

质谱离子源技术用于电化学反应机理研究的进展

刘吉林^{a,b,c} 于凯^{a,c} 张洪^{a,c} 姜杰^{*,a,b,c}

(^a 哈尔滨工业大学(威海) 海洋科学与技术学院 威海 264209)

(^b 哈尔滨工业大学 化工和化学学院 哈尔滨 150001)

(^c 哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室 哈尔滨 150090)

摘要 电化学反应是连续的动态变化过程, 伴随着瞬时中间体和复杂结构物质的产生, 因此, 精确而有效地捕捉反应过程中的一系列产物, 有助于准确推导其电化学反应机理, 进而优化反应条件, 提高反应效率。目前, 主流的电化学在线监测技术包括光谱法、循环伏安法和线性极化曲线等, 这些方法能够胜任反应过程中大部分物质的结构及组成变化检测, 然而, 为了更加系统和精确地掌握电化学反应过程中所有产物的信息, 仍需进一步拓展实时、原位反应监测技术。质谱具有灵敏度高、选择性好、分析速度快、可以结构解析等特点, 是一种理想的电化学反应研究手段。近年来, 采用质谱法研究电化学反应机理的报道越来越多, 尤其是采用以电喷雾离子源(Electrospray Ionization, ESI)及其衍生离子源为代表的常压离子源对电化学反应过程进行实时、原位监测已经成为研究热点。本综述主要介绍了近期发表的电化学-质谱联用技术, 详细描述了其针对不同类型电化学反应监测要求而设计和开发的电化学离子源装置。

关键词 电化学; 质谱; 微分电化学质谱; 电喷雾质谱; 敞开式离子源; 反应监测

Progress in the Study of Electrochemical Reaction by Mass Spectrometric Ionization Sources

Liu, Ji-Lin^{a,b,c} Yu, Kai^{a,c} Zhang, Hong^{a,c} Jiang, Jie^{*,a,b,c}

(^a School of Marine Science and Technology, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China)

(^b School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(^c State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract Electrochemical reaction is a continuous dynamic process, accompanied by generation of short-lived intermediates and complex structural substances. Therefore, precisely and effectively capturing the products of the reaction process is helpful to accurately deduce its reaction mechanism, optimize the reaction parameters and improve the reaction efficiency. At present, the mainstream electrochemical on-line monitoring techniques include spectroscopy, cyclic voltammetry and linear polarization curves. These methods are capable to detect the structure and composition changes of most substances in the reaction process. However, in order to more systematically and accurately grasp the information of all products, the real-time and *in situ* reaction monitoring technologies needs to be further expanded. Mass spectrometry (MS) has the advantages of high sensitivity, good selectivity, rapid response time and structural analysis, making itself an ideal research method for electrochemical reactions. In recent years, more and more reports on the study of electrochemical reaction by MS have been published. In particular, ambient ionization sources such as electrospray ionization (ESI) and its derived ionization techniques developed for electrochemistry have become a research hotspot. This review introduced the recently published electrochemistry-mass spectrometry (EC-MS) techniques, and described the electrochemical ion sources that designed and developed for different types of electrochemical reactions.

Keywords electrochemistry; mass spectrometry; differential electrochemical mass spectrometry; electrospray ionization; ambient ionization; reaction monitoring

1 引言

如何精确而系统地监测电化学反应过程中物质的变化, 包括反应物、中间体和产物的信息, 进而实现反应机理的准确推导, 对优化反应条件、改善实验参数以及提高反应效率具有至关重要的作用。目前, 研究者们

通常采用电位法、库仑法和伏安法等电化学方法来获取产物信息^[1-3]。电化学方法具有快速、简便、经济的特点^[4], 通过对电势、电荷或电流的测量, 将电极表面的物质变化转换成电信号, 从而确定分析物的浓度或性质, 其在定性分析和定量分析方面有着广泛的应用。但是, 该类型方法主要基于化学信号-电信号之间的转换来确

* E-mail: jiejiang@hitwh.edu.cn

Received March 16, 2020; published May 25, 2020.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21804027).

项目受国家自然科学基金(No. 21804027)资助。

定反应产物和反应进程,对于复杂体系下生成的多种中间体、产物和副产物,单独依靠电化学法不能实现准确分辨.为了解决这一问题,研究者们尝试将电化学法与其他表征技术联用,实现对反应产物的直接监测.现阶段主流的电化学反应联用技术主要有拉曼光谱法^[5-7]、红外光谱法^[8-10]、核磁共振波谱法^[11-13]、X射线衍射法^[14-16]、X射线光电子能谱法^[17-19]、电子显微镜法^[20-22]和质谱法^[23,24]等,其中,质谱法具有灵敏度高、选择性好、分析速度快、可以结构解析等特点^[25],被认为是一种理想的电化学反应表征手段.

质谱法通过分析样品的质荷比(m/z)和相应的同位素谱,以及运用串联质谱技术,可以直观地获取被分析物的元素组成和结构信息,了解整个反应过程中物质的动态变化过程,为准确推导其电化学反应机理提供可靠的参考数据^[26].最早关于电化学-质谱技术的报道为Bruckenstein等于1971年开发的一种基于多孔电极的电化学-质谱技术(图1),将多孔电极固定到玻璃管的一侧,然后浸入电解液发生电化学反应,生成的气态产物透过多孔电极上的疏水膜后,沿着玻璃管进入另一侧的质谱进行检测^[27].Bruckenstein等利用该装置实时监测了亚硝酸根的电化学还原反应过程,开创了电化学-质谱技术的先河.在电化学-质谱联用技术中,其核心是电化学反应装置的设计与搭建,与传统的电化学反应装置相比,用于质谱分析的反应装置不但充当电化学反应控制单元,也是被测样品进入质谱的离子源,即反应产物在离子源处电离后进入质谱进行分析.事实上,研究对象的性质决定了离子源的设计与电离方式的选择,传统的电离方法如电子电离(Electron Ionization, EI)适于挥发性物质,但是电离过程中会产生大量的碎片离子,这些额外的离子峰会使检测结果复杂化^[28,29].为了解决这一问题,研究者们开发出了化学电离(Chemical Ionization, CI)方法^[30],与EI采用电子束直接轰击样品分子不同,CI首先依靠电子束使反应气电离,电离后的反应气离子再与被分析物分子发生分子-离子反应,从而实现被分析物的离子化.与EI相似,CI适用于可挥发物质的电离,不适合分析复杂大分子样品,并且在加热过程中会导致不稳定样品的

分解,进而限制了其在电化学反应监测中的应用和发展.为了解决上述问题,研究者们开发了快速原子轰击电离(Fast Atom Bombardment, FAB)^[31]、电喷雾电离(Electrospray Ionization, ESI)^[32]和基质辅助激光解析电离(Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)^[33],它们均属于软离子源技术,不但能够产生准分子离子,并且几乎没有碎片离子产生.相比于MALDI与FAB,ESI具有装置结构简单、操作便捷且易与电解池连接甚至可以设计成电化学反应装置的优点^[34],是质谱监测电化学反应最常用的电离方法.随后,研究者们还相继发展出解吸电喷雾(Desorption Electrospray Ionization, DESI)^[35,36]、直接实时分析(Direct Analysis in Real Time, DART)^[37,38]等新颖的电离技术.我们在表1中列出了不同电化学-质谱方法的优缺点、适用样品状态、常用溶剂以及分析物极性,这些方法在特定领域展现出了优秀的反应监测能力,为电化学反应的在线表征提供了崭新的方向.本综述将会着重介绍近五年来报道的基于以上电离技术开发的电化学-质谱联用装置及其应用领域,并在表2中对这些报道进行了简要总结.

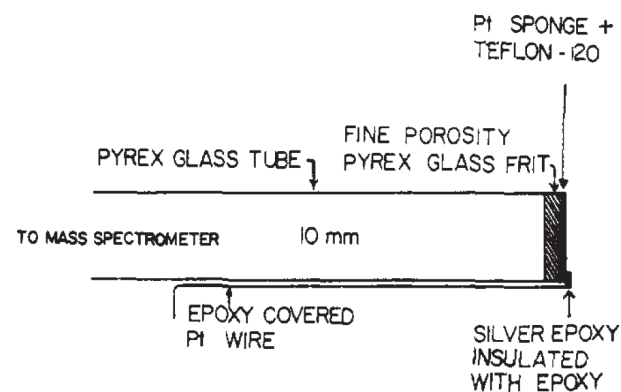


图1 Bruckenstein等开发的在线电化学-质谱装置示意图^[27]

Figure 1 Schematic diagram of the on-line electrochemical-mass spectrometry device developed by Bruckenstein *et al.*^[27]

2 微分电化学-质谱技术

众所周知,电化学反应主要发生在电极表面及其附

表1 不同电化学-质谱方法的优缺点、适用样品状态、常用试剂以及分析物极性

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages, applicable sample status, commonly used reagents and polarity of analytes of different electrochemical-mass spectrometry methods

方法	样品状态	分析物极性	常用溶剂	优势	缺点
DEMS	气态	极性/非极性	水	定量分析	无法检测反应中间体
EC-ESI-MS	液态	极性	甲醇、水、乙腈等	大分子分析	毛细管易堵塞 难以分析低极性分子
EC-DESI-MS	固态、液态	极性	甲醇、水、乙腈等	响应时间短 耐盐 无需复杂的预处理	载气消耗量大 喷雾溶剂易污染反应体系
EC-DART-MS	固态、液态、气态	极性/非极性	无需溶剂	中、弱极性分子分析 响应时间短	等离子体价格昂贵 分析物须挥发性或半挥发性

^a DEMS: Differential Electrochemical Mass Spectrometry; ^b EC-ESI-MS: Electrochemical Electrospray Ionization Mass Spectrometry; ^c EC-DESI-MS: Electrochemical Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry; ^d EC-DART-MS: Electrochemical Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry.

表2 本文中关于电化学-质谱联用技术的简要总结

Table 2 Summary of the electrochemical mass spectrometry techniques in this review

参考文献	发表年份	实验装置	离子源
[43]	2018	微分电化学质谱	DEMS
[44]	2016	连接流动电化学池的微分电化学质谱	DEMS
[45]	2017	针孔在线电化学质谱	DEMS
[46]	2019	针孔在线电化学质谱	DEMS
[47]	2017	连接双薄层流动电解池的微分电化学质谱	DEMS
[49]	2019	连接小体积非流动微量电解池的微分电化学质谱	DEMS
[50]	2018	微分电化学质谱	DEMS
[51]	2019	微分电化学质谱	DEMS
[54]	2018	连接薄层电解池的电喷雾质谱	ESI
[55]	2017	电喷雾质谱	ESI
[56]	2017	电喷雾质谱	ESI
[57]	2018	电喷雾质谱	ESI
[59]	2017	连接 Y 形双通道微芯片电解池的电喷雾质谱	ESI
[60]	2018	纳米电喷雾质谱	nESI
[63]	2016	双通道纳米电喷雾质谱	nESI
[64]	2019	双通道纳米电喷雾质谱	nESI
[65]	2016	电化学/液体样品解吸电喷雾质谱	DESI
[66]	2017	解吸电喷雾质谱	DESI
[67]	2015	与薄层流动电解池联用的解吸电喷雾质谱	DESI
[68]	2015	与纸基电解池联用的解吸电喷雾质谱	DESI
[69]	2015	与“水轮式”工作电极联用的解吸电喷雾质谱	DESI
[70]	2015	与“水轮式”工作电极联用的解吸电喷雾质谱	DESI
[71]	2016	与“水轮式”工作电极联用的解吸电喷雾质谱	DESI
[72]	2017	解吸电喷雾质谱	DESI
[73]	2019	与流动电化学池联用的电化学实时质谱	DART+EI
[74]	2019	与流动电化学池联用的电化学实时质谱	DART+EI
[75]	2018	液滴电喷雾质谱	DSI
[76]	2018	液滴电喷雾质谱	DSI
[77]	2019	纸基电喷雾质谱	PSI

^a DEMS: Differential Electrochemical Mass Spectrometry; ^b ESI: Electrospray Ionization; ^c nESI: nano-Electrospray Ionization; ^d DESI: Desorption Electrospray Ionization; ^e DART: Direct Analysis in Real Time; ^f EI: Electro Ionization; ^g DSI: Droplet Spray Ionization; ^h PSI: Paper Spray Ionization.

近区域, 因此, 相比于电解液内部, 电极-电解液界面含有更多的不稳定或微量电化学反应产物. 针对这一特点, 研究者们开发了微分电化学-质谱(Differential Electrochemical Mass Spectrometry, DEMS)技术, 用来监测电极-电解液界面产生的气体或挥发性物质. 常规的 DEMS 装置主要由电解池、膜-质谱进样系统以及连接 EI 质谱仪的真空系统组成, 其中电解池的设计与改进是 DEMS 技术的研究热点, 陆续开发了薄层电化学池、双薄层流动电化学池和毛细管入口电化学池等^[39-41]. 对于膜-质谱进样系统, 水体系和一些表面张力高的有机电解液体系可以利用多孔特氟龙膜来实现电解液与真空系统的分离^[42,43], 膜的疏水性阻止了溶剂穿透孔隙, 而电解液中含有的气体和其他挥发性物质则可以轻松透过这些孔隙进入质谱进行分析. Jia 等用 DEMS 和高效液相色谱对 Pt-Ru 混合电催化剂还原 CO₂ 反应进行了研究^[44], 首次发现 CO₂ 还原产物中含有微量的甲烷, 以及在不发生析氢反应的电位范围内进行 CO₂ 还原反应时会生成羧酸类化合物, 明确了甲酸、乙酸、乳酸与甲烷的生成机理. Zheng 等利用 DEMS 与流动电化学池相结合的方法研究了过氧化氢在铂电极上的氧化还原机理, 发现过氧化氢在铂电极上的氧化与还原反应均有很高的过电位^[45]. 为解释这一现象, Zheng 等根据 O₂ 的电位-质量信号与法拉第电流之间的关系, 分别计算出过

氧化氢在铂电极上的氧化和还原电流强度, 证明较高的过电位是因为该反应与 OH_{ad} 的氧化还原反应(OH_{ad} + H⁺ + e ⇌ H₂O)在电极-电解液界面平行发生且电位值相似, 从而显示叠加电位现象, 该研究工作表明 DEMS 技术是推导复杂体系中单一过程本征动力学的有力工具.

在后续的装置改进研究中, Qu 等以覆盖了聚四氟乙烯薄膜的针孔作为气体入口, 构建了一种针孔在线电化学-质谱(Pinhole On-line Electrochemical Mass Spectrometry, POEMS)系统. 如图 2 所示, POEMS 由质谱仪、测量针孔、自制微距控制装置、摄像机和电化学池组成. 质谱的进样口由一只内径小于 10 μm, 并被聚四氟乙烯薄膜覆盖的玻璃针组成, 用微距控制装置将工作电极固定于聚四氟乙烯膜上方 15 μm 处. Qu 等将这一装置应用于碳负载 Pt-Ir 电催化剂^[46]和碳负载 Pt₁Mn₃ 催化剂^[47]条件下乙醇电氧化的挥发性中间体与产物检测, 证明多元催化剂相较于单一催化剂有着更高的催化活性, 能够更高效地催化醇类中间体的转化. 这一装置既保证了质谱的实时监测能力, 又减小了浓差极化对测试的影响.

Baltruschat 等将双薄层流动电解池与 DEMS 结合, 并利用 ¹⁸O 同位素标记的方法, 研究碱性介质中 Co₃O₄ 催化析氧反应机理^[48]. 电化学反应中产生的 O₂ 透过多孔聚四氟乙烯膜进入质谱, 发现当 H₂¹⁸O 作为溶剂进行

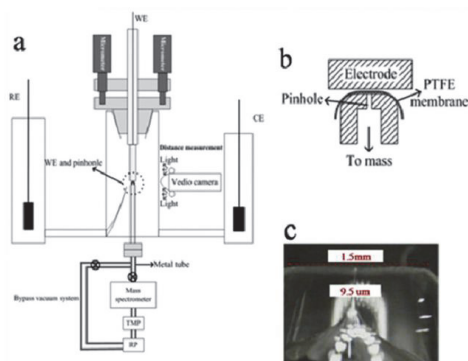


图2 (a)在线电化学-质谱装置示意图。(b)质谱入口的示意图。(c)针孔入口的照片^[46]。

Figure 2 (a) Schematic diagram of the on-line electrochemical mass spectrometry device. (b) Schematic diagram of the mass spectrometry entry. (c) Photographs of the pinhole entrance^[46]. Reprinted with permission from Ref. 46 Copyright (2016) Hydrogen Energy Publications LLC.

析氧反应时,析氧反应生成的 $^{16}\text{O}_2$ 量逐渐下降,同位素标记的 $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ 量在逐渐增加;而将 Co_3O_4 电极在 H_2^{18}O 中预处理后放入 H_2^{16}O 中再次进行析氧反应时,电极上依旧析出了同位素标记的 $^{18}\text{O}^{16}\text{O}$,表明 Co_3O_4 表面在析氧反应过程中形成了 ^{18}O 标记的氧化物,即催化剂的氧原子与溶液中的氧原子发生了交换^[49]。随后,为了更加深入地研究催化剂催化析氧反应的细节,同时节约试剂用量, Baltruschat 等对 DEMS 装置进行了改进,开发了小体积非流动微量电解池 DEMS 装置,该电解池的电解液用量不超 0.5 mL^[50]。图 3 中给出了该装置的示意图和实物照片,一个直径 5 mm 的玻璃圆盘作为工作电极,将催化剂固载于该圆盘表面,随后将其置于由多孔聚四氟乙烯包裹的钢制滤头上方几十微米处。Baltruschat 等利用该装置研究了不同粒度 Co_3O_4 催化剂以及混合了银的 Co_3O_4 混合催化剂对氧交换的影响,发现随着催化剂

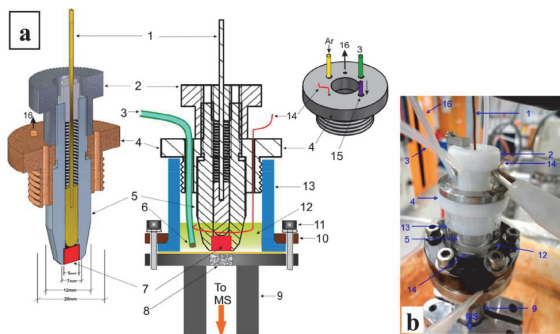


图3 (a)小体积 DEMS 装置及其部件的示意图和横截面: (1)铜导线, (2)安装螺母, (3)参比电极, (4)电池盖板, (5)Kel-F 轴, (6)多孔玻璃珠, (7)圆盘工作电极, (8)钢制滤头, (9)质谱入口, (10)安装环, (11)钢制螺钉, (12)电解质, (13)玻璃壳体, (14)对电极, (15)电解质入口, (16)气体出口; (b)装置照片^[50]。

Figure 3 (a) Schematic and cross section of the small volume DEMS device and its components: (1) copper wire, (2) mounting nut, (3) reference electrode, (4) battery cover plate, (5) Kel-F shaft, (6) porous glass bead, (7) working electrode disc, (8) steel filter, (9) mass spectrum inlet, (10) mounting ring, (11) steel screw, (12) electrolyte, (13) glass housing, (14) counter electrode, (15) electrolyte inlet, (16) gas outlet; (b) Photographs of installations^[50]. Reprinted with permission from Ref. 50 Copyright (2019) American Chemical Society.

粒径的减小(即比表面积增大),氧交换的量逐渐增高,并且在混合催化剂条件下氧交换的量高于单一 Co_3O_4 催化剂。另外,由于该方法采用非流动微量电解池,减少了对昂贵试剂的消耗,同时解决了粒子催化剂负载层在流动液体中不稳定易被冲走的问题。

Koper 等通过对工作电极进行重新设计,开发了一种新型 DEMS 装置^[51],如图 4 所示,该装置的工作电极是一种悬挂半圆板形单晶电极^[52],采用靠近电极表面约 10~20 μm 的多孔聚四氟乙烯探针来检测气体产物的形成,该探针由一个 10 μm 孔径的多孔聚四氟乙烯膜、一个 PEEK 支架和一个玻璃管构成,并用柔性金属管直接连接到质谱仪上。利用该装置,研究了 Sn 改性的 Pt 单晶电极对乙醇电氧化选择性的影响,发现无论是 Pt(111)还是 Pt(110),Sn 的存在均能够促进乙醇氧化为乙醛。而乙醛的进一步氧化对于铂的表面结构很敏感:在 Pt(110)上,乙醛内 C—C 键被破坏从而形成 CO_2 ,而在 Pt(111)上,乙醛生成乙酸的反应途径被增强,因此乙醛在 Pt(111)上会被进一步氧化为乙酸。

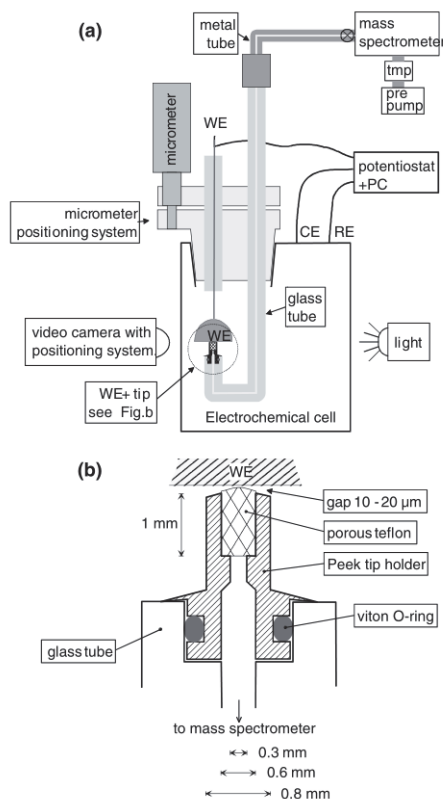


图4 (a) Koper 等开发的在线电化学-质谱装置示意图, (b)在线电化学质谱探针放大图^[52]。

Figure 4 (a) Schematic diagram of on-line electrochemical mass spectrometry device developed by Koper *et al.* (b) amplification diagram of on line electrochemical mass spectrometry probe^[52]. Reprinted with permission from Ref. 52 Copyright (2006) Springer.

近期, Clark 等开发了一种新型 DEMS 装置,如图 5 所示,该装置由一个电解池、一个电解液存储层和一个蠕动泵组成,催化剂直接涂覆在用于转移挥发性物质的渗透汽化膜上制作成工作电极,工作电极和辅助电极平

行放置, 由离子交换膜隔开^[53]. Clark 等利用该装置研究了银和铜电极上二氧化碳的电化学还原反应, 发现与阴极接触的电解液中醛的浓度远高于相应醇的浓度, 且在阴极电位较高的情况下, 阴极附近的乙醇浓度随着丙醛浓度的减少而逐渐增加, 作者以此判断乙醛是乙醇和丙醛的前体, 而丙醛是丙醇的前体. 这种由电催化剂涂覆渗透蒸发膜作为工作电极的设计, 可以直接对电极-电解液界面处生成的挥发性物质进行取样检测, 提高了反应监测的实时性.

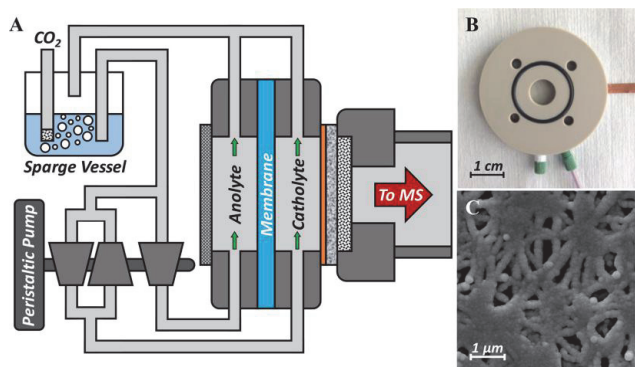


图5 (A) Clark 等开发的 DEMS 装置示意图. (B) DEMS 电池阴极室的照片. (C) 包覆了电催化剂薄层的多孔聚四氟乙烯膜的扫描电镜图像^[53].

Figure 5 (A) Schematic diagram of the DEMS device developed by Clark *et al.* (B) Photograph of the DEMS cell cathode chamber. (C) SEM image of porous PTFE film coated with thin layer of electrocatalyst^[53]. Reprinted with permission from Ref. 53 Copyright (2018) American Chemical Society.

常规 DEMS 局限性主要在于无法对反应体系中非挥发性产物进行检测, 例如在碱性环境中研究碳电极腐蚀时, 生成的 CO_2 会立即转化为 CO_3^{2-} 而无法被质谱检测到, 为了解决这一问题, Möller 等开发了一种可以在不影响电化学反应条件的前提下, 通过调节电解池与质谱入口之间的酸碱度, 将非挥发性物质转化为挥发性物质进行检测的新型 DEMS 装置^[54]. 如图 6 所示, 在入口 a 处通入碱性电解液, 在入口 c 处通入酸性电解液, 碱性电解液在入口 a 附近的三电极处发生析氧反应, 此时由碳电极腐蚀产生的部分 CO_2 会立即转化为 CO_3^{2-} , 剩余的气体从气体出口 d 处排出. 当含有 CO_3^{2-} 的电解液流

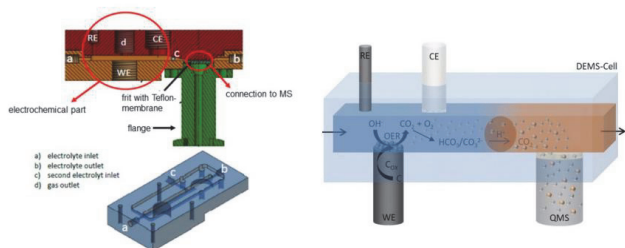


图6 Möller 等开发的 DEMS 装置的示意图(左)和该装置进行 CO_2 检测的示意图(右)^[54].

Figure 6 Schematic of the DEMS device (left) developed by Möller *et al.* and schematic of the device for CO_2 detection (right)^[54]. Reprinted with permission from Ref. 54 Copyright (2020) The Authors.

到入口 c 处时发生酸碱反应, 即此处的酸性电解液将碱性电解液酸化, 将 CO_3^{2-} 转化为 CO_2 , 随后进入质谱进行检测. 由于电解池中电解液是不断流动的, c 处的酸性电解液不会影响三电极附近的反应条件, 从而为 DEMS 检测非挥发性物质提供了一种新的思路.

DEMS 通常应用在水溶剂中的电化学反应, 而对于非水溶剂, 例如离子液体的电化学反应, 由于其高粘度以及疏水膜对大分子物质的低透过性, 导致 DEMS 并不适用. 为了解决这一问题, Behm 等近期开发了一种新型的 DEMS 装置, 如图 7 所示, 将敞口的电化学池放置于质谱仪的真空室中, 工作电极(WE)为金丝, 参比电极(RE)为 Ag/AgCl 丝, 辅助电极(CE)为金箔, 三个电极分别置于三个腔室中, 各腔室由聚四氟乙烯熔块隔离, 以防止不同电极产物的互相污染, CE 腔室被插有一根毛细管的含氟橡胶密封, 毛细管将 CE 的产物分离出来并直接通向涡轮分子泵 1(TMP 1), 质谱仪(QMS)放置在涡轮分子泵 2(TMP 2)抽运的分析室内^[55]. Behm 等利用该装置研究了 1-丁基-1-甲基吡咯烷酮双(三氟甲磺酰)酰胺和 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰)酰胺两种离子液体在多晶金电极上的电化学反应行为. 这种设计解决了传统 DEMS 在非水溶剂反应监测中的限制, 使 DEMS 研究离子液体的电化学反应氧化还原过程成为可能, 减少了昂贵试剂的消耗, 同时避免了辅助电极产物对实验结果的干扰.

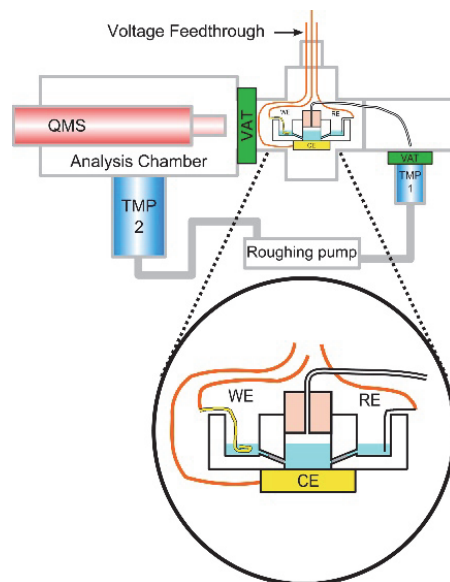


图7 Behm 等开发的 DEMS 装置的示意图^[55].

Figure 7 Schematic diagram of the DEMS device developed by Behm *et al.*^[55]. Reprinted with permission from Ref. 55 Copyright (2016) Elsevier Ltd.

此外, DEMS 也被证明是进行气相电极反应动力学和定量研究的优秀手段. Peng 等设计了一种新型 DEMS 的电化学装置, 如图 8 所示, 其电化学池由金

属阳极、电解液浸渍的玻璃纤维隔片和多孔阴极组成, 通过在电池充放电后用载气吹扫电极, 使电极表面的气体产物被转移到质谱仪中, 从而对电池放电和充电过程中的产物进行分析. Peng 等利用该装置监测了几种 Li-O₂ 电池^[56,57]以及 Na-O₂ 电池^[58]的反应过程.

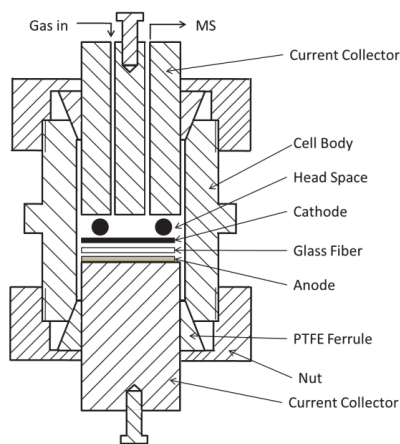


图 8 Peng 等设计的电化学装置示意图^[57].

Figure 8 Schematic diagram of the electrochemical device designed by Peng *et al.*^[57]. Reprinted with permission from Ref. 57 Copyright (2017) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

虽然 DEMS 已被广泛用于多种电化学反应产物的检测中, 但需要指出的是, 该技术现阶段的主要限制仍然在于其无法提供电极表面吸附物质的信息且难以检测液体或非挥发性物质. 因此, DEMS 在面对复杂反应时常需要其他原位监测方法加以辅助^[59], 进而增大了装置的复杂程度与设计难度, 为了将质谱方法拓展到电极表面吸附物与非挥发性物质的检测, 研究者将目光转向了其他的电离方法.

3 电化学-电喷雾-质谱技术

电喷雾-质谱 (Electrospray Ionization Mass Spectrometry, ESI-MS) 灵敏度高、离子源结构简单, 已被广泛应用于各类反应机理的研究^[60]. 近期, Willms 等将薄层电解池与 ESI-MS 联用, 研究了氯化铜催化四氢异喹啉与二乙基锌的氧化交叉偶联反应, 提出氯化铜与氧气在反应过程中对氨基的活化作用, 明确了四氢异喹啉与二乙基锌的氧化交叉偶联反应机理^[61]. Voss 等利用 ESI-MS 监测了钌基电催化剂催化水裂解的过程, 检测到反应过程中生成的 [Ru(H₂O)]²⁺、[Ru(OH)]²⁺ 以及 [Ru(O)]²⁺ 中间体, 进而推导出催化机理^[62]. 崔利利等搭建了一种新型电化学-质谱联用装置, 由一个薄层电化学流动池和一个接地的 ESI 离子源组成, 利用该装置监测了氧化型谷胱甘肽的还原反应和还原型谷胱甘肽的氧化反应以及谷胱甘肽片 (阿拓莫兰) 药品中谷胱甘肽含量的测定^[63]. 该设计既避免了传统 ESI 源高电压对电化学恒电位仪的干扰, 也简化了仪器结构. Iftikhar 等开

发了一种独特的电化学-电喷雾质谱系统, 如图 9 所示, 工作电极和辅助电极由不锈钢管组成并通过塑料管连接, 靠近质谱进样口的不锈钢管同时还作为 ESI-MS 的喷雾源. 样品溶液在流经两个不锈钢管的过程中发生电化学反应, 反应产物与中间体电离后进入质谱检测. Iftikhar 等利用该装置分析了多巴胺氧化过程, 检测到三种具有不同稳定性的氧化产物^[64]. 随后, Iftikhar 等又利用此装置研究了多巴胺和肾上腺素的氧化机理^[65].

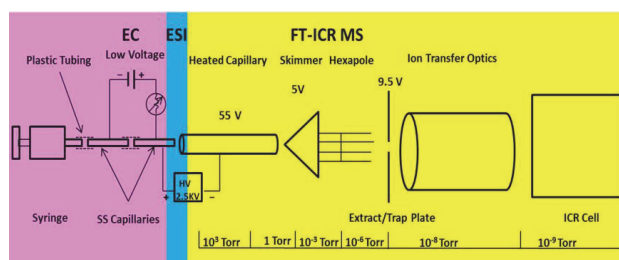


图 9 Iftikhar 等设计的在线电化学-电喷雾质谱系统^[64].

Figure 9 On-line electrochemical-electrospray mass spectrometry system designed by Iftikhar *et al.*^[64]. Reprinted with permission from Ref. 64 Copyright (2017) Elsevier Ltd.

然而, ESI-MS 方法在电化学反应监测中也存在一些限制, 例如反应溶液须流经毛细管才能到达离子源, 导致了死时间 (dead time) 的延长, 无法对存活时间短的反应产物进行监测, 为解决这一问题, 研究者尝试缩短电化学反应装置与离子源之间的距离. Alreo 等优化了反应器, 将在线微型反应器与 ESI 连接^[66], 反应溶液在微反应器中混合发生反应并立即被引入 ESI 离子源电离, 该设计减小了反应室的体积, 同时缩短反应溶液到达离子源的距离, 提升了 ESI-MS 的实时检测能力. Liu 等发展了一种 Y 形双通道微芯片电解池^[67], 装置如图 10 所示, 水相溶液与有机相溶液在主通道中汇聚时会形成液/液界面并发生界面电化学反应, 产物经高电压电离后进入质谱检测. Liu 等利用这个装置研究了四苯基卟啉在水/1,2-二氯乙烷界面上催化氧化还原反应的机理, 发现了催化反应的关键中间体 H₃TPP⁺、H₄TPP²⁺ 以及 H₄TPP²⁺-O₂, 并推导出相应机理.

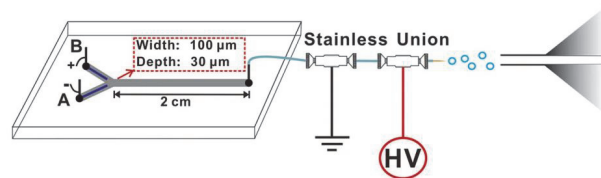


图 10 Liu 等设计的电化学-电喷雾质谱系统装置^[67].

Figure 10 Electrochemical-electrospray mass spectrometry system setup designed by Liu *et al.*^[67]. Reprinted with permission from Ref. 67 Copyright (2017) The Authors.

为了进一步缩短质谱的响应时间, 一些电解池直接被设计成电喷雾离子源. 例如, Wan 等对纳米电喷雾 (nano Electrospray Ionization, nESI) 的喷头进行了改进, 使其既作为喷雾离子源又作为电解池^[68]. 如图 11(a)所

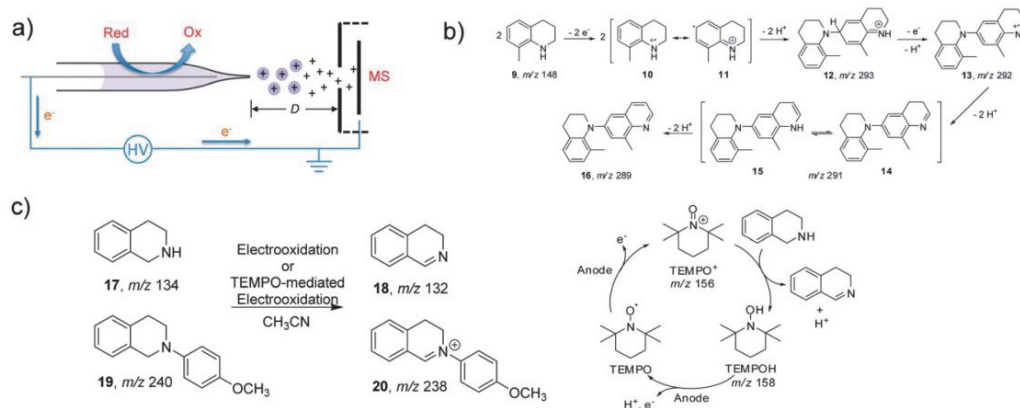


图 11 (a) Wan 等开发的 nESI 的结构. (b) 8-甲基-1,2,3,4-四氢喹啉的 C—N 脱氢二聚过程. (c) TEMPO 介导的 1,2,3,4-四氢异喹啉的氧化脱氢过程^[68].
Figure 11 (a) Structure of the nESI developed by Wan *et al.* (b) The C—N dehydrodimerization of 8-methyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline. (c) TEMPO-mediated electrooxidative dehydrogenation of tetrahydroisoquinolines^[68]. Reprinted with permission from Ref. 68 Copyright (2018) The Royal Society of Chemistry.

示, 在正离子模式下, 毛细管内的铂电极在施加高电压后产生电喷雾, 铂电极与质谱之间在喷雾过程中形成回路, 此时整个电化学-电喷雾质谱系统可以看作是一个特殊的双电极电解池, 毛细管内的铂电极相当于阳极, 接地的质谱相当于阴极, 毛细管中的反应物在铂电极极表面发生氧化反应, 反应产物与中间体随后被电离并进入质谱检测^[69,70]. Wan 等利用该装置, 监测了 8-甲基-1,2,3,4-四氢喹啉的 C—N 脱氢二聚过程和 TEMPO (2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物) 介导的 1,2,3,4-四氢异喹啉电氧化脱氢过程, 分别捕获了两个反应过程中生成的自由基阳离子和关键中间体, 提出了 8-甲基-1,2,3,4-四氢喹啉脱氢二聚机理(图 11(b))与 TEMPO 催化的 1,2,3,4-四氢异喹啉的氧化脱氢机理(图 11(c)).

Shao 等设计了一种以双通道毛细管作为微电解池和喷雾发射器的 nESI 装置, 如图 12(a)所示, 通过热沉积法在毛细管其中一个通道的尖端涂抹碳粉作为工作电极, 另一空通道插入 Ag/AgCl 电极作为辅助电极^[71]. 反应液通过辅助电极所在通道注入, 在毛细管尖端形成薄液层, 向两电极施加电压可以实现毛细管尖端薄液层发生电化学反应. 毛细管后方放置压电手枪, 当触发压电手枪时, 正在进行电化学反应的薄液层被立即电离并进入质谱进行检测. 利用该装置研究了多巴胺和尿酸的氧化中间体, 以及 Ru(bpy)₃²⁺ 催化电化学发光反应的关键中间体. 近期, Shao 等对该 nESI 进行了改进, 如图 12(b)所示, 在毛细管的两个通道插入银电极后, 分别用琼脂凝胶和 1,2-二氯乙烷填充, 1,2-二氯乙烷在毛细管的尖端和琼脂凝胶接触并形成稳定的液/液界面. 当向两电极施加电压后, 电化学反应即在毛细管尖端薄液层中发生, 随后触发毛细管后方的压电手枪, 将界面上的反应产物电离并进入质谱进行分析. Shao 等将该装置用于四苯基钴卟啉与二茂铁在液/液界面上原位催化氧化还原反应的监测^[72], 首次确定了钴卟啉在水/1,2-

二氯乙烷界面催化二茂铁还原氧气反应的关键中间体 (Co-O₂)TPP 和 (Co-OH)TPP. 该方法通过巧妙的设计模拟了一个稳定的液/液薄层, 界面电化学反应、电离与喷雾过程几乎同步发生, 从而达到实时监测的效果.

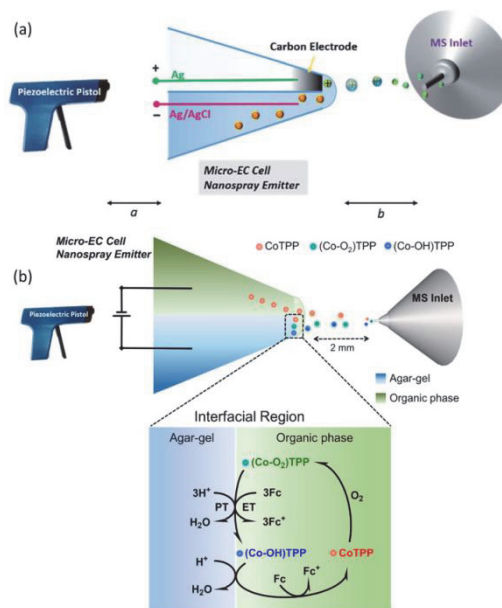


图 12 (a) Shao 等开发的 nESI-MS 仪器结构^[71]. (b) Shao 等开发的用于检测液/液界面反应的 nESI-MS 仪器结构^[72].

Figure 12 (a) The instrument structure of nESI-MS developed by Shao *et al.*^[71]. (b) The instrument structure of nESI-MS for liquid/liquid interface reactions detection developed by Shao *et al.*^[72]. Reprinted with permission from Ref. 71 Copyright (2016) The Royal Society of Chemistry and Ref. 72. Copyright (2019) American Chemical Society

4 电化学-敞开式电离-质谱技术

传统的敞开式电离-质谱技术包括常压化学电离-质谱 (Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Mass Spectrometry, APCI-MS) 和常压光电离-质谱 (Atmospheric Pressure Photoionization-Mass Spectrometry, APPI-MS).

try, APPI-MS), 这两种技术均需要复杂的样品制备过程, 从而限制了其在反应监测中的广泛应用. 2004 年, Cooks 等^[35]开发出解吸电喷雾电离-质谱(Desorption Electrospray Ionization-Mass Spectrometry, DESI-MS), 质谱领域从此掀起一场关于敞开式电离源技术的革命^[34]. DESI-MS 的工作原理是向喷雾溶剂施加一定的电压后使其从喷雾器的内套管中喷出并被外套管的载气加速, 带电的液滴撞击到样品表面时将待测样品脱附进入气相, 随后被引入质谱. 同 ESI-MS 相比, DESI-MS 缩短了检测过程中的死时间, 适用于捕捉寿命更短的反应中间体, 进而得到广泛应用. Looi 等将薄层流动电解池与 DESI-MS 联用, 开发出一种电化学/液体样品解吸电喷雾-质谱(Electrochemical/Liquid Sample Desorption Electrospray-Mass Spectrometry, EC/LS-DESI-MS)技术^[73]. 利用该装置, 研究了 *N,N*-二甲基对苯二胺的氧化过程并首次检测到 2-氨基-5-(二甲基氨基)苯甲醛和 *N*-二甲基-*p*-亚硝基苯胺两个新的氧化产物. Cheng 等将电解池与 DESI-MS 联用, 在线监测了甲醇电氧化反应产物^[74]. Lu 等将薄层流动电解池与 DESI-MS 联用^[75], 对亚硝基硫醇还原、碳水化合物氧化和卡马西平氧化等几种与生物相关的电化学反应进行了监测, 发现亚硝基硫醇在还原过程中会脱去亚硝基从而产生游离硫醇, 以及在糖类氧化过程中, 葡萄糖在碱性条件下会发生氧化生成葡萄糖酸, 而在中性和酸性条件下则不然; 实验还监测到卡马西平经电化学氧化后环收缩和酰胺键断裂的过程, 这与该药物在白细胞中的氧化代谢相似, 这些氧化还原反应机理在亚硝基蛋白质组研究和碳水化合物/药物代谢研究中具有一定的应用价值. Liu 等开发了一种耦合纸基电解池与声速喷雾器的 DESI-MS 装置^[76]. 如图 13(a)所示, 其电解池部分由两个网状不锈钢电极以及夹在电极之间的滤纸组成, 实验开始前将样品溶液滴加到滤纸上以确保其能够导电, 向电极输入电压的同时样品溶液和喷雾溶剂经声速喷雾器喷出变成初级微滴撞击滤纸, 期间发生电化学反应, 随后产生的二次微滴飞入质谱. 该技术的质谱响应时间约为亚秒级, 可检测出电化学

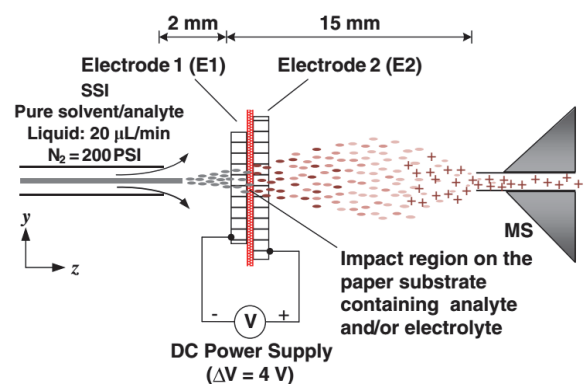


图 13 耦合了纸基电化学电池的声速喷雾离子源^[76].

Figure 13 Paper-based electrochemical cell coupled with Sonic spray ion source^[76]. Reprinted with permission from Ref. 76 Copyright (2015) American Society for Mass Spectrometry.

反应生成的不稳定中间体, Liu 等利用该装置对半胱氨酸及多巴胺等化合物的电氧化中间体进行了监测.

为了研究电极-电解液界面生成的中间体与产物, Zare 等开发了一种“水轮式”工作电极并与 DESI 联用的离子源^[77]. 装置如图 14 所示, 工作电极设计成圆轮状且外部由铂金包裹, 其一部分浸入电解池中. 电化学反应开始的同时圆轮开启转动, 反应产物附着在圆轮表面被带离电解池, 随后经工作电极上方的喷雾溶剂引入质谱进行分析, 该方法的优点是相当于直接在电极表面取样检测. 实验成功捕捉到了 *N,N*-二甲基苯胺电氧化生成的自由基阳离子^[77], 尿酸与黄嘌呤电氧化生成的二亚胺中间体^[78], 以及 4,4'-二甲氧基二苯胺和 4,4'-二甲基二苯胺电氧化生成的氮正离子中间体^[79]等一系列瞬时存在的(亚毫秒级)中间体, 其质谱响应速度比以往报道的电化学-质谱技术快 4 到 5 个数量级.

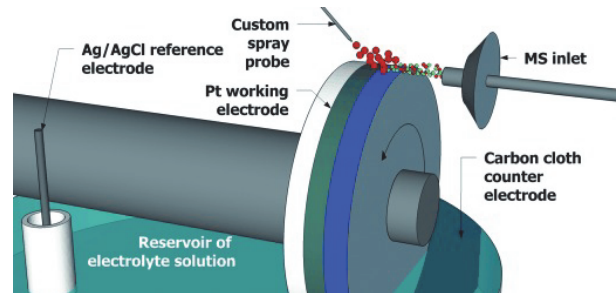


图 14 Zare 等开发的结合了水轮电极的解吸电喷雾离子源^[77].

Figure 14 Desorption electrospray ion sources coupled with water wheel electrode developed by Zare *et al.*^[77]. Reprinted with permission from Ref. 77 Copyright (2015) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

近期, Zare 等继续推出两种用于直接检测电极-电解液界面产物的 DESI-MS 装置^[80]. 图 15(a)展示了第一种装置的工作原理: 电解液沿碳纸(工作电极)表面流动并将其浸湿, 随后样品随着载气(N_2)撞击碳纸表面并在此发生电化学反应, 反应产物跟随载气进入质谱进行分析, 该装置的优势是消除了雾化气体压力与电解液流量的影响. Zare 等分别用三苯胺和尿酸的电氧化反应以及谷胱甘肽二硫化物的电还原反应作为模型反应, 证明了装置设计的有效性. 第二种装置在第一种装置的基础上进行了微调, 如图 15(b)所示, 其采用一根不锈钢管将电解液从碳纸下方导流到碳纸表面, 这种设计简化了操作, 无须多余的设备调试与优化过程, 采用该装置分别监测了 4,4'-二甲基二苯胺(DMPA)和二-对甲苯胺(DPTA)的电氧化反应过程.

其他常用的敞开式电离-质谱方法还包括直接实时分析-质谱(Direct Analysis in Real Time-Mass Spectrometry, DART-MS), 与 DESI 使用带电液滴将样品电离的方式不同, DART 通过等离子体将样品离子化. Katsounaros 等将 DEMS 与 DART 相结合, 开发了一种同时检测气体与液体产物的装置(Electrochemical Real-

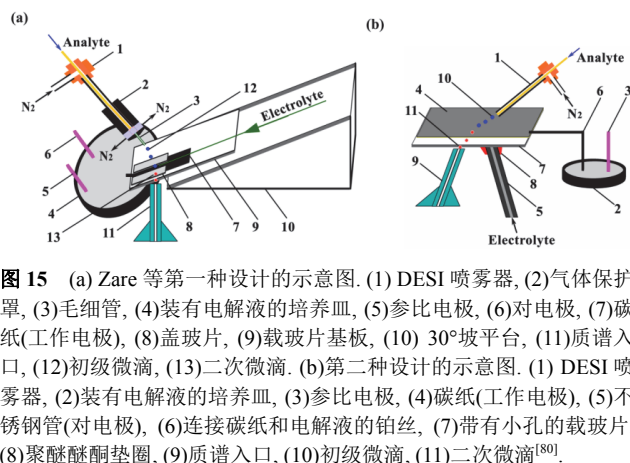


图 15 (a) Zare 等第一种设计的示意图. (1) DESI 喷雾器, (2) 气体保护罩, (3) 毛细管, (4) 装有电解液的培养皿, (5) 参比电极, (6) 对电极, (7) 碳纸(工作电极), (8) 盖玻片, (9) 载玻片基板, (10) 30°坡平台, (11) 质谱入口, (12) 初级微滴, (13) 二次微滴. (b) 第二种设计的示意图. (1) DESI 喷雾器, (2) 装有电解液的培养皿, (3) 参比电极, (4) 碳纸(工作电极), (5) 不锈钢管(对电极), (6) 连接碳纸和电解液的铂丝, (7) 带有小孔的载玻片, (8) 聚醚醚酮垫圈, (9) 质谱入口, (10) 初级微滴, (11) 二次微滴^[80].
Figure 15 (a) Schematic diagram of the first design. (1) DESI probe, (2) gas shield, (3) inserted capillary, (4) culture dish with electrolyte, (5) reference electrode, (6) counter electrode, (7) carbon paper (served as working electrode), (8) glass subslide cover, (9) glass slide substrate, (10) 30° triangular platform, (11) MS inlet, (12) primary microdroplets, (13) secondary microdroplets. (b) Schematic diagram of the second design. (1) DESI probe, (2) culture dish with electrolyte, (3) reference electrode, (4) carbon paper (served as working electrode), (5) stainless steel tubing (served as counter electrode), (6) platinum wire connected to carbon paper and electrolyte in culture dish, (7) glass slide cover containing an access hole, (8) PEEK ferrule, (9) MS inlet, (10) primary microdroplets, (11) secondary microdroplets^[80]. Reprinted with permission from Ref. 80 Copyright (2017) American Chemical Society.

Time Mass Spectrometry, EC-RTMS)^[81]. 其结构如图 16 所示, A 为电化学反应池, 反应液通过导管流经该处时发生电化学反应, 生成的气体产物在 B 处被在线脱气系统分离出来后引入 C 处电子轰击四极杆质谱(Electron Ionization Quadrupole Mass Spectrometer, EI-QMS)进行分析; 脱气后的液体产物将在 D 处与载气相遇并被雾化, 到达 E 处时过大的液滴被截留, 细化后的喷雾在 F 处经 DART 离子源电离后进入质谱检测. 这套设备分别对二氧化碳在阳极化处理铜电极上的还原反应^[81]和饱和 C₁~C₃ 伯醇在铂电极上的电氧化过程^[82]进行了监测.

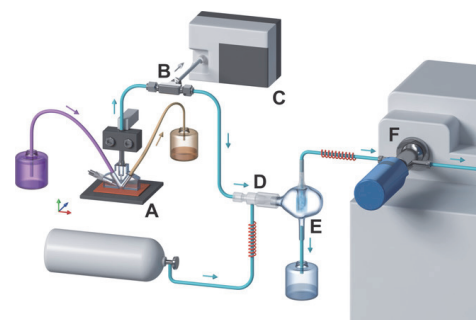


图 16 Katsounaros 等开发的 EC-RTMS 装置示意图^[81].
Figure 16 Schematic diagram of the EC-RTMS device developed by Katsounaros *et al.*^[81]. Reprinted with permission from Ref. 81 Copyright (2019) WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

随着敞开式电离技术的发展, 研究者们开发出了很多新颖的离子源, 例如衬底喷雾离子源技术, 其原理是将液体样品滴到衬底材料的样品角上, 液体样品被施加高电压后会在样品角尖端产生喷雾. 由于衬底喷雾方法需要的样品量少, 设备成本较低, 且无需复杂的预处理过程, 也被用于发展新型电化学-质谱装置. Jiang 等设计了一种液滴电喷雾(Droplet Spray Ionization, DSI)离子源^[83], 其装置结构如图 17 所示, 以一片载玻片作为衬底, 将传统的电化学三电极悬于载玻片样品角上方, 其中 Ag/AgCl 作为参比电极, 铂线圈为工作电极, 铂盘为辅助电极, 三个电极通过定制的电化学工作站控制, 相比于传统的电化学工作站, 其能输出千伏级别的高电压, 能够保证样品溶液进行电化学反应的同时产生电喷雾. 利用该装置, 成功地监测到苯胺聚合物复杂的链增长过程, 并证实了苯胺自由基阳离子以及从二聚体到八聚体过程中反应中间体的存在. Jiang 等还利用该装置捕捉到 *N,N*-二甲基苯胺电氧化过程中生成的短寿命中间体^[84]. 实验证明, 该装置灵敏度高、结构简单、响应速度快, 适用于电化学反应的实时、全息监测.

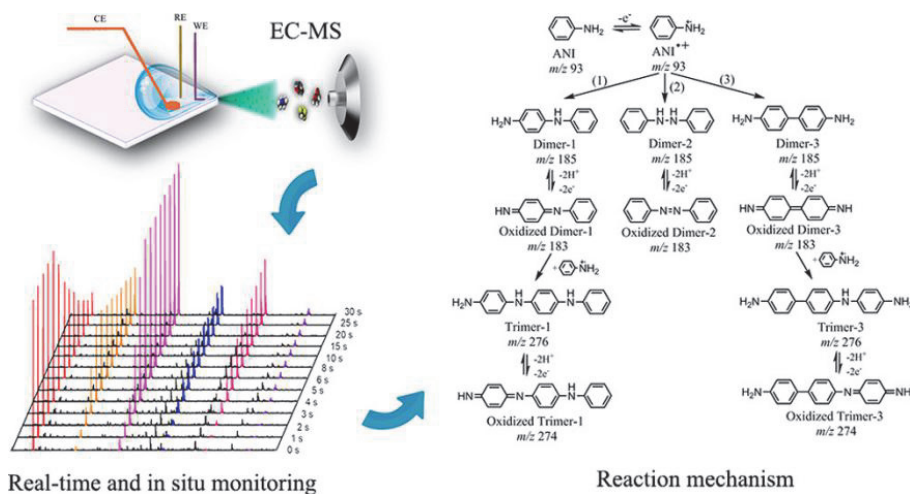


图 17 (a) Jiang 等开发的电化学-环境质谱耦联体系. (b) Jiang 等提出的苯胺在聚合反应时通过“头对尾”、“头对头”和“尾对尾”耦联产生的二聚体的机理^[83].

Figure 17 (a) Electrochemical-ambient ionization mass spectrometry system developed by Jiang *et al.* (b) Mechanism of dimers produced by “head to tail”, “head to head” and “tail to tail” coupling of aniline in polymerization^[83]. Reprinted with permission from Ref. 83 Copyright (2018) American Chemical Society.

Narayanan 等利用碳纳米管修饰的纸基电解池作为离子源^[85], 电解池两侧分别连接银电极形成完整的电化学控制单元. 实验时, 纸基电解池按图 18(a)的方式放置在质谱前方 1 mm 处, 使用注射泵将样品溶液导入到纸基电解池上, 通过向两侧的银电极施加电压引发电化学反应并在凸出纸张边缘的碳纳米管处产生电喷雾. 与传统的纸喷雾法需要向滤纸施加数千伏高电压不同, 涂覆了碳纳米管的纸基电解池只需 1 V 左右的电压便可产生电喷雾^[86]. Narayanan 等利用该设备研究了半胱氨酸向胱氨酸转化过程, 苯及其衍生物(1,3,5-三甲基苯和萘)的羧基功能化过程, 以及几种茂金属(二茂铁与二茂镍)的电化学氧化过程.

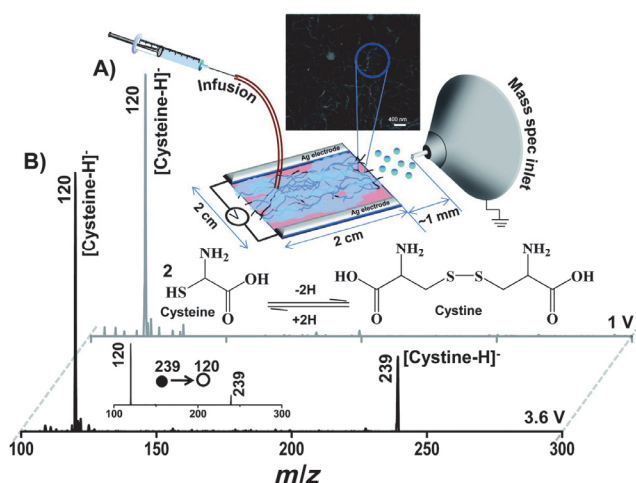


图 18 (a) Narayanan 等^[85]设计的纸基电化学质谱的仪器示意图. (b) 半胱氨酸向半胱氨酸二硫化物的电化学转化过程.

Figure 18 (a) Schematic diagram of the instrument for paper-based electrochemical mass spectrometry designed by Narayanan *et al.*^[85] (b) Electrochemical transformation of cysteine to cystine disulfide. Reprinted with permission from Ref. 85 Copyright (2019) The Royal Society of Chemistry.

5 总结与展望

本文综述了近五年来使用质谱监测电化学反应过程的研究进展, 可以发现, 大部分方法仍是基于微分电化学-质谱(DEMS)和电喷雾-质谱(ESI-MS)两类, 随着研究人员对于电离技术的不断探索, 敞开式电离-质谱(AI-MS)凭借其简单的构造, 便捷的操作与实时、高效的监测能力逐渐成为研究热点, 在电化学-质谱联用技术的比重也在增加. 我们认为, 现阶段质谱用于电化学反应表征的关键仍在于如何提高监测的实时性、如何获取电极-电解液界面的产物信息以及对多相电化学反应产物(液相、气相)的实时原位监测能力, 通过不断发展的电化学离子源技术, 可以逐步接近甚至满足以上三个要求. 未来的电化学-质谱联用技术可能会更多地应用于电催化剂的催化中间体探索、资源的循环利用、电池反应过程以及生物电化学反应机理的探索上, 对电化学过程的深入研究将会为设计更高效率的电催化剂, 促进资

源的高效/回收利用, 提高燃料电池的工作性能, 以及改善人类健康打下坚实基础.

作者简介



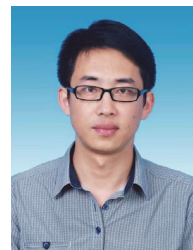
刘吉林, 男, 2012 年 9 月至 2019 年 6 月本硕毕业于吉林大学化学学院, 2019 年 9 月加入哈尔滨工业大学姜杰教授课题组攻读博士学位. 研究方向为电化学-质谱技术和电化学反应机理研究.



于凯, 男, 于芬兰奥博学术大学获得分析化学专业博士学位. 哈尔滨工业大学(威海), 海洋科学与技术学院, 讲师. 研究方向为电化学-质谱技术, 电化学反应机理研究以及质谱离子源的开发与应用.



张洪, 男, 于哈尔滨工业大学获得环境科学与工程专业博士学位; 美国普渡大学分析化学访问学者. 哈尔滨工业大学(威海), 海洋科学与技术学院, 讲师. 研究方向为早期物质非生命合成, 气-液界面反应以及高级氧化反应机理研究.



姜杰, 男, 于吉林大学获得分析化学专业博士学位; 卡内基梅隆大学博士后; 斯坦福大学访问学者. 哈尔滨工业大学(威海), 海洋科学与技术学院, 院长, 教授, 博士生导师; 哈尔滨工业大学(威海)分析科学与技术研究中心负责人. 研究方向为分析仪器的开发与应用, 主要包括光谱、质谱、色谱、离子

迁移谱等分析仪器的开发, 并将其应用于海洋科学、环境、食品安全、工业分析、国土安全等领域。

References

- [1] Kuhl, K. P.; Cave, E. R.; Abram, D. N.; Jaramillo, T. F. *Energ. Environ. Sci.* **2012**, 5, 7050.
- [2] Kramer, W. W.; McCrory, C. C. L. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 2506.
- [3] Ren, S.-X.; Joulié, D.; Salvatore, D.; Torbensen, K.; Wang, M.; Robert, M.; Berlinguette, C. P. *Science* **2019**, 365, 367.
- [4] Wang, K.; Chen, Y.-P.; Lei, Y.; Zhong, G.-X.; Liu, A.-L.; Zheng, Y.-J.; Sun, Z.-L.; Lin, X.-H.; Chen, Y.-Z. *Microchim. Acta* **2013**, 180, 871.
- [5] Schorr, N. B.; Jiang, A. G.; Joaquín R. L. *Anal. Chem.* **2018**, 90, 7848.
- [6] Li, C. Y.; Dong, J. C.; Jin, X.; Chen, S.; Panneerselvam, R.; Rudnev, A. V.; Yang, Z. L.; Li, J. F.; Wandlowski, T.; Tian, Z. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7648.
- [7] Lin, X.-M.; Wu, D.-Y.; Gao, P.; Chen, Z.; Ruben, M.; Fichtner, M. *Chem. Mater.* **2019**, 31, 3239.
- [8] Benyoucef, A.; Boussaleh, S.; Ferrahi, M. I.; Belbachir, M. *Synthetic Met.* **2010**, 160, 1591.
- [9] Liu, Y.; Berná, A.; Climent, V.; Feliu, J. M. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2015**, 209, 781.
- [10] Concha, B. M.; Chatenet, M.; Ticianelli, E. A.; Lima, F. H. B. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 12439.
- [11] Boisseau, R.; Bussy, U.; Giraudeau, P.; Boujtita, M. *Anal. Chem.* **2015**, 87, 372.
- [12] Bussy, U.; Boujtita, M. *Talanta* **2015**, 136, 155.
- [13] Gomes, B. F.; Silva, P. F.; Lobo, C. M. S.; Santos, M. S.; Colnago, L. A. *Anal. Chim. Acta* **2017**, 983, 91.
- [14] Wang, J.; Lin, L.; He, Y.; Qin, H.; Yan, S.; Yang, K.; Li, A. *Electrochim. Acta* **2017**, 254, 72.
- [15] Lim, H.; Yilmaz, E.; Byon, H. R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 3210.
- [16] Villeveille, C.; Ebner, M.; Camer, J. L. G.; Marone, F.; Novak, P.; Wood, V. *Adv. Mater.* **2015**, 27, 1676.
- [17] Klein, F.; Pinedo, R.; Hering, P.; Polity, A.; Janek, J.; Adelhelm, P. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 1400.
- [18] Wu, X.; Villeveille, C.; Novak, P. E.; Kazzi, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 11123.
- [19] Philippe, B.; Dedryvere, R.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edstrom, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9829.
- [20] Lutz, L.; Dachraoui, W.; Demortière, A.; Johnson, L. R.; Bruce, P. G.; Grimaud, A.; Tarascon, J. M. *Nano Lett.* **2018**, 18, 1280.
- [21] Lee, D.; Park, H.; Ko, Y.; Park, H.; Hyeon, T.; Kang, K.; Park, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 8047.
- [22] Shang, T.; Wen, Y.; Xiao, D.; Gu, L.; Hu, Y.-S.; Li, H. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7, 1700709.
- [23] Shen, J.; Kortlever, R.; Kas, R.; Birdja, Y. Y.; Morales, O. D.; Kwon, Y.; Yanez, I. L.; Schouten, K. J.; Mul, G.; Koper, M. T. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8177.
- [24] Minamimoto, H.; Osaka, R.; Murakoshi, K. *Electrochim. Acta* **2019**, 304, 87.
- [25] Zheng, Q.; Liu, Y.; Chen, Q.; Hu, M.; Helmy, R.; Sherer, E. C.; Welch, C. J.; Chen, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 14035.
- [26] El-Anead, A.; Cohen, A.; Banoub, J. *Appl. Spectrosc. Rev.* **2009**, 44, 210.
- [27] Bruckenstein, S.; Gadde, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 793.
- [28] Nuno, M.; Ball, R. J.; Bowen, C. R. *J. Mass Spectrom.* **2014**, 49, 716.
- [29] Kuckelmann, U.; Warscheid, S.; Hoffmann, T. *Anal. Chem.* **2000**, 72, 1905.
- [30] Edward, C.; Fortner, J. Z.; Zhang, R. *Anal. Chem.* **2004**, 76, 5436.
- [31] Kalinoski, H. T.; Hacksell, U.; Barofsky, D. F.; Barofsky, E.; Daves, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6476.
- [32] Haven, J. J.; Vandenbergh, J.; Junkers, T. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 4611.
- [33] Rand, K. D.; Bache, N.; Nedertoft, M. M.; Jorgensen, T. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 8859.
- [34] Paz-Schmidt, R. A.; Bonrath, W.; Plattner, D. A. *Anal. Chem.* **2009**, 81, 3665.
- [35] Pasilis, S. P.; Kertesz, V.; Van Berkel, G. J. *Anal. Chem.* **2008**, 80, 1208.
- [36] Takats, Z.; Wiseman, J. M.; Gologan, B.; Cooks, R. G. *Science* **2004**, 306, 471.
- [37] Petucci, C.; Diffendal, J.; Kaufman, D.; Mekonnen, B.; Terefenko, G.; Musselman, B. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 5064.
- [38] Ashton, G. P.; Harding, L. P.; Parkes, G. M. B.; Pownall, S. E. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2019**, 1.
- [39] Jusys, Z.; Massong, H.; Baltruschat, H. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 1093.
- [40] Gao, Y.; Tsuji, H.; Hattori, H.; Kita, H. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 372, 195.
- [41] Hartung, T.; Baltruschat, H. *Langmuir* **1990**, 6, 953.
- [42] Wolter, O.; Heitbaum, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2.
- [43] Eggert, G.; Heitbaum, J. *Electrochim. Acta* **1986**, 31, 1443.
- [44] Jia, S.; Matsuda, S.; Tamura, S.; Shironita, S.; Umeda, M. *Electrochim. Acta* **2018**, 261, 340.
- [45] Zheng, Y.; Chen, W.; Zuo, X.-Q.; Cai, J.; Chen, Y.-X. *Electrochem. Commun.* **2016**, 73, 38.
- [46] Qu, Y.; Wang, L.; Li, C.; Gao, Y.; Sik, J. K.; Rao, J.; Yin, G. *Int. J. Hydrogen Energ.* **2017**, 42, 228.
- [47] Ju, K.-S.; Pak, S.-N.; Ri, C.-N.; Ryo, H.-S.; Kim, K.-I.; So, S.-R.; Ri, C.-K.; Ri, S.-P.; Nam, K.-W.; Pak, K.-S.; Qu, Y. T. *Chem. Phys. Lett.* **2019**, 727, 78.
- [48] Amin, H. M. A.; Baltruschat, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 25527.
- [49] Bergmann, A.; Moreno, E. M.; Teschner, D.; Chernev, P.; Gliech, M.; de Araujo, J. F.; Reier, T.; Dau, H.; Strasser, P. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8625.
- [50] Amin, H. M. A.; Konigshoven, P.; Hegemann, M.; Baltruschat, H. *Anal. Chem.* **2019**, 91, 12653.
- [51] Rizo, R.; Lázaro, M. J.; Pastor, E.; Koper, M. T. M. *ChemElectroChem* **2016**, 3, 2196.
- [52] Wonders, A. H.; Housmans, T. H. M.; Rosca, V.; Koper, M. T. M. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36, 1215.
- [53] Clark, E. L.; Bell, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 7012.
- [54] Möller, S.; Barwe, S.; Masa, J.; Wintrich, D.; Seisel, S.; Baltruschat, H.; Schuhmann, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 59, 1585.
- [55] Alwast, D.; Schnaidt, J.; Law, Y. T.; Behm, R. J. *Electrochim. Acta* **2016**, 197, 290.
- [56] Ma, S.; Wu, Y.; Wang, J.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Yan, X.; Wei, Y.; Liu, P.; Wang, J.; Jiang, K.; Fan, S.; Xu, Y.; Peng, Z. *Nano Lett.* **2015**, 15, 8084.
- [57] Zhou, B.; Guo, L.; Zhang, Y.; Wang, J.; Ma, L.; Zhang, W. H.; Fu, Z.; Peng, Z. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 30.
- [58] Sun, B.; Kretschmer, K.; Xie, X.; Munroe, P.; Peng, Z.; Wang, G. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 48.
- [59] Berkes, B. B.; Jozwiuk, A.; Sommer, H.; Brezesinski, T.; Janek, J. *Electrochem. Commun.* **2015**, 60, 64.
- [60] Bruins, A. P. *TrAC-Trend. Anal. Chem.* **2015**, 70, 14.
- [61] Willms, J. A.; Gleich, H.; Schrempf, M.; Menche, D.; Engeser, M. *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 2663.
- [62] Voss, J. M.; Duffy, E. M.; Marsh, B. M.; Garand, E. *ChemPlusChem* **2017**, 82, 691.
- [63] Cui, L.-L.; Wei, Z.-L.; Fei, Q.; Li, M. *Chinese J. Anal. Chem.* **2018**, 47, 23. (崔利利, 魏志林, 费强, 李明, 分析化学, **2018**, 47, 23.)
- [64] Iftikhar, I.; El-Nour, K.; Mohammed, A.; Brajter-Toth, A. *Electrochim. Acta* **2017**, 249, 145.
- [65] Iftikhar, I.; El-Nour, K.; Mohammed, A.; Brajter-Toth, A. *ChemElectroChem* **2018**, 5, 1056.
- [66] Brivio, M.; Liesener, A.; Oosterbroek, R. E.; Verboom, W.; Karst, U.; Berg, A.; Reinhoudt, D. N. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 6852.
- [67] Liu, S.-J.; Yu, Z.-W.; Qiao, L.; Liu, B.-H. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 46669.
- [68] Wan, Q.; Chen, S.; Badu-Tawiah, A. K. *Chem. Sci.* **2018**, 9, 5724.
- [69] Gary, J. V.; Baikal, F. Z. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 2916.
- [70] Abonnenc, M.; Qiao, L.; Liu, B.; Girault, H. H. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2010**, 3, 231.
- [71] Qiu, R.; Zhang, X.; Luo, H.; Shao, Y. *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6684.
- [72] Gu, C.; Nie, X.; Jiang, J.; Chen, Z.; Dong, Y.; Zhang, X.; Liu, J.; Yu, Z.; Zhu, Z.; Liu, J.; Liu, X.; Shao, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 13212.
- [73] Looi, W. D.; Brown, B.; Chamand, L.; Brajter-Toth, A. *Anal. Bio-Anal. Chem.* **2016**, 408, 2227.
- [74] Cheng, S.; Wu, Q.; Dewald, H. D.; Chen, H. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2017**, 28, 1005.
- [75] Lu, M.; Liu, Y.; Helmy, R.; Martin, G. E.; Dewald, H. D.; Chen, H. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2015**, 26, 1676.
- [76] Liu, Y.-M.; Perry, R. H. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2015**, 26, 1702.

- [77] Brown, T. A.; Chen, H.; Zare, R. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11183.
- [78] Brown, T. A.; Chen, H.; Zare, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7274.
- [79] Brown, T. A.; Hosseini-Nassab, N.; Chen, H.; Zare, R. N. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 329.
- [80] Cheng, H.; Yan, X.; Zare, R. N. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 3191.
- [81] Khanipour, P.; Löffler, M.; Reichert, A. M.; Haase, F. T.; Mayrhofer, Karl J. J.; Katsounaros, I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7273.
- [82] Khanipour, P.; Haschke, S.; Bachmann, J.; Mayrhofer, K. J. J.; Katsounaros, I. *Electrochim. Acta* **2019**, *315*, 67.
- [83] Yu, K.; Zhang, H.; He, J.; Zare, R. N.; Wang, Y.; Li, L.; Li, N.; Zhang, D.; Jiang, J. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 7154.
- [84] Zhang, H.; Yu, K.; Li, N.; He, J.; Qiao, L.; Li, M.; Wang, Y.; Zhang, D.; Jiang, J.; Zare, R. N. *Analyst* **2018**, *143*, 4247.
- [85] Narayanan, R.; Basuri, P.; Jana, S. K.; Mahendranath, A.; Bose, S.; Pradeep, T. *Analyst* **2019**, *144*, 5404.
- [86] Narayanan, R.; Sarkar, D.; Cooks, R. G.; Pradeep, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5936.

(Cheng, B.)