

基于单颗粒碰撞电化学的烷硫醇在纳米金表面的自组装行为

白乙艳, 王晨阳, 高 阳, 李佳敏, 杨海英
(运城学院应用化学系, 运城 044300)

摘要 采用单颗粒碰撞电化学分析法, 通过检测溶液中分散的单个颗粒, 探究了烷硫醇在纳米金(Au NPs)表面的自组装动力学过程, 以及组装过程中反应温度、烷硫醇浓度和分子结构对其组装行为的影响. 结果表明, 烷硫醇自组装单分子层的形成使得Au NPs的活性面积减小, 从而导致其催化析氢电流下降. 基于此, 对比不同自组装条件下测得的碰撞信号, 发现吸附量在一定范围内随烷硫醇浓度及反应温度的升高而增大. 控制反应时间为10 min, 当6-巯基-1-己醇(6-MCH)的浓度为73 mmol/L, 反应温度为45 °C时, 6-MCH在Au NPs表面吸附最多. 此外, 通过对比6-MCH、3-巯基-1-丙醇(3-MCP)及3-巯基丙酸(3-MPA)的自组装动力学曲线, 发现自组装过程均由快速吸附及缓慢重组组成. 由于3-MPA的功能头基(羧酸根)与Au NPs的柠檬酸配体之间存在较强的静电排斥作用, 使得3-MPA的吸附量明显低于其它两种分子. 3-MCP与6-MCH的最大吸附量基本相同, 但由于6-MCH的烷基链更长、疏水性更强及运动更慢, 导致其与Au NPs亲水性柠檬酸配体之间的作用更弱(6-MCH的吸附自由能变比3-MCP高约4.0 kJ/mol), 所以较晚达到吸附最大值.

关键词 自组装; 单颗粒检测; 烷硫醇; 纳米金

中图分类号 O657 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240402

Alkanethiol Self-assembly Behavior on Gold Nanoparticles Based on Single-nanoparticle Collision Electrochemistry

BAI Yiyang*, WANG Chenyang, GAO Yang, LI Jiamin, YANG Haiying*
(Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044300, China)

Abstract The self-assembly kinetics of alkanethiol on the surface of gold nanoparticles (Au NPs) was investigated by detecting dispersed individual particles in the solution based on single-nanoparticle collision electrochemistry, as well as the effects of reaction temperature, alkanethiol concentration, and molecular structure on their assembly behavior during the assembly process. The results showed that the formation of self-assembled monolayers of alkanethiol reduced the active area of Au NPs, leading to a decreased current intensity for catalyzing hydrogen evolution. Based on this, comparing the current transients of different self-assembly conditions, it was found that the increase of adsorption amount was correlated positively with the concentration of alkanethiol and the reaction

收稿日期: 2024-08-26. 网络首发日期: 2024-10-25.

联系人简介: 白乙艳, 女, 博士, 讲师, 主要从事单颗粒电分析方面的研究. E-mail: byy@ycu.edu.cn

杨海英, 女, 博士, 教授, 主要从事电分析检测方面的研究. E-mail: hyyang@ycu.edu.cn

基金项目: 山西省应用基础研究项目(批准号: 202203021212173, 202203021212175)、来晋奖励项目(批准号: QZX-2022001, 2022005)、山西省高等学校科技创新项目(批准号: 2022L471)、运城学院博士科研启动项目(批准号: YQ-2021032, 2022001)和运城学院化学学科资助.

Supported by the Applied Basic Research Program of Shanxi Province, China(Nos.202203021212173, 202203021212175), the Reward Program for Coming to Shanxi, China(Nos.QZX-2022001, 2022005), the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi, China(No.2022L471), the Yuncheng University Doctoral Research Launch Project, China(Nos.YQ-2021032, 2022001) and the Chemistry Department of Yuncheng University, China.

temperature within limits. Controlling the reaction time to 10 min, when the concentration of 6-mercapto-1-hexanol (6-MCH) was 73 mmol/L and the reaction temperature is 45 °C, 6-MCH adsorbed the most amount on Au NPs. Furthermore, by comparing the self-assembly kinetics curves of 6-MCH, 3-mercapto-1-propanol (3-MCP), and 3-mercaptopropionic acid (3-MPA), it was found that the self-assembly process consisted of diffusion controlled rapid adsorption and slow recombination. Due to the strong electrostatic repulsion between the functional head group (carboxylate) of 3-MPA and the citric acid ligand of Au NPs, the adsorption capacity of 3-MPA was significantly lower than that of the other two molecules. The maximum adsorption capacity of 3-MCP and 6-MCH was basically the same, but due to the longer alkyl chain of 6-MCH, its adsorption free energy change was about 4.0 kJ/mol higher than that of 3-MCP, and it eventually reached the maximum adsorption value later.

Keywords Self-assembly; Single-particle detection; Alkanethiol; Au NPs

自组装单层膜(Self-assembled monolayers, SAM)指的是有机分子在溶液或有机分子蒸汽中通过物理或化学作用,在特定的固体物质表面形成紧密有序的热力学稳定单分子膜^[1,2]。这些有机分子通常一端为锚定基团,另一端为功能头基,中间为间隔链。对于烷硫醇分子,巯基作为锚定基团用于连接固体表面,不同长度的烷烃链作为间隔链,头基可根据所需功能进行针对性设计,如疏水性的甲基、亲水性的羧基或羟基、抗蛋白质性的乙二醇头基,以及可化学结合的胺基、羧基、叠氮化物等。由于金与巯基间具有较强的亲和力,因而通过烷硫醇分子在纳米金(Gold nanoparticles, Au NPs)表面的自组装来制备功能化 Au NPs 受到广泛关注,目前已成功应用于分析检测、催化等领域中^[3-5]。对其自组装行为(包括自组装动力学过程及各因素影响情况等)的准确表征有助于实现可控自组装,然而现有的表征方法通常需要采用高真空、高能电子等极端条件,一定程度上会影响组装体的真实形貌^[6]。目前,也有一些方法能够对溶液中分散的组装体进行检测,如紫外-可见吸收光谱法(UV-Vis)^[7,8]、原位衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)^[9]、动态光散射(DLS)^[10]和循环伏安法(CV)^[11]等,但这些方法得到的是多个颗粒的平均化信息,忽略了单颗粒异质性^[12,13],因而无法准确反映自组装行为。

作为一种新型的单颗粒检测技术,单颗粒碰撞电化学因具有高分辨、高通量、响应快及低成本等优点而备受关注^[14]。其基本原理为:单颗粒通过布朗运动,由本体溶液扩散到基底电极表面并发生碰撞,然后颗粒自身电解(如纳米银等)^[15],或阻碍(如聚苯乙烯球、蛋白质等生物颗粒)^[16,17],或催化(如纳米铂、碳纳米管等)^[18,19]溶液中电活性物质反应,产生与单颗粒所对应的电流突变信号。通过分析溶液中分散的各单颗粒的碰撞信号,可在纳米限域尺度下获得颗粒的尺寸、形貌、数量及电子转移动力学等本征性质^[20-22]。近些年,单颗粒碰撞电化学被用于表征小分子在纳米材料表面的自组装过程及对使用性能的影响。如 Bard 等^[23]探究了羧基封端的烷硫醇 SAM 对纳米铂碰撞信号的影响,发现组装后测得的催化水合肼氧化的电流强度明显降低,且烷硫醇的浓度及烷基链长度均会影响纳米铂的催化性能;Liang 等^[24]发现不同配体(柠檬酸、聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基溴化铵)在纳米铂表面的吸附能力不同,最终导致其催化氧还原的能力不同。基于此,本文采用单颗粒碰撞电化学分析法,在单颗粒水平上探究了烷硫醇在 Au NPs 表面自组装动力学过程,以及孵育温度、烷硫醇浓度和分子结构的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

6-巯基-1-己醇(6-Mercapto-1-hexanol, 6-MCH, 纯度 97%)、3-巯基-1-丙醇(3-Mercapto-1-propanol, 3-MCP, 纯度 > 97%)和 3-巯基丙酸(3-Mercaptopropionic acid, 3-MPA, 纯度 99%),上海阿拉丁试剂有限公司;铁氰化钾[K₃Fe(CN)₆]、氯化钾(KCl)、柠檬酸钠和氯金酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸和高氯酸(HClO₄, 质量分数 70%),分析纯,洛阳市化学试剂厂;过氧化氢(30%, 质量分数),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;碳纤维(直径 7 μm),英国顾特服公司;超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

CHI 660E 型电化学工作站和 CHI 200B 型屏蔽箱及微电流放大器, 上海辰华仪器有限公司; Cary5000 型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR), 美国安捷伦公司; NanoBrook 90Plus Zeta 型电位及粒度分析仪, 美国布鲁克海文公司; S-4800 型扫描电子显微镜(SEM), 日本日立公司.

1.2 实验过程

1.2.1 烷硫醇小分子在 Au NPs 表面的自组装 首先, 采用柠檬酸钠还原法制备 Au NPs^[25], 将合成的 Au NPs 用超纯水超滤纯化后定容至原体积, 其浓度约为 40 pmol/L. 然后将 0.1 mL 纯化后的具有柠檬酸配体的 Au NPs 放入 0.5 mL EP 管中, 再加入 10 μ L 一定浓度(0 nmol/L, 7.3 nmol/L, 0.73 μ mol/L, 73 mmol/L, 0.73 mol/L)的烷硫醇小分子, 涡旋混匀后, 在一定温度(23, 29, 35, 45 和 55 $^{\circ}$ C)下孵育反应一段时间.

1.2.2 单颗粒碰撞电化学测试 将上述孵育结束后的溶液(110 μ L)加入 10 mL 0.8 mmol/L HClO₄ 溶液中, 超声 1 min 使其分散均匀. 碰撞测试条件参照前期工作^[26], 具体为采用碳纤维微电极(Carbon fiber microelectrode, CFME)为工作电极, Pt 丝为对电极, Ag/AgCl (3 mol/L KCl) 为参比电极, 在 -0.22 V (*vs.* RHE) 下进行电流时间(*i-t*) 曲线测试(测试时间不超过 30 min), 采样间隔为 3 ms.

2 结果与讨论

2.1 6-MCH 在 Au NPs 表面自组装的可行性

采用柠檬酸钠还原法所制备的球型 Au NPs, 其直径(*d*) 约为 30 nm [图 1(A) 和 (B)]. 如图 1(C) 和 (D) 所示, 当自组装体系中仅含 Au NPs 时, 测得水合粒径约为 38 nm, 与其金属核粒径相吻合, 紫外吸收峰 $\lambda_{\text{max}}=534$ nm; 而当自组装体系中同时含有 Au NPs 和 6-MCH 时, 水合粒径明显增大, 约为 304 nm, 此时, 在大约 700 nm 处出现肩峰, 这是由于在 6-MCH 分子间氢键的作用下, 球型 Au NPs 组装成链状, 因而在 700 nm 附近出现特征吸收峰^[27,28]. 综上可知, 烷硫醇小分子可在 Au NPs 表面自组装.

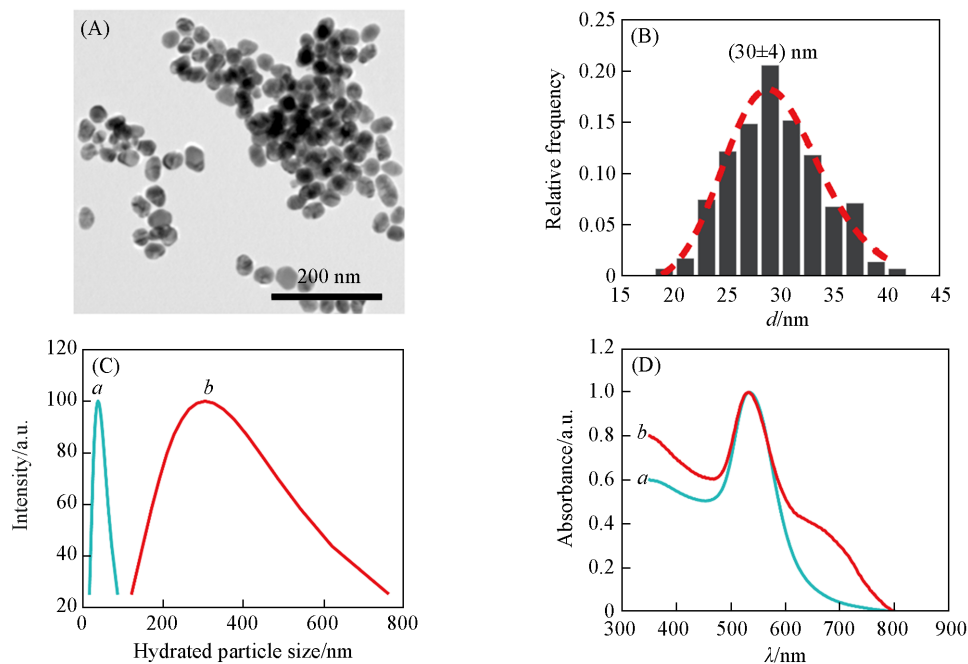


Fig. 1 TEM image for the synthesized Au NPs(A), and corresponding histograms showing statistical size distributions determined from TEM image [the statistic (*n*): 300] (B), comparisons of hydrated particle size (C) and UV-Vis absorption spectra (D) for Au NPs before (a) and after (b) 73 mmol/L 6-MCH added into Au NPs at 23 $^{\circ}$ C for 10 min

2.2 6-MCH 组装前后 Au NPs 碰撞信号的比较

如图 2(A) 和 (B) 所示, 在碰撞测试中所用工作电极为圆盘状玻璃密封的 CFME^[26], 在 5.0 mmol/L K₃Fe(CN)₆/0.1 mol/L KCl 中测得极限扩散电流约为 7.5 nA, 由式(1)换算得到实际半径为 5.2 μ m, 代

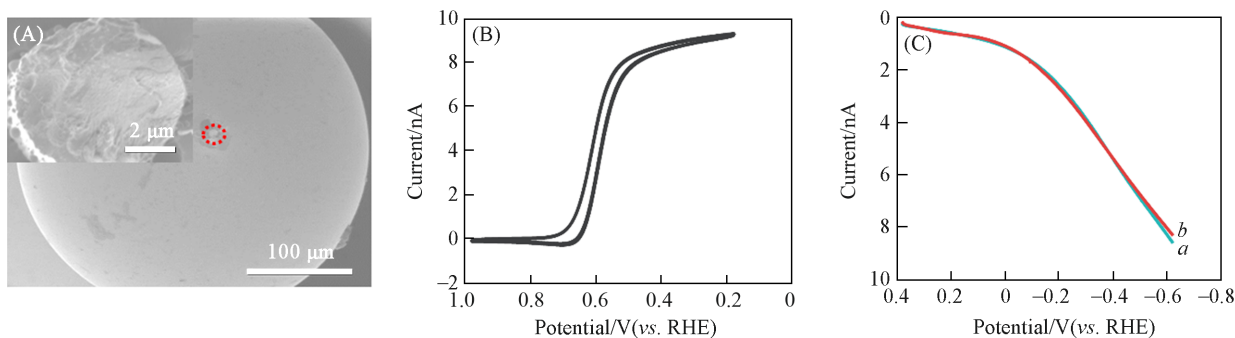


Fig. 2 SEM image of disk CFME (insert: the high-magnification SEM image of CFME) (A), cyclic voltammetry scans of 5.0 mmol/L $K_3Fe(CN)_6$ /0.1 mol/L KCl with a scan rate of 50 mV/s for CFME (B) and CFME in 0.8 mmol/L $HClO_4$ before (a) and after (b) 73 mmol/L 6-MCH added into Au NPs at 23 °C for 10 min (C)

入式(2)可知其粗糙度约为 $2.2^{[29]}$.

$$i_{ss} = 4nFDca \quad (1)$$

式中: i_{ss} (A) 为 CFME 的极限扩散电流; D (m^2/s) 和 c (mmol/L) 分别为反应物 $K_3Fe(CN)_6$ 的扩散系数及浓度, 分别为 $7.6 \times 10^{-6} m^2/s$ 和 5.0 mmol/L; n 为转移电子数 ($n=1$); F (96500 C/mol) 为法拉第常数; a (m) 为 CFME 的实际半径.

$$\rho = \frac{A_m}{A_g} = \frac{\pi a^2}{\pi r^2} \quad (2)$$

式中: ρ 为 CFME 的粗糙度; A_m (μm^2) 为实际面积; A_g (μm^2) 为几何面积; r 为理论半径, 即 3.5 μm.

由图 2(C) 可知, 有/无 6-MCH 时测得的 CV 曲线基本一致, 表明烷硫醇小分子对基底电极 CFME 的影响可基本忽略^[30].

基于此, 分别采集 6-MCH 组装前及组装后的 Au NPs 的碰撞信号, 如图 3(A)~(C) 所示, 当碰撞测

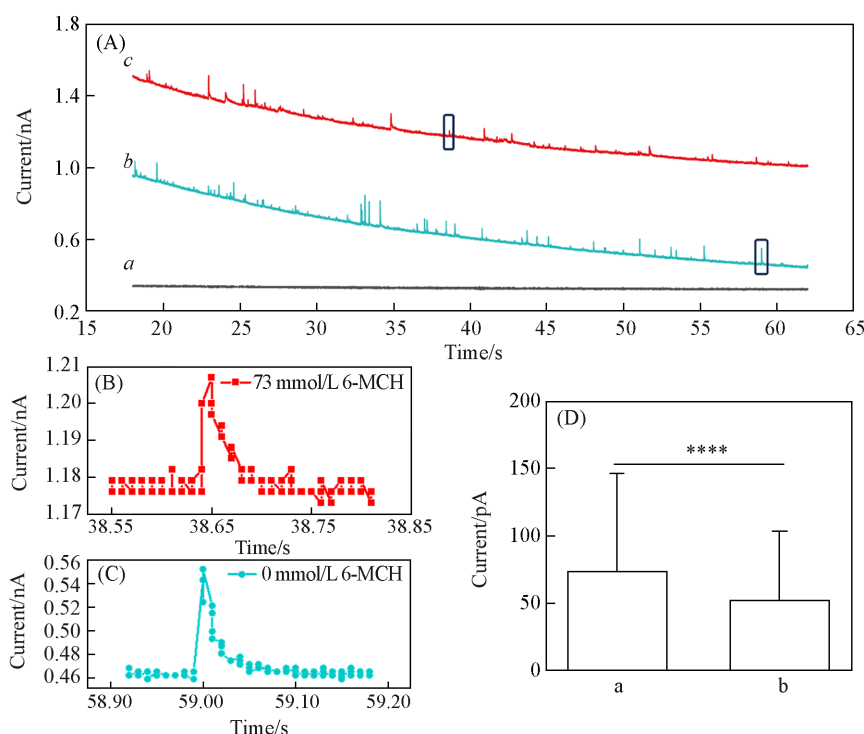


Fig. 3 $i-t$ Plots in 0.8 mmol/L $HClO_4$ in the absence of Au NPs (a) and before (b) and after (c) 73 mmol/L 6-MCH added into Au NPs at 23 °C for 10 min (A), close-up views of the current transients within solid boxes of (A) (B, C), current intensity measured before (a) and after (b) 73 mmol/L 6-MCH added into Au NPs at 23 °C for 10 min (**** $P < 0.0001$) (D)

试体系中既无 Au NPs, 又无 6-MCH 时, 无明显峰信号; 当只含有 Au NPs 时, 出现大量峰信号; 而当同时含有 Au NPs 与 6-MCH 时, 部分峰信号变小, 表明 6-MCH 仅与体系中的部分 Au NPs 发生作用, 剩余 Au NPs 基本不受影响, 体现了组装过程中的单颗粒异质性. 各随机统计 300 个信号, 可知不含 6-MCH 时, Au NPs 催化氢析出的平均电流强度 (i_p) 为 (73 ± 72) pA; 而加入 6-MCH 后, 测得催化析氢的电流值显著降低 [图 3(D)]. 这是由于 6-MCH 在 Au NPs 表面发生部分自组装, 而组装后所形成的巯基小分子自组装单层膜会阻碍反应物在颗粒活性位点上的吸附及解离反应, 从而降低 Au NPs 对析氢等异相电子转移反应的催化活性^[23].

2.3 烷硫醇在 Au NPs 表面的自组装行为

2.3.1 烷硫醇小分子浓度的影响 为了探究自组装体系中的烷硫醇小分子浓度对自组装行为的影响, 向 0.1 mL 纯化的 Au NPs 中加入 10 μ L 不同浓度的 6-MCH, 在 23 $^{\circ}$ C 下反应 10 min 后进行碰撞测试 [图 4(A)]. 由图 4(B) 可知, 随着自组装体系中 6-MCH 浓度的增大, 测得的电流强度逐渐减小, 这表明在相同时间内, 6-MCH 在 Au NPs 表面吸附得越来越多, 与烷硫醇在 Au NPs 表面扩散控制的 Langmuir 吸附速率强烈依赖于烷硫醇的浓度相吻合^[31]. 当 $c_{6\text{-MCH}}=73$ mmol/L 时, 平均电流强度达到最小值, 继续增加浓度, i_p 基本不变, 表明此时 Au NPs 表面 6-MCH 的自组装基本达到饱和.

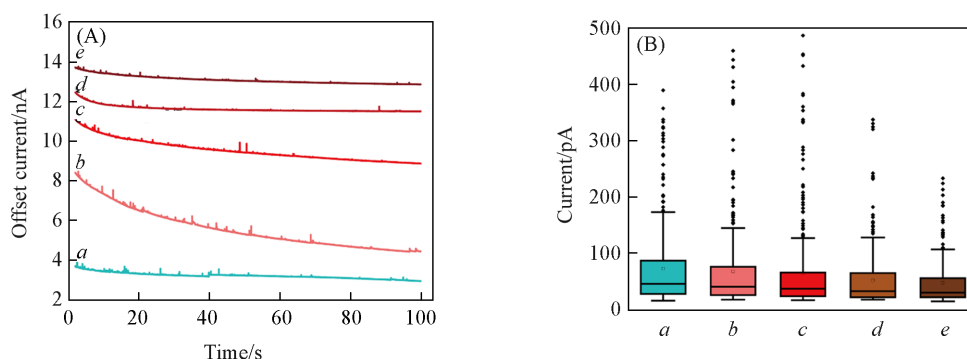


Fig. 4 *i-t* Plots of Au NPs assembled with different concentrations of 6-MCH at 23 $^{\circ}$ C for 10 min(A) and the distributions of the current intensity for Au NPs assembled with different concentrations of 6-MCH at 23 $^{\circ}$ C for 10 min, $n=300$ (B)

$c_{6\text{-MCH}}$: a. 0 nmol/L; b. 7.3 nmol/L; c. 0.73 μ mol/L; d. 73 mmol/L; e. 0.73 mol/L.

然而, DLS 结果却显示, 当 $c_{6\text{-MCH}}=0.73$ μ mol/L 时, 测得的水合粒径明显大于 $c_{6\text{-MCH}}=73$ mmol/L 时 (图 5), 这是由于 DLS 统计的是多个颗粒的平均散射光强, 由于散射光强度与颗粒水合粒径的 6 次方成正比, 所以当体系中颗粒浓度较低, 少数大颗粒便会使得水合粒径整体偏大^[32], 这体现了在单颗粒水平上检测烷硫醇自组装行为的必要性.

2.3.2 自组装孵育温度的影响 考虑到温度对烷硫醇 SAM 的形成影响较大, 接着, 探究了不同温度下 6-MCH 在 Au NPs 表面的组装量 [图 6(A)]. 如图 6(B) 所示, 随着孵育温度的升高, 测得的峰信号逐渐变小, 当温度达到 45 $^{\circ}$ C 时, $i_p=(53 \pm 51)$ pA, 达到最小值, 表明该温度下 6-MCH 在 Au NPs 表面的组装量最大; 而当温度继续升至 55 $^{\circ}$ C 时, 出现较多大信号, i_p 升至 (63 ± 59) pA, 可能是孵育温度太高导致部分 Au NPs 在自组装过程中发生不可逆团聚^[33], 超声 1 min 仍无法将其重新分散, 使得后续碰撞测试体系中存在大量的

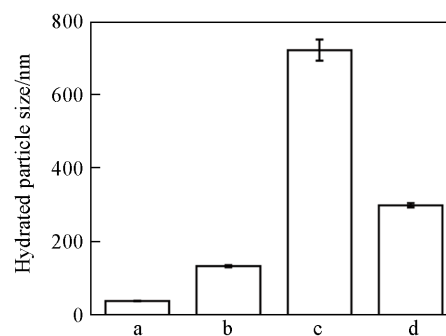


Fig. 5 Comparisons of hydrated particle size for Au NPs assembled with different concentrations of 6-MCH at 23 $^{\circ}$ C for 10 min, $n=3$

$c_{6\text{-MCH}}$: a. 0 nmol/L; b. 7.3 nmol/L; c. 0.73 μ mol/L; d. 73 mmol/L.

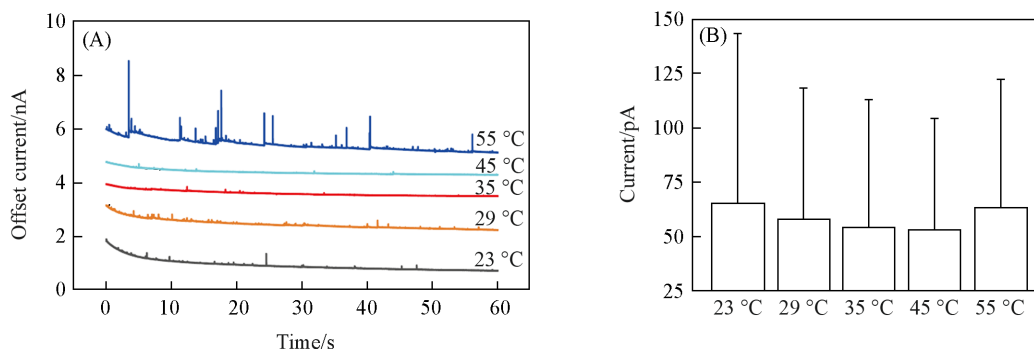


Fig. 6 *i-t* Plots(A) and current intensity(B) for Au NPs assembled with 0.73 $\mu\text{mol/L}$ 6-MCH for 10 min at different temperatures

Au NPs 聚集体.

2.3.3 烷硫醇小分子结构的影响 为了探究间隔链长度及头基种类对自组装效率的影响, 将 Au NPs 与 0.73 $\mu\text{mol/L}$ 6-MCH, 3-MCP 和 3-MPA 在 35 $^{\circ}\text{C}$ 下分别反应 10 min, 然后在相同条件下进行碰撞测试. 由图 7(A) 可知, Au NPs 与 3 种烷硫醇组装后所得信号均为峰信号, 其中, 与 3-MPA 反应后所得碰撞信号明显大于其它两种分子. 如图 7(B) 所示, 各随机统计约 300 个信号, 发现此时 i_p 由大到小顺序为 3-MPA [(62 \pm 67) pA] > 6-MCH [(54 \pm 59) pA] > 3-MCP [(50 \pm 48) pA], 这表明烷烃链长度及功能头基种类确实会影响自组装效率. 一定程度上烷烃链越长, 组装效率越低^[31]; 当烷烃链长度一致, 功能头基由羟基变为羧基后, 由于羧酸根与 Au NPs 的柠檬酸配体之间存在较强的静电排斥作用, 从而导致相同条件下 3-MPA 在 Au NPs 表面组装量较少.

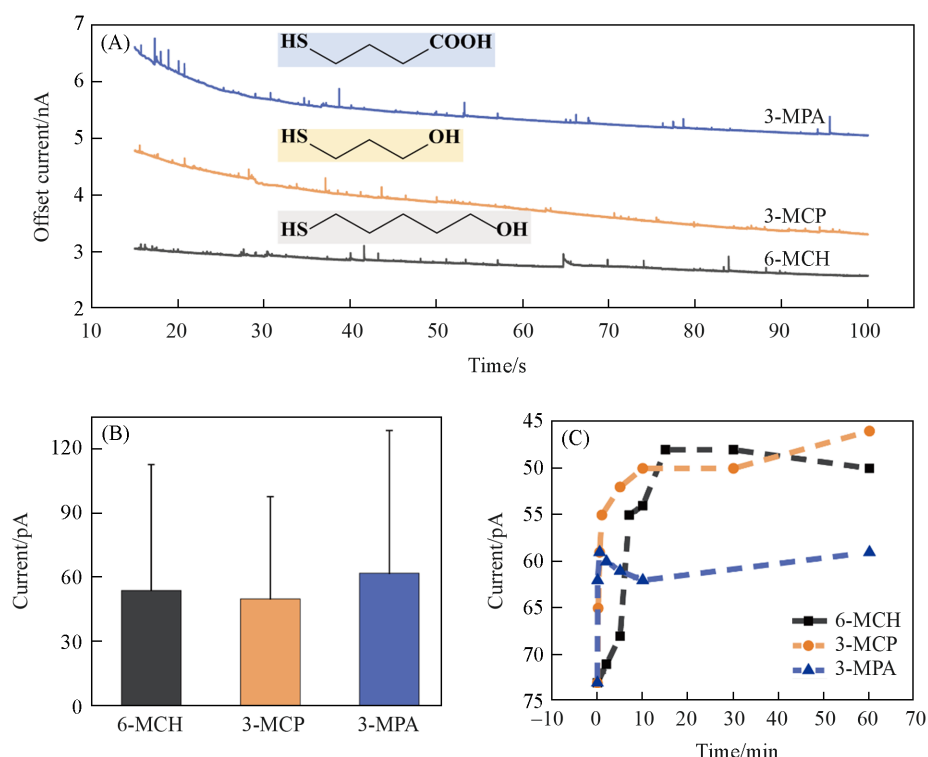


Fig. 7 *i-t* Plots(A) and current(B) of Au NPs assembled with different alkanethiols(0.73 $\mu\text{mol/L}$) at 35 $^{\circ}\text{C}$ for 10 min, the curves of the current over time for three types of alkanethiols assembled Au NPs(C)

接着, 在同样的实验条件下研究了这 3 种烷硫醇小分子的自组装动力学行为, 其碰撞信号的电流强度值随孵育时间的变化曲线见图 7(C), 6-MCH, 3-MCP 及 3-MPA 的自组装曲线均由一个快速吸附过

程和一个较慢的重组过程组成。由于静电排斥作用, 3-MPA的吸附量明显低于其它两种分子。3-MCP与6-MCH组装稳定后测得的电流强度值相接近, 表明二者的最大吸附量基本一致, 但由于6-MCH的烷基链更长, 运动更慢, 导致其较晚达到吸附最大值^[31]。由下式计算得到吸附物种占整颗Au NPs面积的百分数, 即表面覆盖度(Γ):

$$\Gamma = \frac{i_{p,t} - i_{p,0s}}{i_{p,3600s} - i_{p,0s}} \quad (3)$$

式中: $i_{p,0s}$ 为裸Au NPs测得的电流强度值; $i_{p,t}$ 为自组装过程中的某个时间点测得的电流强度值; $i_{p,3600s}$ 为组装反应3600 s后测得的电流强度值, 用来代替Au NP被烷硫醇小分子完全覆盖后的电流强度值。

与6-MCH及3-MCP相比, 由于3-MPA非常快达到吸附平衡($t=0.5$ min), 且在 $t=0.05$ min时已进入吸附后期, 导致3-MPA的吸附前期检测困难, 故只作6-MCH与3-MCP的 $-\ln(1-\Gamma)$ 随 $t^{1/2}$ 的变化曲线。图8(A)和(B)证明了6-MCH与3-MCP的快速吸附过程均符合扩散控制的Langmuir模型:

$$\Gamma = 1 - \exp(-k_a ct^{1/2}) \quad (4)$$

式中: k_a (L/mol)为烷硫醇分子的吸附动力学常数; c 为烷硫醇分子的浓度($0.73 \mu\text{mol/L}$); t (s)为反应时间。

由拟合直线的斜率换算得到6-MCH与3-MCP的吸附动力学常数分别为 0.33×10^6 和 1.58×10^6 L/mol, 进而可由下式估算得到二者的吸附反应的自由能变(ΔG), 分别为 -32.5 和 -36.5 kJ/mol。

$$\Delta G = -RT \ln k_a \quad (5)$$

式中: R ($8.314 \text{ mol} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)为摩尔常数; T (K)为开氏温度。

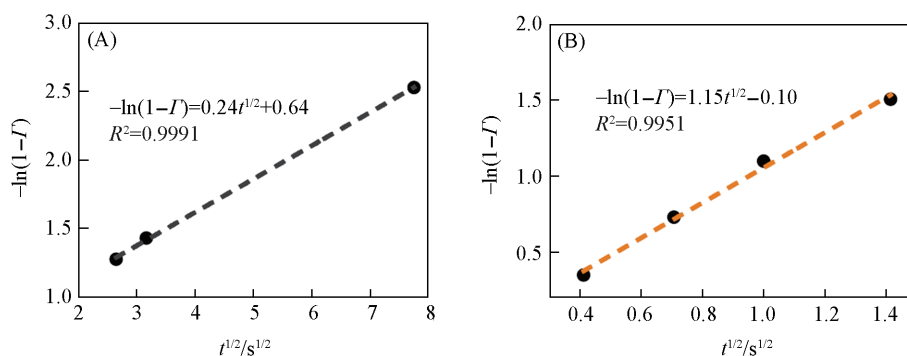


Fig. 8 Curves of $-\ln(1-\Gamma)$ changing with $t^{1/2}$ for 6-MCH(A) and 3-MCP(B)

6-MCH与3-MCP的吸附自由能变与文献报道的烷硫醇在金电极表面的吸附自由能变相接近^[34]。此外, 6-MCH的吸附自由能变比3-MCP高 4.0 kJ/mol, 即间隔链中每增加一个亚甲基(CH_2), 吸附自由能变增加约 1.3 kJ/mol, 反映了6-MCH更难吸附在Au NPs表面。这是因为烷硫醇小分子的亲疏水性会通过影响与溶剂间^[7,31]或基底间^[30]的作用, 从而影响组装效率。而与3-MCP相比, 6-MCH的烷基链更长, 疏水性更强, 导致其与Au NPs亲水性的柠檬酸配体之间的作用更弱^[35], 因而更难吸附。

3 结 论

基于烷硫醇SAM对Au NPs的活性面积及催化析氢电流的影响, 采用单颗粒碰撞电化学分析法在单颗粒水平上探究了烷硫醇在Au NPs表面的自组装行为, 包括自组装动力学过程, 以及自组装反应温度、烷硫醇浓度和分子结构的影响。研究发现, 6-MCH, 3-MCP及3-MPA 3种烷硫醇分子在Au NPs表面的自组装过程均由快速吸附及缓慢重组所组成, 因而6-MCH在Au NPs表面的吸附量在一定范围内随浓度及反应温度的升高而增大。此外, 6-MCH与3-MCP的最大吸附量基本相同, 但由于6-MCH的烷基链更长、运动更慢且吸附自由能变比3-MCP高约 4.0 kJ/mol, 导致其较晚达到吸附最大值; 而3-MPA的吸附量则明显低于3-MCP, 这与3-MPA的功能头基羧酸根与Au NPs的柠檬酸配体间存在较强的静电排斥作用相吻合。研究结果表明, 单颗粒碰撞电化学分析法有望作为一种互补的方法, 用于纳米颗

粒表面小分子自组装过程的准确表征.

参 考 文 献

- [1] Whitesides G. M., Mathias J. P., Seto C. T., *Science*, **1991**, 254(5036), 1312—1319
- [2] Inkpen M. S., Liu Z. F., Li H., Campo L. M., Neaton J. B., Venkataraman L., *Nat. Chem.*, **2019**, 11(4), 351—358
- [3] Zhu M. Z., Lanni E., Garg N., Bier M. E., Jin R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(4), 1138—1139
- [4] Chen Y. P., Xianyu Y. L., Jiang X. Y., *Acc. Chem. Res.*, **2017**, 50(2), 310—319
- [5] Shang H., Wallentine S. K., Hofmann D. M., Zhu Q., Murphy C. J., Baker L. R., *Chem. Sci.*, **2020**, 11(45), 12298—12306
- [6] Vericat C., Vela M. E., Benitez G., Carro P., Salvarezza R. C., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39(5), 1805—1834
- [7] Thiagarajan S., Price E., Connors L., Dettman A., Koh A. S., *Langmuir*, **2022**, 38(44), 13506—13521
- [8] Kurashige W., Yamaguchi M., Nobusada K., Negishi Y., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3(18), 2649—2652
- [9] Davantès A., Nigen M., Sanchez C., Renard D., *Langmuir*, **2024**, 40(1), 529—540
- [10] Shumbula N. P., Ndala Z. B., Nkabinde S. S., Kolokoto T., Shumbula P. M., Mdluli P. S., Hlatshwayo T., Mlambo M., Moloto N., *J. Mol. Struct.*, **2020**, 1221, 128801
- [11] Guo Y., Sun Y., Wang Y., He H., Zhu Y., *J. Solid State Electrochem.*, **2018**, 23(1), 91—100
- [12] Schubert C., *Nature*, **2011**, 480, 133—137
- [13] Altschuler S. J., Wu L. F., *Cell*, **2010**, 141(4), 559—563
- [14] Patrice F. T., Qiu K., Ying Y. L., Long Y. T., *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2019**, 12(1), 347—370
- [15] Zhou Y. G., Rees N. V., Compton R. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50(18), 4219—4221
- [16] Quinn B. M., Van't Hof P. G., Lemay S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126(27), 8360—8361
- [17] Dick J. E., Renault C., Bard A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137(26), 8376—8379
- [18] Xiao X. Y., Bard A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(31), 9610—9612
- [19] Kaliyaraj Selva Kumar A., Compton R. G., *ACS Catal.*, **2022**, 12(8), 4754—4764
- [20] Azimzadeh Sani M., Tschulik K., *Curr. Opin. Electrochem.*, **2023**, 37, 101195
- [21] Xu W., Zheng J. J., Li Y. A., Gao X., Ji X., Zhou Y. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(41), e202306185
- [22] Bai Y. Y., Feng Z. T., Yang Y. J., Yang X. Y., Zhang Z. L., *Anal. Chem.*, **2022**, 94(2), 1302—1307
- [23] Xiao X., Pan S., Jang J. S., Fan F., Bard A. J., *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(33), 14978—14982
- [24] Xiang Z. P., Tan A. D., Fu Z. Y., Piao J. H., Liang Z. X., *J. Energy Chem.*, **2020**, 49, 323—326
- [25] Frens G., *Nat. Phys. Sci.*, **1973**, 241, 20—22
- [26] Bai Y. Y., Yang H. Y., Qin J. F., Yang G., Zhang Y. Q., Peng D. Q., *Chin. J. Anal. Chem.*, **2023**, 51(12), 1898—1906(白乙艳, 杨海英, 秦建芳, 杨刚, 张艳清, 彭得群. 分析化学, **2023**, 51(12), 1898—1906)
- [27] Nguyen V. P., Qian W., Zhe J., Henry J., Wang M., Liu B., Zhang W., Wang X., Paulus Y. M., *Adv. Mater.*, **2023**, 35(31), 2302069
- [28] Abbas A., Kattumenu R., Tian L., Singamaneni S., *Langmuir*, **2013**, 29(1), 56—64
- [29] Zhang B., Galusha J., Shiozawa P. G., Wang G. L., Bergren A. J., Jones R. M., White R. J., Ervin E. N., Cauley C. C., White H. S., *Anal. Chem.*, **2007**, 79(13), 4778—4787
- [30] Bai Y. Y., *Biosensors*, **2024**, 14(8), 393
- [31] Bhadra P., Siu S. W. I., *Langmuir*, **2021**, 37(5), 1913—1924
- [32] Mehrabi K., Nowack B., Arroyo Rojas Dasilva Y., Mitrano D. M., *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, 51(10), 5611—5621
- [33] Sokolov S. V., Tschulik K., Batchelor-McAuley C., Jurkschat K., Compton R. G., *Anal. Chem.*, **2015**, 87(19), 10033—10039
- [34] Guo Y., Li J., He H., Zhao J. W., *J. Anal. Sci.*, **2014**, 30(1), 39—43(郭彦, 李俊, 何辉, 赵健伟. 分析科学学报, **2014**, 30(1), 39—43)
- [35] Pumford A., White R. J., *Anal. Chem.*, **2024**, 96(12), 4800—4808

(Ed.: Y, K, S)