂氟的SnO_2导电玻璃(FTO)电极上, 同时使用光纤盘-铂环电极作SECM探针, 研究了修饰在W-$BiVO_4$薄膜上的Co_3O_4、IrO_x和Pt催化剂在光纤照射下催化光解水的过程. 如图9(A)所示, 通过SECM单次实验发现, Pt和Co_3O_4催化光解水产生较强的光电流, 而含IrO_x催化剂的效果较差. 通过比较光电流大小, 得到了催化剂的合适配比及光解水催化效率和氧气产量值[9]. 该研究为光解水催化剂材料的设计和实验条件的优化提供了参考.

钒酸铋($BiVO_4$)作为一种典型的半导体材料, 具有合适的能带结构、较好的化学稳定性且无毒, 是近些年光电催化领域的热点研究材料[7,9,19]. 为了进一步提高$BiVO_4$的光催化活性, 2013年, Bard等[7]将钨酸和三氧化钨用电沉积方法掺杂到$BiVO_4$中形成了W-$BiVO_4$复合催化剂, 并应用环电极与光纤结合的SECM体系证实掺杂了W的复合材料比单独$BiVO_4$具有更快的氧

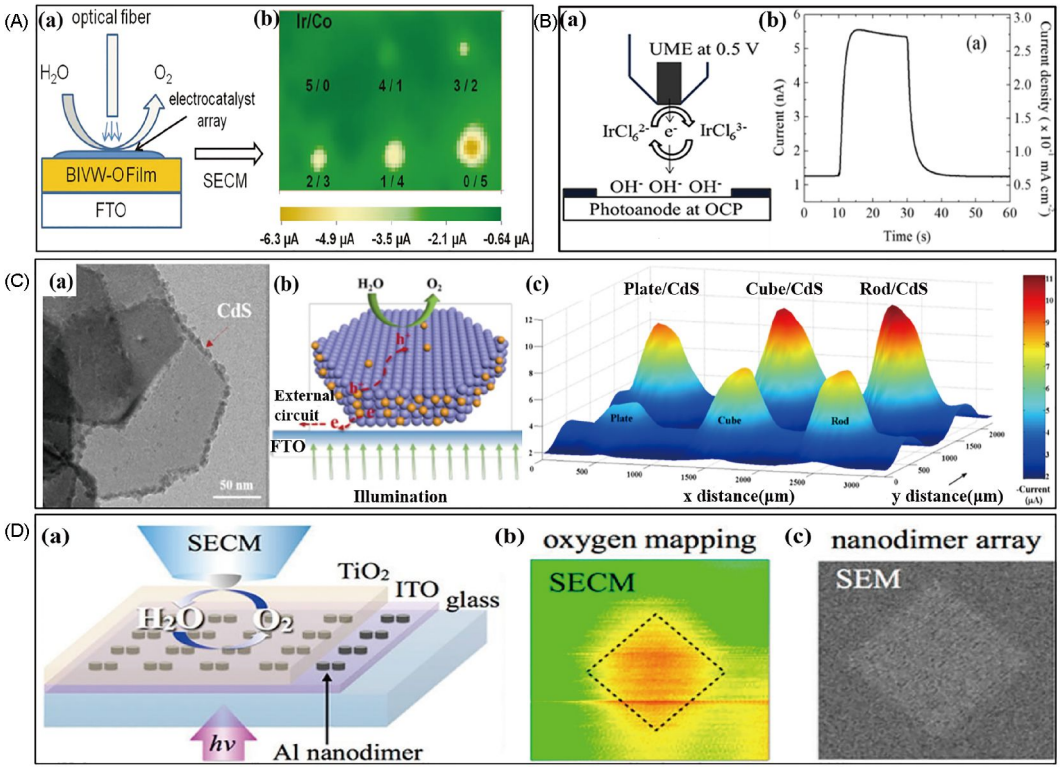


图 9 应用SECM研究光分解水催化剂的示例. (A) (a) 以光纤盘-铂环电极做SECM探针研究光解水催化剂的实验体系示意图; (b) 不同掺杂比例的催化剂催化光解水的SECM扫描图[9]; (B) (a) 应用SECM表面诊断模式检测基底吸附羟基的实验体系示意图; (b) 得到的电流-时间曲线[19]; (C) (a) 二维纳米片/CdS量子点的透射电子显微镜(TEM)图; (b) 具有{110}和{001}晶面的二维纳米片的电荷传输机理示意图; (c) CdS量子点敏化前后赤铁矿纳米催化剂的SECM图像[55]; (D) (a) SECM研究AlNDs上沉积的TiO_2膜的光解水催化活性增强的实验体系示意图; (b) 氧气生成的SECM图像; (c) TiO_2/AlNDs的SEM图[56] (网络版彩图)

气还原和氧气生成反应速率. 另外, 除了$BiVO_4$, Bi_2WO_6也是一种具有良好稳定性和催化活性的有潜力的光催化剂材料. 目前, 通过掺杂、负载改性等方法可提高Bi_2WO_6的电荷分离效率和延伸光激发的能级范围, 使其更加有效地吸收太阳光. 2013年, Bard等[47]在Bi_2WO_6中掺杂了不同比例的Zn和Sr, 并将这些材料修饰于SECM基底电极上形成催化剂阵列, 通过比较探针在基底催化剂阵列上方扫描得到的光催化电流图像证实掺杂12% Zn的光电流比单独Bi_2WO_6提高了80%, 并高于其他掺杂比例Bi_2WO_6的光催化活性. 另外, 他们还应用SECM表面诊断模式研究了光解水过程中的瞬态中间产物: 通过在强光照下使用$IrCl_6^{2-/3-}$作氧化还原电对检测了W/Mo-$BiVO_4$表面催化光解水产生的OH·滴定液, 获得了OH·的表面覆盖度及OH·二聚产生H_2O_2的速率常数(图9(B))[19]. 2015年, Weng等[54]应用SECM研究了多种掺杂的以$Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$为代表的新型光解水催化剂, 通过比较SECM扫描图像的光电流值得到$Ag_{0.3}$-$(Zn_{0.3}Cd_{0.7}S)_{0.7}$在波长为400 nm时的光电转换效率为34.5%, 是无掺杂基础催化剂$Zn_{0.3}Cd_{0.7}S$的1.6倍, 并在不同掺杂材料中显示出最高的可见光光催化活性[54].

纳米光电催化剂的物理结构决定了其光电催化性能, 具有不同晶面结构的纳米材料对于光解水的催化活性明显不同. 2016年, Zhan等[55]应用SECM比较研究了具有不同晶面的一维纳米线、二维纳米片和三维纳米立方体的赤铁矿(α-Fe_2O_3)催化光解水的催化性能. 如图9(C)所示, SECM研究发现, 不同晶面的赤铁矿催化性能按照{110}>{012}>>{001}的晶面顺序递减, 当赤铁矿被CdS量子点敏化后, 具有{001}和{110}晶面的二维纳米片的光催化性能显著改善, 这是由于光生电荷在不同晶面上的空间分离运输速率不同. 该研究表明, SECM是研究光电催化材料构效关系的重要技术方法.

由于金属等离子体对半导体光阳极水氧化活性的增强效应通常被电解质中金属的固有电活性和不稳定性所掩盖, 传统的光阳极体系无法实现对这一过程的检测. 2016年, Rodríguez-López等[56]应用SECM研究证实了金属等离子体对半导体光阳极光解水催化活性的增强效应. 如图9(D)所示, 他们将沉积于铝纳米粒子二聚体(Al nanodimers, AlNDs)表面的TiO_2膜作为光催化剂(其中AlNDs用于支持表面等离子体), 利用SECM的SG-TC模式在激发纳米二聚体表面等离子体的同时, 得到了光解水过程中局部氧气的生成速率. 该工作证明SECM在原位表征金属/光阳极相互作用中的重要应用[56]. 另外, 他们还应用SECM研究了半导体和绝缘表面上发生的吸附中间体和光催化过程[57]: 以$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$为氧化还原电对, 使用表面诊断模式定量检测了$SrTiO_3$催化光解水瞬变反应过程中的羟基自由基中间体($OH\cdot_{(ads)}$)的表面覆盖率, 该研究证实, 相比于其他电化学和光谱方法, SECM在表面反应中间体的量化与纳米尺度表征方面具有明显优势. SECM在光解水领域的这些应用研究表明, 它可从具有不同配比的复合材料中快速筛选出优良的光催化剂, 还可定量检测出光解水反应的速率及氧气生成反应的量子效率, 为合成和优化催化剂性能提供了简单快速的表征方法.

3.4.2　染料敏化太阳能电池的研究

染料敏化太阳能电池(dye sensitized solar cell, DSSC)是1991年由瑞士科学家Grazel等[58]模仿光合作用原理研制的新型薄膜太阳能电池, 主要由染料敏化剂、纳米多孔半导体(如TiO_2、SnO_2、ZnO等)薄膜、氧化还原电解质和电极组成. 染料敏化剂的种类和组成、纳米催化剂材料的光催化性能、电解质种类和产生的中间产物都对DSSC的光电转化效率产生直接影响. SECM在DSSC领域的应用研究最早始于对染料敏化剂的表征. 2006年, Wittstock等[25]将黄色曙红作为染料敏化剂负载在纳米多孔ZnO薄膜上作DSSC电极, 在含三碘化物为电子转移介质的电解液中, 应用SECM反馈模式研究了光氧化的染料分子的还原动力学. 如图10(A)所示, 溶液中的I_3^-在SECM探针上发生电子转移生成I^-, I^-作为电子给体将电子传递给ZnO表面光氧化的黄色曙红离子. 通过将得到的SECM稳态反馈曲线与理论模型拟合, 得到了I^-与黄色曙红敏化的纳米多孔材料反应的准一级反应速率[25]. 2009年, Wittstock课题组[59]又选用蓝、绿、黄3种不同波长的LED作光源, 在相同SECM实验条件下记录了不同波长、光强和中间产物浓度下的ZnO/黄色曙红复合染料的光催化反应电流, 通过对得到的渐进曲线模拟得到了该反应的一级反应速率常数, 证明反应速率常数的变化与光激发染料分子的横切面有关, 推断出染料分子的结构可能影响整个催化过程. 另外, 非金属二

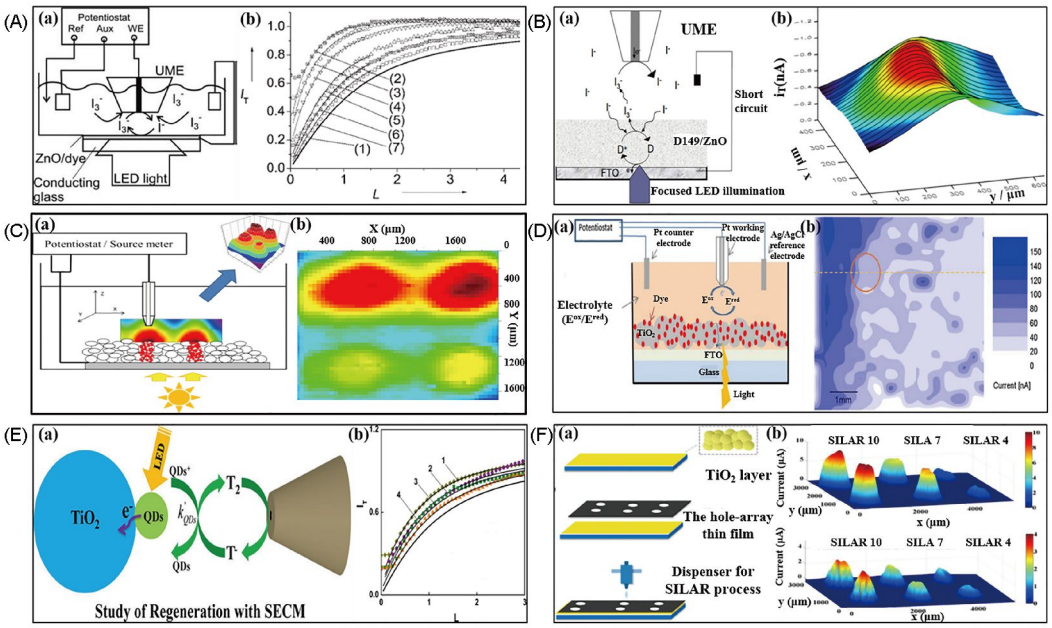


图 10 应用SECM研究染料敏化太阳能电池的示例. (A) (a) SECM研究ZnO/曙红Y薄膜的实验体系示意图; (b) 不同I_3^-浓度下归一化的实验反馈曲线与理论拟合曲线[25]; (B) (a) 应用SECM研究ZnO/D149薄膜的实验体系示意图; (b) 催化剂样品阵列的SECM扫描图[23]; (C) (a) 应用SECM筛选DSSC催化剂的实验体系示意图; (b) 具有不同浓度的N719阵列的SECM光电流图像[14]; (D) (a) SECM研究DSSC催化剂的实验体系示意图; (b) 暗态和光照时的SECM扫描图[62]; (E) (a) SECM研究量子点敏化剂再生动力学的实验体系示意图; (b) 不同浓度的T_2电解质中的归一化渐进曲线[63]; (F) (a) 催化剂阵列的制备示意图; (b) TiO_2/Mn-CdS催化剂阵列不同光照下的SECM扫描图[64] (网络版彩图)

氰吲哚染料(D149)是DSSC中太阳能转换效率很高的一种染料. 2010年, Wittstock课题组[23]又应用SECM反馈和产生-收集两种模式研究了基于D149/ZnO的染料敏化太阳能电池在固/液界面上光生阳离子的再生过程(图10(B)). 他们通过反馈模式得到了不同波长和光强下染料再生的速率常数, 通过产生-收集模式得到了光照和暗态下D149染料/ZnO电极上染料敏化的扫描图像, 根据不同区域的电流大小比较得到了光照与暗态下染料反应的差异[23]. 2012年, Wittstock等[60]还在不同组成的电解液(如乙腈)中加入各种阳离子, 以绿光LED为光源应用SECM反馈模式研究了N719/TiO_2染料分子的再生速率. 研究发现, Li^+的加入使染料的导带位置下移, 加速了光激发染料分子的注入速率及染料分子与电子的复合速率, 观察到可能是阳离子吸附、电解液局部黏度增大、染料与其他离子相互作用而导致其分子结构发生内部变化而引起的I^-表面浓度增加的现象[60].

DSSC中光催化剂的选择也是影响电池效率的关键. 如何在众多潜在催化剂材料中快速筛选出具有较高催化效率的材料直接影响DSSC的发展, SECM的快速筛选功能正好可以满足该需求. 2011年, Bard等[61]将联噻吩功能化的卟啉衍生物修饰在多孔TiO_2表面, 用光纤扫描敏化剂表面, 通过比较不同敏化剂点阵的阳极光电流简单快速地筛选出最佳的催化剂, 并证实催化过程中的协同作用. 2012年, Kylberg等[14]将有机染料N719和MK-2滴加到TiO_2/FTO基底上, 应用SECM检测了具有不同组成、浓度、尺寸的催化剂阵列的光电流, 通过比较光电流大小筛选出最高效的催化剂材料(图10(C)). 2014年, Constable等[62]在前人研究基础上, 进一步把DSSC中涉及的所有可能影响电池效率的因素都通过SECM实验进行了筛选和优化. 如图10(D)所示, 他们在完整的电解池测试系统中以控制变量的方法逐一改进, 从筛选染料、对比电解液、选择光强、控制基底电压等多方面将DSSC的电池性能通过SECM表征调到了最优.

另外, 量子点(quantum dots, QDs)被认为是很有潜

力的太阳能电池染料敏化剂的替代物, 在发展新型量子点敏化太阳能电池中, 量子点的快速再生对提高太阳能电池的效率非常重要. 2014年, Shen等[63]用SECM研究了CdSe和CdS量子点在3种不同氧化还原电解质中的再生过程. 如图10(E)所示, 他们利用SECM的反馈模式研究了CdSe和CdS量子点分别在1-甲基-1*H*-四唑-5-硫醇负离子及其二聚体(T_2/T^-)、Co^{3+}/Co^{2+}和I_3^-/I^-氧化还原电解质中的再生动力学常数k_{QD}', 结果表明, 量子点再生的动力学取决于量子点的性质和氧化还原电解质, CdSe和CdS量子点在T_2/T^-的电解质的再生速率是其在Co^{3+}/Co^{2+}和I_3^-/I^-电解质中的约两倍. 此外, 在相同氧化还原电解质中, CdSe的再生速率约是CdS的两倍, 推测量子点再生速率的提高可能源于激发态量子点(QD^*)和氧化还原电解质反应的驱动力[63]. 由此可见, DSSC系统中的所有实验参数和条件都可通过SECM实验进行优化, 并通过与理论模型拟合得到DSSC光电催化的反应动力学和再生动力学信息, 这些特点使SECM成为DSSC研究的有力工具.

在以上关于SECM表征DSSC催化剂阵列的报道中, 所记录的光电流都包含了基底背景电流, 因此想要真正获得光电催化剂的本征催化信息, 需要扣除背景电流的干扰. 2014年, Zhan等[64]提出了一种简单的组合成像技术, 可基本屏蔽由于导电玻璃自身的光电流和光阳极/溶液界面双电层充放电电流, 提高光电催化反应的信/噪比. 如图10(F)所示, 他们首先将孔阵列薄膜均匀覆盖于TiO_2光阳极上, 然后覆盖一层光掩模, 让光电催化剂阵列以外的其他区域与电解质和光隔离, 从而消除背景电流, 显著提高成像的信/噪比. 该组合技术不涉及任何特殊设备, 在抑制基底材料本身光电催化背景电流的同时, 大大提高了成像质量和灵敏性[64]. 2016年, 他们又继续使用该组合技术, 将TiO_2催化剂层均匀涂覆在FTO基底上, 然后用深色掩膜覆盖FTO基底以暴露光催化剂阵列, 在每个光催化剂斑点上, 用连续离子层吸附的方法负载二元$Pb_xCd_{1-x}S$量子点共敏化剂, 使用光纤作SECM扫描探针, 在扫描成像的同时记录光催化电流[65]. 结果表明, $Pb_xCd_{1-x}S$/CdS量子点共增敏的TiO_2敏化剂太阳能电池的电池密度达到24.47 mA cm^{-2}, 开路电位为421 mV, 填充因子为0.52, 光电转换效率为5.33%. 此外, 通过改变前驱体浓度和负载次数, 发现$Pb_xCd_{1-x}S$量子点的共增敏剂的尺寸和负载量是光电极界面构造中的关键问题[65].

3.4.3　钙钛矿太阳能电池光催化剂的研究

钙钛矿太阳能电池(perovskite-based solar cells)是以钙钛矿型的有机金属卤化物半导体为吸光物质(即将染料敏化太阳能电池中的染料用有机金属卤化物进行替换)的新型太阳能电池[66,67]. 自2009年被发明以来, 以其不断刷新的高光电转化效率(目前最高达21.6%[68])成为各国科学家的研究热点. 钙钛矿太阳能电池主要包括玻璃、FTO、电子传输层、钙钛矿光敏层、空穴传输层和金属电极几部分. 其中, 具有适宜能带结构(禁带宽度1.5 eV)、可与太阳光谱匹配而具有良好光吸收特性的有机金属三卤化物$CH_3NH_3PbX_3$(X=Cl、Br、I)是钙钛矿太阳能电池中研究最多的光吸收催化剂[15,66,69,70]. 目前, 钙钛矿的研究主要集中在催化剂材料的筛选与优化, SECM在其中的应用研究也于近期开始[15,69,70]. 2015年, Wang等[69]用SECM研究了敏化有机金属卤化物钙钛矿($CH_3NH_3PbI_3$)的半导体氧化物纳米晶体(TiO_2和NiO)的再生动力学. 如图11(A)所示, 通过对SECM 渐进曲线模拟发现, $CH_3NH_3PbI_3$敏化氧化物的有效再生速率常数和吸收截面显著高于常规敏化剂, 敏化氧化物的再生动力学取决于入射光的波长、光子密度和敏化剂的光学性质. 该研究表明, SECM是表征钙钛矿太阳能电池再生动力学的新方法. 2016年, Bard等[15,70]连续报道了SECM在两种不同类型钙钛矿材料性能表征中的应用. 他们首先研究了一种典型含铅类金属三卤化物($MAPbI_3$), 并在该材料中掺杂一系列不同比例、可增强催化性能的PbI_2, 之后通过旋涂方式将具有不同PbI_2掺杂比例的$MAPbI_3$修饰于FTO基底电极上, 形成大小尺寸相同的$PbI_2/MAPbI_3$材料阵列[15]. 如图11(B)所示, 通过SECM对该材料阵列的扫描图像, 清晰看到不同材料具有不同程度的光电流增强效应, 掺杂比例为2.5%的$PbI_2/MAPbI_3$的光电流增强最大. 另外, 他们还利用光致发光湮灭实验测得了电子-空穴的扩散系数, 结合扩散系数与载流子寿命获得了2.5% $PbI_2/MAPbI_3$的激子扩散长度, 证实其光电转换效率达7.3%. 之后, 他们又使用同样方法研究了另一种钙钛矿材料——不含铅的锡卤化物材料($MASnI_{3-x}Br_x$)[70]. 如图11(C)所示, 通过SECM对催化剂阵列的扫描图像可知, $MASnI_{0.5}Br_{2.5}$的催化性能最高, 比单独$MASnI_3$载流子寿命增加了75%, 转换效率增加了20.8%[70]. 以上研究表明, 从SECM的阵列扫描图可清晰看到材料性能的对比结果, 一次性完成所有催化

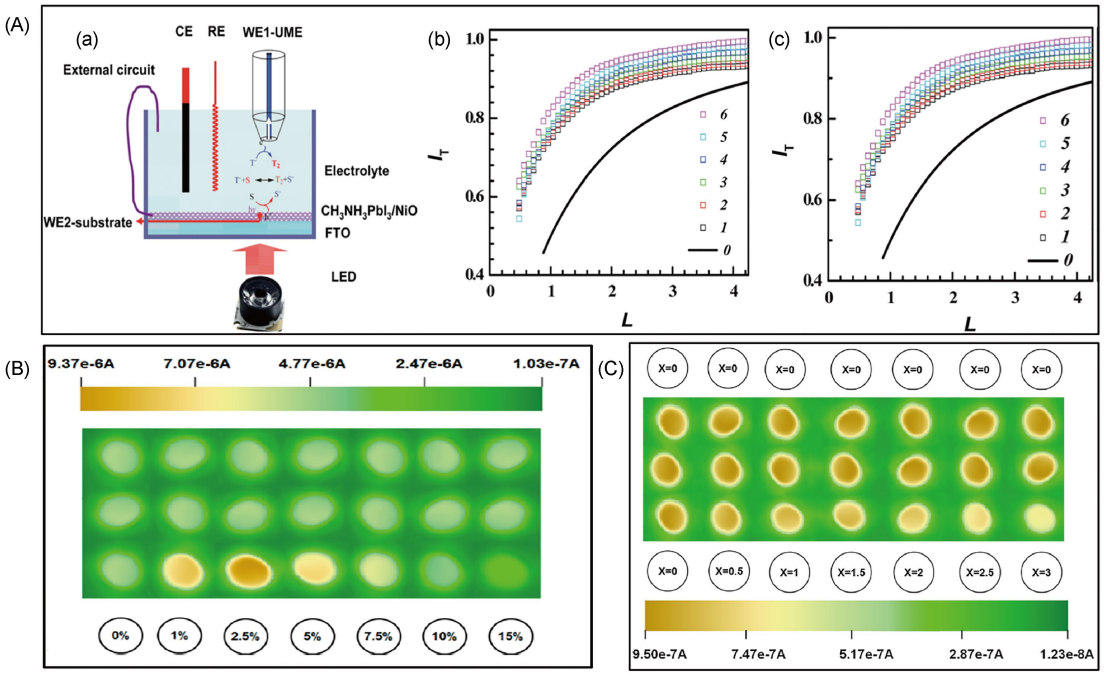


图 11 应用SECM研究钙钛矿太阳能催化剂的示例. (A) (a) SECM研究$MAPbI_3$/NiO催化剂的实验体系示意图; (b) $MAPbI_3$/NiO在含1 mM T^-电解质溶液中不同光照强度下的渐进曲线; (c) $MAPbI_3$/NiO在含1 mM T_2电解质溶液中不同光照强度下的渐进曲线[69]; (B) 光照下掺杂了不同比例PbI_2的$MAPbI_3$钙钛矿复合材料的SECM光电流图像[15]; (C) 光照下$MASnI_{3-x}Br_x$复合材料的SECM光电流图像[70] (网络版彩图)

剂材料的性能测试, 避免多次重复试验带来的误差, 表明SECM在筛选和优化钙钛矿催化剂方面的明显优势.

4 总结与展望

自1997年SECM被用于研究植物叶子的光合作用过程以来, 基于其微/纳米的空间分辨率、高的时间分辨率以及界面反光电反应动力学和反应机理的研究能力, SECM在光电领域的应用研究已从最初的界面光电反应延伸到太阳能电池等多方面. 例如, 用于研究光合作用中单细胞的活体形貌和光合作用电子转移, 研究两相界面上的光诱导电子转移反应的机理和反应速率, 获得电致化学发光反应的机理和动力学信息, 以及对太阳能电池中不同催化剂的光电催化性能的高通量快速筛选等. 另外, 经过30多年的仪器发展和应用研究拓展, SECM已从最初实施概念验证的实验到现在广泛用于研究材料表面的各种界面光电反应过程中.

未来SECM在光电领域研究的应用发展的3个趋势可能是: 时空分辨率的进一步提高、多目标物的高通量检测、仪器自动化以及与其他表征手段的进一步联用. 其中, 使用纳米电极作SECM探针及使用剪切力模式已使SECM的时空分辨率提高到纳米级别[71~76]. 例如, 2012年, Unwin等[77~79]使用纳米玻璃管电极作探针发明的新型SECM技术——扫描电化学池显微镜(scanning electrochemical cell microscopy, SECCM)被证实具有纳米尺度的分辨率, 已被用于研究高温热解石墨(HOPG)上染料修饰的TiO_2的光电催化反应和电聚合的3-己基噻吩聚合物产生的光电流, 原位得到了这两种材料纳米尺度的光催化反应活性信息. 另外, 多目标物高通量的检测已通过使用多管电极或软刷电极作SECM探针实现, 如Girault等[80]2009年发明了V形软刷电极做SECM探针, 用以接触模式扫描倾斜或大面积基底, Unwin等[81]发明了四通道多功能电极, 并采用基底产生-双电极收集模式在表面成像的同时研究界面反应. SECM仪器发展也将更加自动化, 并通过和其他更多分析表征技术联用, 在基础光电化学反应研究、光解水、太阳能电池等新能源领域的应用研究中发挥更为重要的作用.

参考文献

1 Ping Y, Rocca D, Galli G. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2437–2469
2 Ding Q, Meng F, English CR, Cabán-Acevedo M, Shearer MJ, Liang D, Daniel AS, Hamers RJ, Jin S. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8504–8507
3 Kang D, Kim TW, Kubota SR, Cardiel AC, Cha HG, Choi KS. *Chem Rev*, 2015, 115: 12839–12887
4 Mishra A, Bäuerle P. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 2020–2067
5 Kuciauskas D, Monat JE, Villahermosa R, Gray HB, Lewis NS, McCusker JK. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 9347–9358
6 Ohkita H, Cook S, Astuti Y, Duffy W, Tierney S, Zhang W, Heeney M, McCulloch I, Nelson J, Bradley DDC, Durrant JR. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3030–3042
7 Cho SK, Park HS, Lee HC, Nam KM, Bard AJ. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 23048–23056
8 Lu X, Hu Y, Wang W, Du J, He H, Ai R, Liu X. *Colloids Surf B-BioInterf*, 2013, 103: 608–614
9 Ye H, Park HS, Bard AJ. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 12464–12470
10 Kwak J, Bard AJ. *Anal Chem*, 1989, 61: 1794–1799
11 Li F, Unwin PR. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 4031–4043
12 McKelvey K, Martin S, Robinson C, Unwin PR. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 7878–7888
13 Rodríguez-López J, Shen M, Nepomnyashchii AB, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9240–9250
14 Kylberg W, Wain AJ, Castro FA. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 17384–17392
15 Hsu HY, Ji L, Du M, Zhao J, Yu ET, Bard AJ. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 19890–19895
16 Bard AJ, Fan FRF, Pierce DT, Unwin PR, Wipf DO, Zhou F. *Science*, 1991, 254: 68–74
17 Bard AJ, Mirkin MV. *Scanning Electrochemical Microscopy*. Boca Raton: CRC Press, 2001
18 Edwards MA, Martin S, Whitworth AL, Macpherson JV, Unwin PR. *Physiol Meas*, 2006, 27: R63–R108
19 Park HS, Leonard KC, Bard AJ. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 12093–12102
20 Yasukawa T, Kaya T, Matsue T. *Anal Chem*, 1999, 71: 4637–4641
21 Fernández JL, Raghuveer V, Manthiram A, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 13100–13101
22 Choi JP, Bard AJ. *Anal Chim Acta*, 2005, 541: 141–148
23 Tefashe UM, Loewenstein T, Miura H, Schlettwein D, Wittstock G. *J Electroanal Chem*, 2010, 650: 24–30
24 Rodríguez-López J, Alpuche-Avilés MA, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16985–16995
25 Shen Y, Nonomura K, Schlettwein D, Zhao C, Wittstock G. *Chem Eur J*, 2006, 12: 5832–5839
26 Denuault G, Frank MHT, Peter LM. *Faraday Disc*, 1992, 94: 23–35
27 Luo JL, Lu YC, Ives MB. *J Electroanal Chem*, 1992, 326: 51–68
28 Shi C, Wang S, Xia EH, Jiang JJ, Zeng FC, Gao LZ. *Sci Rep*, 2016, 6: 30135
29 Cisek R, Spencer L, Prent N, Zigmantas D, Espie GS, Barzda V. *Photosynth Res*, 2009, 102: 111–141
30 Bumba L, Vácha F. *Photosynth Res*, 2003, 77: 1–19
31 Fotiadis D, Qian P, Philippsen A, Bullough PA, Engel A, Hunter CN. *J Biol Chem*, 2004, 279: 2063–2068
32 Poler JC. *J Chem Educ*, 2000, 77: 1198
33 Snel JFH, Dassen HHA. *J Fluoresc*, 2000, 10: 269
34 Watkins JM, Hechler PJ, Muday GK. *Plant Physiol*, 2014, 164: 1707–1717
35 Tsionsky M, Cardon ZG, Bard AJ, Jackson RB. *Plant Physiol*, 1997, 113: 895–901
36 Cai C, Liu B, Mirkin MV, Frank HA, Rusling JF. *Anal Chem*, 2002, 74: 114–119
37 Zhu R, Macfie SM, Ding Z. *Langmuir*, 2008, 24: 14261–14268
38 Wang W, Shan D, Yang Y, Wang C, Hu Y, Lu X. *Chem Commun*, 2011, 47: 6975–6977
39 Haram SK, Bard AJ. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 8192–8195
40 Jia J, Zhang J, Wang F, Han L, Zhou JZ, Mao BW, Zhan D. *Chem Commun*, 2015, 51: 17700–17703
41 Sun P, Li F, Chen Y, Zhang M, Zhang Z, Gao Z, Shao Y. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 9600–9601
42 Zigah D, Rodríguez-López J, Bard AJ. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 12764–12772
43 Lai J, Yuan D, Huang P, Zhang J, Su JJ, Tian ZW, Zhan D. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 16446–16452
44 Miao W, Choi JP, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14478–14485
45 Lei R, Stratmann L, Schäfer D, Erichsen T, Neugebauer S, Li N, Schuhmann W. *Anal Chem*, 2009, 81: 5070–5074
46 Konstantinou IK, Albanis TA. *Appl Catal B-Environ*, 2004, 49: 1–14
47 Bhattacharya C, Lee HC, Bard AJ. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 9633–9640

48 Reier T, Oezaslan M, Strasser P. *ACS Catal*, 2012, 2: 1765–1772
49 Lee Y, Suntivich J, May KJ, Perry EE, Shao-Horn Y. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 399–404
50 Seitz LC, Dickens CF, Nishio K, Hikita Y, Montoya J, Doyle A, Kirk C, Vojvodic A, Hwang HY, Norskov JK, Jaramillo TF. *Science*, 2016, 353: 1011–1014
51 Koza JA, He Z, Miller AS, Switzer JA. *Chem Mater*, 2012, 24: 3567–3573
52 Ma TY, Dai S, Jaroniec M, Qiao SZ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13925–13931
53 Zhao Y, Chen S, Sun B, Su D, Huang X, Liu H, Yan Y, Sun K, Wang G. *Sci Rep*, 2015, 5: 7629
54 Weng YC, Chou YD. *Electrochim Acta*, 2015, 153: 416–425
55 Yuan D, Zhang L, Lai J, Xie L, Mao B, Zhan D. *Electrochem Commun*, 2016, 73: 29–32
56 Zhou X, Gossage ZT, Simpson BH, Hui J, Barton ZJ, Rodríguez-López J. *ACS Nano*, 2016, 10: 9346–9352
57 Simpson BH, Rodríguez-López J. *Electrochim Acta*, 2015, 179: 74–83
58 O'Regan B, Graetzel M. *Nature*, 1991, 353: 737–740
59 Shen Y, Tefashe UM, Nonomura K, Loewenstein T, Schlettwein D, Wittstock G. *Electrochim Acta*, 2009, 55: 458–464
60 Tefashe UM, Nonomura K, Vlachopoulos N, Hagfeldt A, Wittstock G. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 4316–4323
61 Zhang F, Roznyatovskiy V, Fan FRF, Lynch V, Sessler JL, Bard AJ. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 2592–2599
62 Martin CJ, Bozic-Weber B, Constable EC, Glatzel T, Housecroft CE, Wright IA. *Electrochim Acta*, 2014, 119: 86–91
63 Zhang B, Yuan H, Zhang X, Huang D, Li S, Wang M, Shen Y. *ACS Appl Mater Interf*, 2014, 6: 20913–20918
64 Yuan D, Xiao L, Jia J, Zhang J, Han L, Li P, Mao BW, Zhan D. *Anal Chem*, 2014, 86: 11972–11976
65 Yuan D, Xiao L, Luo J, Luo Y, Meng Q, Mao BW, Zhan D. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 18150–18156
66 Etgar L, Gao P, Xue Z, Peng Q, Chandiran AK, Liu B, Nazeeruddin MK, Grätzel M. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 17396–17399
67 Gao P, Grätzel M, Nazeeruddin MK. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 2448–2463
68 Bi D, Yi C, Luo J, Décoppet JD, Zhang F, Zakeeruddin SM, Li X, Hagfeldt A, Grätzel M. *Nat Energy*, 2016, 1: 16142
69 Alemu G, Li J, Cui J, Xu X, Zhang B, Cao K, Shen Y, Cheng Y, Wang M. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 9216–9222
70 Hsu HY, Ji L, Du M, Zhao J, Yu ET, Bard AJ. *Electrochim Acta*, 2016, 220: 205–210
71 Hengstenberg A, Kranz C, Schuhmann W. *Chem Eur J*, 2000, 6: 1547–1554
72 Isik S, Schuhmann W. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7451–7454
73 Sun P, Mirkin MV. *Anal Chem*, 2006, 78: 6526–6534
74 Sun P, Mirkin MV. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 8241–8250
75 Nebel M, Eckhard K, Erichsen T, Schulte A, Schuhmann W. *Anal Chem*, 2010, 82: 7842–7848
76 Guo J, Ho CN, Sun P. *Electroanalysis*, 2011, 23: 481–486
77 Snowden ME, Güell AG, Lai SCS, McKelvey K, Ebejer N, O'Connell MA, Colburn AW, Unwin PR. *Anal Chem*, 2012, 84: 2483–2491
78 Aaronson BDB, Byers JC, Colburn AW, McKelvey K, Unwin PR. *Anal Chem*, 2015, 87: 4129–4133
79 Aaronson BDB, Garoz-Ruiz J, Byers JC, Colina A, Unwin PR. *Langmuir*, 2015, 31: 12814–12822
80 Cortés-Salazar F, Träuble M, Li F, Busnel JM, Gassner AL, Hojeij M, Wittstock G, Girault HH. *Anal Chem*, 2009, 81: 6889–6896
81 Nadappuram BP, McKelvey K, Byers JC, Güell AG, Colburn AW, Lazenby RA, Unwin PR. *Anal Chem*, 2015, 87: 3566–3573

Applications of scanning electrochemical microscopy in photoelectrochemistry

Shuli Xin[1], Yao Sun[1], Ding Yuan[2], Fei Li[1,3*], Dongping Zhan[2]

[1] *Department of Chemistry, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*
[2] *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*
[3] *Bioinspired Engineering and Biomechanics Center (BEBC), Xi'an 710049, China*
**Corresponding author (email: feili@mail.xjtu.edu.cn)*

Abstract: Investigation of the mechanism and reaction kinetics of photoelectrochemical reaction processes is significantly important for accelerating the conversion efficiency of light to electric and the developments of new high efficient green photovoltaic devices. Scanning electrochemical microscopy (SECM), a kind of electrochemical scanning probe microscopy with high spatio-temporal resolution, can provide photoelectrochemical current of samples, study the reaction mechanism and kinetics of photoelectrochemical reactions, and evaluate and optimize the activities of photoelectrochemical catalysts. It has become an important characterization technique in studies of various interfacial photoelectrochemical processes in recent years. This review introduces the applications of SECM in the photoelectrochemistry field. First, the experimental system, working principle and working modes of SECM in the photoelectrochemical studies are introduced. Then the applications of SECM in investigations of photosynthesis, photoinduced electron transfer, electrogenerated chemiluminescence, water splitting and solar cells are summarized in detail. Final, the outlook of the future applications and developments of SECM in the photoelectrochemical field are discussed.

Keywords: scanning electrochemical microscopy, photosynthesis, photoinduced electron transfer, electrogenerated chemiluminescence, photocatalysis, solar cells

doi: 10.1360/N032017-00013