

离子液体中 PMBA 脱羧反应及界面水影响的电化学 SERS 研究

秦海敬, 贺乾军, 徐敏敏, 袁亚仙, 姚建林

(苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123)

摘要 基于气-液界面自组合法和转移技术制备了负载 Au 纳米粒子单层膜的玻碳电极 (Au MLF@GC), 并将其用于离子液体-电化学体系界面过程现场的研究. 以对巯基苯甲酸 (PMBA) 的表面等离子共振 (SPR) 催化脱羧生成苯硫酚 (TP) 反应为探针, 采用电化学-表面增强拉曼光谱 (SERS) 技术, 通过电位阶跃法研究了其在离子液体体系中的反应动力学行为. 结果表明, 亲水性离子液体 [BMIm]BF₄/Au MLF@GC 的零电荷电位 (pzc) 为 -0.95 V, PMBA 脱羧反应仅在 pzc 以正区间发生; 通过 SERS 谱峰强度变化以二级反应拟合获得该反应的速率常数, 发现其反应速率常数的对数与阶跃后电位呈线性关系; 随着体系外加水的含量 (摩尔分数) 由 0 增至 0.001 和 0.003, 阶跃后发生脱羧反应的起始电位负移, 且同一阶跃电位下反应速率常数随着外加水量的增加而增大.

关键词 离子液体; 表面增强拉曼光谱; 电化学; 脱羧反应速率常数; 零电荷电位

中图分类号 O646.2

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230349

Electrochemical-SERS Investigation on the Decarboxylated Reaction of PMBA in Ionic Liquid and Influence of Interfacial Water

QIN Haijing, HE Qianjun, XU Minmin, YUAN Yaxian, YAO Jianlin*

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

Abstract Based on the gas-liquid interface self-assembly method and transfer technology, a glassy carbon electrode loaded with Au nanoparticles monolayer (Au MLF@GC) was prepared, and it was employed to *in situ* study the interfacial processes of ionic liquid electrochemical systems. The decarboxylation of *p*-mercaptobenzoic acid (PMBA) catalyzed by surface plasmon resonance (SPR) to phenylthiophenol (TP) as the probe reaction, the electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) was developed to investigated the kinetic behaviours of the reaction of PMBA in [BMIm]BF₄ systems *via* the potential-step method. The potential of zero charge (pzc) of the hydrophilic ionic liquid [BMIm]BF₄/Au MLF@GC was determined to be -0.95 V by the differential capacitance and *i-t* measurements for electrode immersion. The decarboxylation of PMBA occurred in the positive region of the pzc, and the reaction rate constant was determined based on the second order kinetic reaction and change of the SERS intensities of relevant peaks. The linear relationship between the logarithm of the reaction rate constant and the step potential was resolved. With the addition of extra-water (X_w) from 0 to 0.001 and 0.003 (molar ratio), the initial step potential was shifted negatively, and the reaction rate constant increased with the addition of water at the same step potential.

Keywords Ionic liquid; Surface-enhanced Raman spectroscopy; Electrochemistry; Decarboxylated reaction rate constant; Potential of zero charge

收稿日期: 2023-07-29. 网络首发日期: 2023-10-20.

联系人简介: 姚建林, 男, 博士, 教授, 主要从事光谱电化学研究. E-mail: jlyao@suda.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (批准号: 22172109, 21773166) 和江苏省高等学校自然科学研究重大项目 (批准号: 21KJA150009) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22172109, 21773166) and the Key Program of Natural Science Research Project of Jiangsu Colleges and Universities, China (No. 21KJA150009).

离子液体作为一种绿色环保型溶剂,在催化^[1]、分离提纯^[2]和纳米材料制备^[3]等领域受到青睐.与传统溶剂相比,离子液体在室温下呈液态,完全由阴、阳离子组成,具有导电性好、电化学窗口宽、蒸气压低以及热稳定性高等特点^[4],使其在电化学领域的研究中(如电沉积^[5]、电合成^[6]、电催化^[7]、燃料电池^[8]、太阳能电池^[9]、超级电容器^[10]以及电化学反应^[11]等)发挥重要作用.

电化学界面是分子吸附和发生化学反应的场所,目前,相关研究主要集中在界面组成、界面结构、界面物种吸附取向、界面反应机理以及界面反应动力学等方面.对于离子液体体系,由于常规环境中水的存在,即使是强疏水性的离子液体,在合成和使用过程中也难以避免少量来自空气中的水^[12].与完全“干燥”的离子液体相比,水的存在显著地影响体系的物理化学性质(如黏度和电导率),特别是固液两相的界面结构、分子吸附、界面反应等也受到影响.水的引入可改变离子液体阴阳离子之间的相互作用、离子液体/电极界面的双电层结构,导致电化学窗口、零电荷电位(Potential of zero charge, pzc)及扩散系数等发生变化,最终影响电化学吸附及反应动力学.因此,离子液体/电极界面水结构的研究备受关注^[13].但由于水的拉曼散射截面非常小,且在贵金属电极表面的吸附较弱,使离子液体中本体微量水的拉曼光谱检测难以实现,界面水的研究更为困难^[14],迫切需要发展其它替代的方法实现界面水的研究.

表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)是一种表界面高灵敏度检测技术,具有快速、无损和原位检测等优点^[15].然而一种均匀性优良、可靠性高且具有普适性的SERS基底,不仅可提高基底表面物种分析和界面反应监测的准确性、可比性和可信度,还可拓展SERS技术在电化学研究中的应用和发展^[16,17].

本文基于气液界面自组装法和转移技术,制备了负载 Au 纳米粒子单层膜的玻碳电极(Au MLF@GC),并将其用于电化学体系的研究. Au MLF@GC 活性电极兼具高均匀性、高活性于一体,既接近模型体系,又与实际应用接近,可成为电化学-SERS 乃至电化学全面研究的理想电极.以对界面水和电位极其敏感的对巯基苯甲酸(PMBA)的表面等离子共振(Surface plasmon resonance, SPR)催化脱羧生成苯硫酚(TP)反应为探针,结合理想的 Au 纳米粒子单层膜电极,采用电化学现场 SERS 技术以间接方式研究离子液体中水的界面行为,以及对界面反应的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯金酸(HAuClO_4)、柠檬酸三钠(cit)、盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)和无水乙醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w=10000$),分析纯, Sigma-Aldrich 公司;对巯基苯甲酸(PMBA),分析纯,日本化成工业株式会社;1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{BMIm}]\text{BF}_4$),纯度 99.0%,青岛奥立科新材料科技有限公司;超纯水(电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$).

XploRA Plus 型共聚焦显微拉曼光谱仪(Raman),日本 Horiba 公司;CHI631B 型号电化学工作站,上海辰华仪器公司;ZF-3 型恒电位仪,上海正方电子有限公司.

1.2 实验过程

1.2.1 Au MLF 的制备 采用经典的 Frens^[18]方法制备 15 nm Au 纳米粒子种子液:将 100 mL 0.01%(质量分数)的 HAuCl_4 水溶液加入圆底三口烧瓶中,在剧烈搅拌、冷凝回流的状态下,油浴加热至沸腾并保持 15 min,然后迅速注入 2 mL 1%(质量分数)的 cit 水溶液,溶液颜色由淡黄色变为黑色,最后逐渐变为清澈透明的酒红色.继续沸腾 15 min 后,自然冷却至室温.

采用种子生长法制备 30 nm Au 纳米粒子^[19]:将 25 mL 上述制备的 15 nm Au 纳米粒子种子液在温和搅拌下,依次加入 1 mL 1%的 cit 水溶液、1 mL 1%(质量分数)的 PVP 水溶液和 20 mL 25 mmol/L 的 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 水溶液.以 1 mL/min 的速率滴加 20 mL 0.1%(质量分数)的 HAuCl_4 水溶液.结束后继续搅拌反应 1 h,溶液由酒红色变为紫红色,即制得 30 nm 左右的 Au 溶胶.

采用气液界面成膜法制备 Au MLF.将 3 mL 上述制得的 30 nm Au 纳米粒子溶胶加入自制挥发装置

中,并将其放置于45 °C烘箱中干燥16 h^[20].此时,在气液界面上形成一层均匀致密的Au MLF.

1.2.2 Au MLF@GC 电极的制备 采用提拉法将上述制备的Au MLF转移至硅片表面,随后立即倒扣在干净的玻碳电极表面,静置干燥后,取下硅片,即制得Au MLF@GC的SERS活性电极.

1.2.3 Au MLF@GC 电极表面分子修饰 将10 μL 0.01 mol/L PMBA溶液滴加在上述制备的电极表面,室温下保留约40 min后,用无水乙醇多次淋洗,用N₂气吹干后待用^[21].

1.2.4 离子液体的前处理 [BMIm]BF₄使用前需进行真空加热除水干燥处理,将4A级分子筛在马弗炉中加热至350 °C并保持8 h后,在干燥器中冷却至室温,取出加入至[BMIIm]BF₄中浸泡24 h,以除去其中的大部分水.使用前将[BMIIm]BF₄转移至圆底烧瓶中,真空条件(10² Pa)、80 °C油浴下,加热8 h,以除去离子液体中的痕量水^[22].

2 结果与讨论

2.1 “干燥”[BMIm]BF₄体系

已有研究表明,PMBA在SPR催化下发生脱羧生成TP分子^[23],SPR是驱动催化反应的决定性因素.且该反应为二级反应,根据二级反应动力学公式:

$$\frac{I_{\text{SERS,TP}}}{I_{\text{SERS,PMBA}}} = \frac{[I_{996\text{ cm}^{-1}}]_t}{[I_{1585\text{ cm}^{-1}}]_t} = kt(k \propto ak_2) \quad (1)$$

式中:[$I_{996\text{ cm}^{-1}}]_t$]表示反应到 t 时刻时,归属于TP的996 cm⁻¹处环面内弯曲振动峰强度; $k(\text{s}^{-1})$ 为该反应的表观速率常数,与二级反应速率常数 $k_2(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$ 成正比例关系; a 为比例系数.以归属于产物TP的996 cm⁻¹处环面内弯曲振动峰与归属于反应物PMBA的1585 cm⁻¹处C—C伸缩振动峰的相对强度($I_{996\text{ cm}^{-1}}/I_{1585\text{ cm}^{-1}}$)随时间变化的曲线进行拟合获得反应速率常数^[24].PMBA脱羧反应明显受电极电位的影响,在激光照射下,在较负的电位区间通常不发生反应,在相对较正的电位区间内可发生反应.因此,实验可采用电位阶跃法研究电极电位对PMBA脱羧反应的影响,即,从不发生反应的电位阶跃至不同的反应电位,并连续测试SERS光谱,记录反应变化过程.

在“干燥”[BMIm]BF₄体系(经干燥预处理,无额外水)中,在-1.0 V(*vs.* Pt,除特别说明外,以下均相同)下保持100 s后,立即将电位阶跃至-0.3 V,得到PMBA随时间变化的SERS谱图[图1(A)和(B)]以及TP与PMBA谱峰的相对强度随时间变化的曲线[图1(C)].值得说明的是,该电极的SERS活性和均匀性均符合数据的横向和纵向对比的要求,便于在考察单变量因素下的界面脱羧反应(电极的详细性能见本文支持信息图S1).

在图1(A)和(B)中,在-1.0 V保持的100 s区间内,并未观察到位于996 cm⁻¹处归属于产物TP的特征峰,说明此时PMBA未发生SPR催化脱羧反应;当电位阶跃至-0.3 V后,996 cm⁻¹处开始出现新峰,

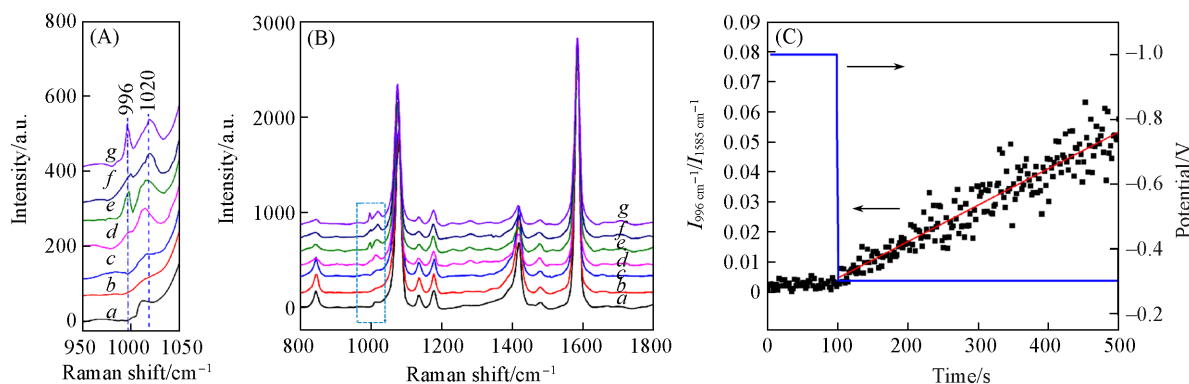


Fig. 1 Time-dependent SERS spectra in different Raman shifts of 950—1050 cm⁻¹(A) and 800—1800 cm⁻¹(B) at 0 s(a), 50 s(b), 100 s(c), 200 s(d), 300 s(e), 400 s(f), 500 s(g) and $I_{996\text{ cm}^{-1}}/I_{1585\text{ cm}^{-1}}$ -time profile(C) of decarboxylation process on PMBA modified Au MLF@GC surfaces with potential step of -1.0—-0.3 V in “dry” [BMIm]BF₄

说明此时脱羧反应发生. 为了测定该实验条件下的反应速率常数, 对产物与反应物谱峰的 $I_{996\text{ cm}^{-1}}/I_{1585\text{ cm}^{-1}}$ 随时间变化的曲线进行拟合[图 1(C)]. 可见, 在 -1.0 V 保持 100 s 时间内, $I_{996\text{ cm}^{-1}}/I_{1585\text{ cm}^{-1}}$ 的值几乎不发生变化, 此时反应速率常数为零, 即未发生脱羧反应; 当电位由 -1.0 V 阶跃至 -0.3 V 时, $I_{996\text{ cm}^{-1}}/I_{1585\text{ cm}^{-1}}$ 值随时间的延长逐渐增大, 500 s 时增大至 0.05 , 通过二级反应动力学公式拟合分析, 得到该条件下的反应速率常数约为 0.12 ms^{-1} .

将电位由 -1.0 V 分别阶跃至 $-0.8, -0.6, -0.5, -0.4, -0.3$ 和 -0.2 V , 结果如图 S2(见本文支持信息)所示.

可见, 电位从 -1.0 V 阶跃至 -0.8 V 时, 脱羧反应缓慢发生, 反应速率常数为 0.015 ms^{-1} , 随着电位继续向 $-0.6, -0.5, -0.4, -0.3$ 及 -0.2 V 阶跃, 反应速率常数依次为 $0.018, 0.090, 0.094, 0.120$ 和 0.340 ms^{-1} , 由此说明随着阶跃电位正移, 反应速率常数逐渐增大.

为了进一步研究反应速率常数与电极电位的关系, 分别以反应速率常数 k 和反应速率常数的对数 $\ln k$ 对阶跃电位作图(图 2). 可见, k 与所施加的电极电位成指数关系[图 2(A)], $\ln k$ 与所施加的电极电位呈现较好的线性关系[图 2(B)]. 从电化学-SERS体系的角度, 电位可以改变电极界面反应的活化能(ΔG), 即 $\Delta G = -ZEF$ (其中, Z 为转移的电子数; E 为施加的电极电位; F 为法拉第常数). 从热力学角度看, $\Delta G = -RT\ln K$ (其中, K 为反应平衡常数; T 为温度; R 为气体摩尔常数). 将上述两个公式结合起来, 得到 $\ln K = ZFE/RT$, 即 $\ln K$ 与 E 呈线性关系, 且这一结论在水溶液体系与离子液体体系均成立^[25], 这也说明该反应的速率常数与平衡常数之间存在一定的定量关系, 但需要全面解析反应机理后才能得到相应的定量关系.

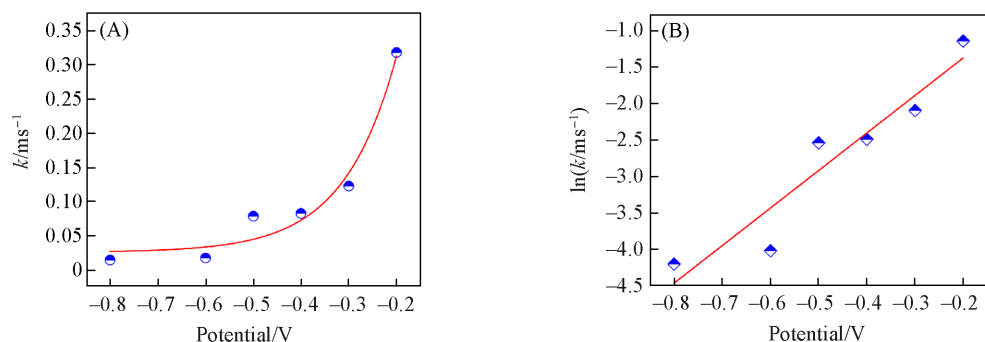


Fig. 2 Reaction rate constant k -potential profile(A) and logarithm of reaction rate constant $\ln k$ -potential profile(B) during the decarboxylation process of PMBA

为了进一步测定 PMBA 在离子液体中发生催化脱羧反应的电极电位, 对 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 的 pzc 进行测试. 分别采用微分电容法^[26]和计时电流法(i - t 曲线法)进行测试, 具体实验方法见本文支持信息. 图 3(A)~(C)分别给出了使用微分电容法和 i - t 曲线法测得的“干燥” $[\text{BMIm}]\text{BF}_4/\text{Au MLF@GC}$ 的零电荷电位.

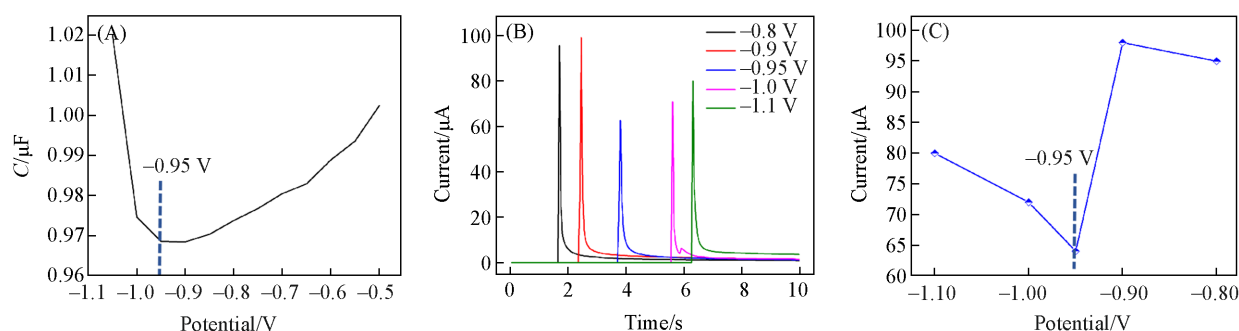


Fig. 3 Measurements on the pzc of Au MLF@GC electrode in “dry” $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ solution through the differential capacitance curve(A), i - t curves(B) and i - E curve(C)

根据 Lockett 等^[27]和 Ohsaka 等^[28]的相关报道以及 Baldelli^[29]和 Nanbu 等^[30]的原始光谱数据,微分电容曲线的局部最低点对应的电极电位可被认为是零电荷电位,据此“干燥”[BMIm]BF₄/Au MLF@GC 体系的 pzc 约为 -0.95 V [图 3(A)]. 值得说明的是,出现瞬时电流的时间仅与电极浸入的时间点有关,与预控电位无关 [图 3(B)]. 图 3(C)为瞬时电流与预控电位的关系,可见,在 -0.95 V 时的极化电流最小. 综合两种测试方法,可认为 Au MLF@GC 电极在“干燥”[BMIm]BF₄体系的 pzc 在 -0.95 V 左右.

在“干燥”[BMIm]BF₄中, PMBA 在 -1.0 V 时未发生脱羧反应,而在 -0.8 V 时有产物 TP 生成,由此推测, PMBA 在 pzc 以负的电位区间不发生脱羧反应,通常 pzc 以负电位区间,咪唑阳离子吸附在电极表面,空间位阻效应较大,水分子难以到达电极界面参与反应;而在 pzc 以正的电位区间,体积较小的阴离子吸附在电极表面,而体系中极微量水分子更倾向于与阴离子结合接近电极表面^[12],导致了 PMBA 的催化脱羧反应发生,以上结果说明,离子液体阴阳离子种类和结构对反应也将产生影响.

由此也可推测 PMBA 在含痕量水离子液体体系中的脱羧反应机理. 在 pzc 以正的电位作用下,电极表面呈现正电荷,离子液体阴离子吸附在电极表面,且体系中微量水分子受氢键作用靠近电极表面. 与此同时,在激光作用下, Au MLF 发生表面等离子体共振,产生 SPR 效应, PMBA 中的 -COOH 脱质子转化为 -COO⁻,靠近电极表面,激发的热空穴将 -COO⁻活化形成芳基自由基,而热电子夺取水中的质子形成氢自由基,最后二者结合生成产物 TP.

2.2 含水量对脱羧反应的影响

在 [BMIm]BF₄ 中加入不同摩尔分数 (X_w) 的水,研究了 PMBA 脱羧反应与所施加电位阶跃的关系. 图 S3 和图 S4 (见本文支持信息)分别为 [BMIm]BF₄ 中外加 $X_w=0.001$ 和 $X_w=0.003$ 的水时,采用电位阶跃法, $I_{996\text{ cm}^{-1}}/I_{1585\text{ cm}^{-1}}$ 随时间变化的曲线. 为了更直观地进行对比,比较了 PMBA 在“干燥”[BMIm]BF₄ 体系和不同含水量 [BMIm]BF₄ 体系中不同阶跃电位后的反应速率常数,结果列于表 1.

Table 1 Reaction rate constants of decarboxylation process in [BMIm]BF₄ with different water contents

X_w of [BMIm]BF ₄	k/ms^{-1}							
	-0.9 V	-0.8 V	-0.7 V	-0.6 V	-0.5 V	-0.4 V	-0.3 V	-0.2 V
0		0.015	—	0.018	0.090	0.094	0.120	0.340
0.001		0.190	0.220	0.310	0.280	0.790	1.120	
0.003	0.160	0.260	0.400	—	0.700	1.090		

由图 S3 和图 S4 可以看到,由于外加水的存在,体系的 pzc 负移,即更易发生脱羧反应,因此选择的起始阶跃电位负移. 当施加的电极电位过正时,在电位阶跃瞬间,反应迅速发生后出现归属于产物 TP 的 996 cm⁻¹ 的谱峰强度出现下降趋势,其主要原因来自于 TP 在较正电位下的脱附以及基底电极的 SERS 效应下降,此时不再向更正电位方向阶跃.

由表 1 的纵向对比可见,在同一阶跃电位下,随着离子液体体系含水量增加,反应速率常数明显增大,这与体系中界面水的增加有关,也证明 PMBA 的脱羧反应强烈依赖于水的存在;同时,随体系含水量增加,脱羧反应发生的电位区间变窄,这是因为离子液体的电化学窗口随体系含水量的增加而变窄. 图 4(A)和(B)分别给出了 [BMIm]BF₄ 体系外加 $X_w=0.001$ 和 $X_w=0.003$ 水时,在不同阶跃电位下,脱羧反应达到平衡时 PMBA 脱羧反应的情况,对比了不同阶跃电位下反应达到平衡时(即 TP 信号最强时)的 SERS 谱图.

由图 4(A)可以看到,当外加水 $X_w=0.001$,电位阶跃至 -0.8 和 -0.7 V 时,反应在 200 s 后达到平衡,但此时 996 cm⁻¹ 处归属于产物 TP 的谱峰的相对强度仍然较弱,说明脱羧反应的效率较低. 随着电位向正电位方向阶跃,反应达到平衡所需时间由 200 s 缩短至 100 s,且 996 cm⁻¹ 处谱峰的相对强度更加明显,说明随着阶跃电位的正移,脱羧反应更容易发生且反应进行的程度更大.

由图 4(B)可以看到,当体系外加水 $X_w=0.003$ 时,随着阶跃电位正移至 -0.4 V,反应达到平衡所需时间由 200 s 显著缩短至 80 s,说明随着体系外加水含量的增加,脱羧反应得以更快发生. 由此可见, PMBA 的脱羧反应的速率和效率与水密切相关,其中主要是水中的质子源参与了脱羧反应后加氢生成 TP 的反应.

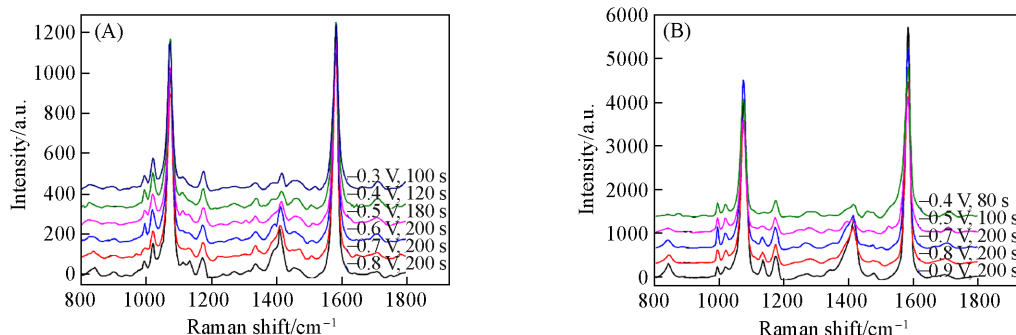


Fig. 4 Potential -dependent SERS spectra obtained at reaction equilibrium in [BMIm]BF₄ solution with different contents of water of $X_w=0.001$ (A) and $X_w=0.003$ (B)

(A) The reaction reached equilibrium at 200 s at -0.8 V, 200 s at -0.7 V, 200 s at -0.6 V, 180 s at -0.5 V, 120 s at -0.4 V and 100 s at -0.3 V, respectively; (B) the reaction reached equilibrium at 200 s at -0.9 V, 200 s at -0.8 V, 200 s at -0.7 V, 100 s at -0.5 V and 80 s at -0.4 V, respectively.

图5比较了 $X_w=0.001$ 和 $X_w=0.003$ 体系中 $\ln k$ 与阶跃后电位的斜率. 可以看到, 在 [BMIm]BF₄ ($X_w=0.001$) 体系中, $\ln k$ 与阶跃后电位的斜率 k' 为 3.62, 在 [BMIm]BF₄ ($X_w=0.003$) 体系中, $\ln k$ 与阶跃后电位的斜率 k'' 为 3.65, 二者几乎相同, 证明体系外加不同含量水时, $\ln k$ 与阶跃后电位均呈现相同的线性关系.

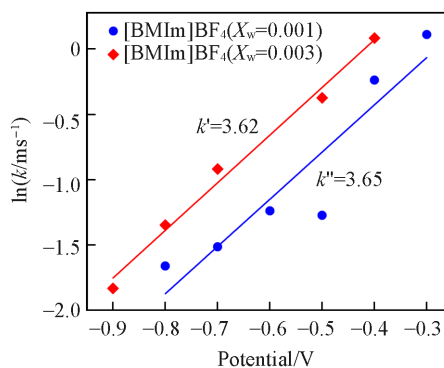


Fig. 5 Logarithm of reaction rate constant $\ln k$ -potential profile during the decarboxylation process of PMBA in [BMIm]BF₄ ($X_w=0.001, 0.003$)

3 结 论

采用电位阶跃法, 以 Au MLF@GC 电极作为 SERS 基底, 研究了 PMBA 在不同含水量的 [BMIm]BF₄ 体系的反应动力学行为. 结果表明, 干燥的 [BMIm]BF₄ 的 pzc 为 -0.95 V, PMBA 在离子液体体系中脱羧反应的发生与体系的 pzc 密切相关, 在 pzc 以负电位区间几乎不发生反应, 而 pzc 以正区间脱羧反应顺利发生; 随着体系水含量增大, 反应速率常数增大, 且外加不同含水量时, 反应速率常数的对数与所施加的电极电位均呈相同的线性关系. 研究结果为离子液体/金属电极界面反应过程的动力学研究提供了详细的信息, 同时, 电化学 SERS 光谱结合有序金纳米粒子单层膜电极, 可发展成为电化学界面研究的可靠的高灵敏度工具之一.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20230349>.

参 考 文 献

- [1] Lee C. W., *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40(13), 2461—2464
- [2] Huddleston J. G., Willauer H. D., Swatoski R. P., Visser A. E., Rogers R. D., *Chem. Commun.*, **1998**, (16), 1765—1766
- [3] Collins P. C., Arnold M. S., Avouris P., *Science*, **2001**, 292(5517), 706—709
- [4] El Abedin S. Z., Borissenko N., Endres F., *Electrochem. Commun.*, **2004**, 6(5), 510—514

- [5] Su Y. Z., Fu Y. C., Wei Y. M., Yan J. W., Mao B. W., *Chemphyschem*, **2010**, *11*(13), 2764—2778
- [6] Randriamahazaka H., Plesse C., Teyssie D., Chevrot C., *Electrochem. Commun.*, **2004**, *6*(3), 299—305
- [7] Xiao F., Mo Z. R., Zhao F. Q., Zeng B. Z., *Electrochem. Commun.*, **2008**, *10*(11), 1740—1743
- [8] Souza R. F., Padilha J. C., Goncalves R. S., Dupont J., *Electrochem. Commun.*, **2003**, *5*(8), 728—731
- [9] Hara K., Sayama K., Ohga Y., Shinpo A., Suga S., Arakawa H., *Chem. Commun.*, **2001**, (6), 569—570
- [10] Merlet C., Pean C., Rotenberg B., Madden P. A., Daffos B., Taberna P. L., Simon P., Salanne M., *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 2701
- [11] Silvester D. S., Ward K. R., Aldous L., Hardacre C., Compton R. G., *J. Electroanal. Chem.*, **2008**, *618*(1/2), 53—60
- [12] Cammarata L., Kazarian S. G., Salter P. A., Welton T., *Phy. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, *3*(23), 5192—5200
- [13] Liu S., Tan Z., Wu J., Mao B., Yan J., *Electrochem. Sci. Adv.*, **2023**, *3*, e2100199
- [14] Thiel P. A., Madey T. E., *Surf. Sci. Rep.*, **1987**, *7*(6—8), 211—385
- [15] Zhang M., Yu L. J., Huang Y. F., Yan J. W., Liu G. K., Wu D. Y., Tian Z. Q., Mao B. W., *Chem. Commun.*, **2014**, *50*(94), 14740—14743
- [16] Cho W. J., Kim Y., Kim J. K., *ACS Nano*, **2012**, *6*(1), 249—255
- [17] Schlucker S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*(19), 4756—4795
- [18] Frens G., *Nat. Phy. Sci.*, **1973**, *241*(105), 20—22
- [19] Fang P. P., Li J. F., Yang Z. L., Li L. M., Ren B., Tian Z. Q., *J. Raman Spectrosc.*, **2008**, *39*(11), 1679—1687
- [20] Zhang Y. R., Xu Y. Z., Xia Y., Huang W., Liu F. A., Yang Y. C., Li Z. L., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2011**, *359*(2), 536—541
- [21] Huang Y. F., Zhu H. P., Liu G. K., Wu D. Y., Ren B., Tian Z. Q., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*(27), 9244—9246
- [22] Liu S., Peng J., Chen L., Sebastian P., Feliu J. M., Yan J. W., Mao B. W., *Electrochim. Acta*, **2019**, *309*, 11—17
- [23] Zong Y., Guo Q. H., Xu M. M., Yuan Y. X., Gu R. N., Yao J. L., *RSC Adv.*, **2014**, *4*(60), 31810—31816
- [24] He L. L., Liu C. Q., Tang J., Zhou Y. C., Yang H., Liu R. Y., Hu J. G., *Appl. Surf. Sci.*, **2018**, *434*, 265—272
- [25] Armstrong F. A., Heering H. A., Hirst J., *Chem. Soc. Rev.*, **1997**, *26*(3), 169—179
- [26] Fedorov M. V., Georgi N., Kornyshev A. A., *Electrochem. Commun.*, **2010**, *12*(2), 296—299
- [27] Lockett V., Sedev R., Ralston J., Horne M., Rodopoulos T., *J. Phy. Chem.*, **2008**, *112*(19), 7486—7495
- [28] Alam M. T., Islam M. M., Okajima T., Ohsaka T., *Electrochem. Commun.*, **2007**, *9*(9), 2370—2374
- [29] Baldelli S., *J. Phy. Chem.*, **2005**, *109*(27), 13049—13051
- [30] Nanbu N., Sasaki Y., Kitamura F., *Electrochem. Commun.*, **2003**, *5*(5), 383—387

(Ed.: Y, K, S)