基于光学成像技术的单颗粒电化学研究

肖依^{1,2}, 徐维林^{1,2*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所, 电分析化学国家重点实验室, 吉林省先进低碳化学电源重点实验室, 长春 130022

2. 中国科学技术大学, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: weilinxu@ciac.ac.cn

收稿日期: 2020-09-14; 接受日期: 2020-09-29; 网络版发表日期: 2020-10-10

国家自然科学基金(编号: 21925205, 21733004, 21633008, U1601211, 2018YFB1502302)和香港王宽诚教育基金资助项目

摘要 光学显微镜技术具有高时空分辨率、高通量、高灵敏度、非接触等优点, 十分适合于微观、异相界面的电子转移过程研究, 因而在单颗粒电化学分析中展现出良好的应用前景. 结合本课题组的研究工作, 本文主要介绍了单分子荧光显微镜、表面等离激元共振显微镜、暗场显微镜及电化学发光四种光学显微技术在单纳米粒子电化学研究方面取得的最新研究进展, 最后展望了光学显微镜成像技术的应用前景和挑战.

关键词 单颗粒电化学, 荧光显微镜, 表面等离激元共振显微镜, 暗场显微镜, 电化学发光显微镜

1 引言

纳米材料因其独特的电化学性质在能源电催化和电化学传感等领域得到了广泛而深入的应用^[1-4]. 研究表明, 由于纳米材料固有的结构特点和功能异质性, 纳米颗粒的电化学活性与其尺寸、形貌、化学组成以及表面化学状态等密切相关. 传统的电化学分析方法研究的是宏观层面上成千上万的纳米粒子, 随后提取一些平均值来描述纳米颗粒的一个或多个电化学性质. 尽管这些方法功能强大, 但是它们依赖于整体的平均活性和平均结构性质, 忽略了掩盖在平均下的具有差异的个体性质. 这些具有差异性的个体性质, 在许多电化学反应过程中发挥着至关重要的作用, 如某些反应物中间态的变化, 微观界面上动态相互作用和异相电子转移过程等更精准的构效关系信息. 因此发展单颗粒水平上的检测和分析方法, 对于理解纳米颗粒的

结构-活性关系, 研究颗粒动力学特征, 以及设计新型高效的电化学体系和催化剂具有重要的意义.

随着电子显微镜的快速发展, 在单颗粒水平甚至原子尺度上研究颗粒的结构特征已成为材料科学的热点. 然而在单颗粒水平研究电化学反应仍是一项具有挑战性的任务. 因为实际的电化学反应环境, 如电解质、反应中间物种和电极表面状态等都会对纳米颗粒的电化学性质产生影响. 尽管近年来原位电子显微镜在单颗粒电化学领域取得了一定的进展, 但仍然无法实现真实的工作环境下的单颗粒水平构效关系研究. 如何在实际溶液状态下实时监测单颗粒成为科研工作者的研究重点. 扫描电化学显微镜(SECM)作为有效的成像工具能实现单颗粒水平的超灵敏成像和电极表面空间异质性的表征^[5]. 通过使用纳米电极探针, SECM的空间分辨率可高达~10 nm, 但是由于针尖扫描表面速度较慢导致其时间分辨率受到限制, 无法获

引用格式: Xiao Y, Xu W. Imaging the electrochemistry of single nanoparticles with optical microscopy. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 323–336, doi: 10.1360/SSC-2020-0176

得单个颗粒电化学反应过程中的动态信息, 如超快速的电子转移动力学。因此, 急需开发新的成像方法提高单颗粒检测分析的时空分辨率。

自20世纪90年代, 荧光显微镜(fluorescence microscopy, FLM)展示出研究单个有机分子^[6]和CdSe量子点^[7]的能力以来, 越来越多的光学显微技术被开发并广泛应用于纳米科学和分子科学领域。例如, 表面等离子共振显微镜(surface plasmon resonance microscopy, SPRM)用于研究生物分子结合过程和电极表面局部的电化学反应^[8,9]; 暗场显微镜(dark field microscopy, DFM)用于追踪单颗粒催化反应过程和细胞成像^[10,11]; 电化学发光(electrogenerated chemiluminescence, ECL)用于生物分子传感和单颗粒ECL显微成像等^[12]。与一般的分析手段相比, 光学显微技术具有超高时空分辨率、高通量、高检测灵敏度(单个分子)、非接触等优点, 突破了传统电化学方法的检测限制, 从而使实时动态检测溶液中单个颗粒复杂的电化学过程成为可能。此外, 光学显微镜可以采用温和的可见光激发样品, 对反应体系几乎不造成干扰; 同时在反应体系中表现出良好的相容性, 允许在环境条件下监测电化学过程, 因而在单颗粒电化学分析中具有强大的应用前景。结合本课题组的研究工作, 本文综述了单分子荧光显微镜、表面等离子共振显微镜、暗场显微镜及电化学发光四种光学显微技术在单颗粒纳米电化学领域的最新研究进展, 最后展望了光学显微成像技术的应用前景和挑战。

2 单分子荧光显微镜

单分子荧光显微镜(single molecule fluorescence microscopy, SMFM)最早用来研究单个酶分子的催化反应^[13-15], 随后用于异相催化领域的研究^[16], 例如: Chen等^[17]用它研究金属纳米粒子催化, Majima等^[18]研究金属氧化物光催化, 以及Zhang等^[19]研究电极-溶液界面处电催化。近年来, 该技术在科研工作者的积极探索下, 不断涌现出新的应用, 取得了显著的研究成果^[20-26]。单分子荧光显微镜借助荧光反应对产物荧光进行成像, 通过分析目标荧光基团“开”(on)和“关”(off)的交替切换, 实时分辨并监测单个颗粒上的催化反应过程。单分子荧光技术在单颗粒催化研究中具有如下优点: (1) 高灵敏度和单个反应时间分辨率; (2) 在纳

米催化成像中具有单颗粒甚至单活性位点分辨率; (3) 宽场成像能平行观察多个催化反应; (4) 环境条件下实现原位研究。基于单分子荧光检测的现代光学技术发展迅速, 本部分主要介绍两个具有代表性的荧光检测技术, 即界面全反射或全内反射荧光显微镜(total-internal reflection microscopy, TIRFM)和超分辨显微镜(super-resolution microscopy), 并对每一种技术在单颗粒电化学分析中的应用进行综述。

2.1 全内反射显微镜

TIRFM是目前单分子荧光技术中最常用的成像方法之一^[27]。该技术基于入射光线在两种不同折射率介质界面上发生的全反射现象。当光从折射率较高的介质(例如, 玻璃, $n_1=1.52$)入射到另一个折射率较低的介质(例如, 水, $n_2=1.33$), 并且入射角大于临界角($\theta=\arcsin(n_2/n_1)$)时, 入射光将被完全反射, 同时产生一个倏逝波(evanescent wave), 其垂直穿透溶液的距离远小于波长(<200 nm)且强度随着扩散深度的增加呈指数递减。利用倏逝波的近场特性, 选择性地照亮表面薄层内结合的单纳米粒子或分子荧光, 可以显著地降低背景, 从而实现单分子检测。由于TIRFM是宽场成像技术, 不需要激光扫描, 因此整个视野以非常高的采集速度(几毫秒到几百毫秒)同时成像。此外, 通过与超分辨成像技术结合, TIRFM的空间分辨率可提高到几个纳米。利用TIRFM高时空分辨率、高灵敏度等优点, 结合传统的电化学方法, 研究者在电化学分析和能源电催化领域取得了一系列研究成果^[28-31]。例如, Lu等^[32]通过在ITO电极上修饰带有高度有序纳米通道的多孔SiO₂薄膜, 并利用纳米通道限制荧光分子的扩散运动, 实现了对单个树脂天青分子在电极表面吸附以及氧化还原动力学的研究。Fan等^[33]利用Pt双电极纳米电化学池检测单个荧光分子的氧化还原, 该方法不仅消除了荧光背景, 提高了成像的信噪比, 同时利用纳米管的小尺寸限制分子的自由扩散, 极大地增强了荧光的检测效率, 因此有望在纳米电极的外表面实现单个无荧光的氧化还原反应研究。此外, Hao等^[34]使用罗丹明6G作为荧光标记分子, 对电催化水分解过程中电极表面单个氢气泡的成核和生长过程进行了成像研究。利用这种单分子荧光标记的方法, 他们进一步比较了不同电极材料的析氢反应催化活性, 并观察到了金修饰电极表面的氢溢流现象。

近年来, 本课题组在基于TIRFM的单颗粒电化学研究领域也取得了一些研究成果. 基于氧化石墨烯(GO)在氧化还原过程中荧光可调节的特点, Chen等^[31]实时观察到了单层石墨烯片在电化学诱导的氧化和还原过程中荧光强度的变化. 如图1(A)所示, 当施加周期性电压时, 石墨烯的荧光强度也呈现出周期性的波动. 研究表明, 单层石墨烯在高的正电位下发生氧化导致荧光强度增加, 而在低的负电位下发生还原导致荧光强度降低, 并且, 这种荧光强度的波动行为是可逆的. 然而, 由于激光引发石墨烯表面不可逆的光漂白和损伤, 导致氧化还原过程变得越来越慢, 氧化诱导增加的荧光强度也越来越低. 此外, 通过分析单个石墨烯片在不同电压下的氧化还原速率常数, 揭示了石墨烯在电化学诱导的氧化还原过程中的时空异相性. 基于这种氧化还原引起的石墨烯自身荧光波动行为, Xiao等^[35]实现了石墨烯与电极界面异相电子转移过程的无标记研究. 如图1(B)所示, 通过调节石墨烯平

面的缺陷密度, 在单分子水平上观察到了缺陷驱动的异相电子转移动力学. 研究发现在合适的缺陷密度下存在最佳的电子转移速率. 由于缺陷引入增加了石墨烯基面的粗糙度, 因而在同一片石墨烯上观察到了不同区域电子转移动力学的异质性, 且中间区域的电子转移速率明显大于边缘区域. 此外, 通过构建具有不同缺陷密度的石墨烯电化学氧气传感器, 证明了合适的缺陷密度能显著提高传感器的灵敏度. 这对提高石墨烯基功能材料性能和扩展其在电子器件方面的应用具有实际意义.

能源电催化反应在近几十年来受到了研究者广泛关注, 然而对催化反应过程中单个催化剂活性的时空变化进行分析和表征仍是巨大挑战. 本课题组一直致力于在单颗粒水平对催化反应进行实时原位研究, 揭示催化反应的异相动力学行为. Zhang等^[36]通过将Pt催化的荧光反应和Pt电催化的氢氧化反应相结合, 实时研究了单个Pt/C电催化剂在电催化氢氧化反应中的

图 1 (A) 单层石墨烯片的异相电化学氧化和还原过程研究^[31]. (B) 缺陷驱动的石石墨烯-电极界面异相电子转移动力学研究^[35]. (C) Pt/C 电催化剂在电催化氢氧化过程中的原位失活研究^[36]. (D) 单分子水平上两电子氧还原动力学的选择性研究^[37] (网络版彩图)

Figure 1 (A) The heterogeneous electro-redox of individual single-layer graphene sheets^[31]. (B) Defect-driven heterogeneous electron transfer between an individual graphene sheet and electrode^[35]. (C) *In situ* deactivation of Pt/C electrocatalysts during the hydrogen-oxidation reaction^[36]. (D) Revealing the kinetics of two-electron oxygen reduction reaction selectively at single-particle level^[37] (color online)

稳定性和失活动力学。如图1(C)所示, 荧光还原反应(R2)用来监测单个Pt催化剂在长时间电催化氢氧化(R1)过程中的活性变化。研究表明, 随着电催化氢氧化反应的进行, 一些Pt纳米颗粒呈现缓慢和不可逆的失活现象。统计失活速率发现这种失活行为分为快失活和慢失活两种, 即具有初始高活性的催化剂失活快而具有初始低活性的催化剂失活慢。分析原因发现这种单个Pt/C电催化剂的失活归因于电催化氢氧化过程诱导的Pt纳米颗粒的刻蚀或溶解。并且, 在氢氧化反应过程中, 失活后的Pt纳米颗粒可以再次恢复电催化活性或者处于抑制状态。同样利用单分子荧光显微镜和传统电化学相结合的方法, Xiao等^[37]在单分子水平上实现了单个Fe₃O₄纳米颗粒的两电子氧还原(2e⁻ ORR)过程研究。如图1(D)所示, 该方法基于Fe₃O₄的双功能催化活性: 既可以催化O₂还原生成中间产物H₂O₂, 同时又能催化H₂O₂氧化Amplex red探针生成荧光产物Resorufin, 对产物分子荧光进行实时追踪可以选择性地研究氧还原过程的2e⁻路径。结果表明, 纳米粒子的2e⁻ ORR速率和电势存在依赖性。并且, 通过分析单个Fe₃O₄纳米粒子的2e⁻ ORR动力学, 在单颗粒水平上测量了2e⁻路径相关动力学参数, 同时得到了各参数之间的等动力学关系。此外, 对Fe₃O₄纳米粒子电催化活性稳定性进行了研究, 发现颗粒之间的活性稳定性呈现出明显的动力学差异: 大部分纳米粒子活性呈现衰减行为, 小部分活性保持稳定, 而极少部分纳米粒子呈现逐渐“活化”的行为。这对深入理解2e⁻ ORR过程, 合理设计高效的催化剂具有重要的指导作用。

基于单分子水平的纳米电催化研究, 不仅在单颗粒水平上揭示了催化剂的异相性, 还能监测催化反应路径, 有助于加深人们对能源催化反应过程的理解。

2.2 超分辨光学显微镜

与传统的光学显微镜相比, 超分辨光学显微镜能突破光学衍射极限(~200 nm)的限制, 实现纳米级的分辨率, 在生物医学领域得到广泛的应用, 例如, 在复杂环境下对细胞内的精细结构进行成像研究。超分辨显微镜主要包括近场扫描光学显微镜(near-field scanning optical microscope, NSOM)、受激发射损耗显微镜(stimulated emission depletion microscopy, STED)、光激活定位显微镜(photoactivated localization microscopy, PALM)和随机光学重构显微镜(stochastic optical re-

construction microscopy, STORM)等^[38]。本部分主要介绍基于单分子定位的超分辨成像技术在纳米催化领域中的应用。该方法的关键在于使用可以在有荧光和无荧光之间来回切换的荧光探针, 通过找到荧光信号的点扩散函数(point-spread function, PSF)中心, 来精确定位离散的荧光基团的位置, 其定位的精度与收集到的光子数目紧密相关^[39]。在纳米催化体系中, 一定时间内只有一个产物分子在催化剂表面生成, 满足单荧光发射体的要求。对于微米级的催化剂颗粒, 可能会有多个产物同时生成, 但只要荧光热点的距离足够远, 仍然可以当作独立的点进行二维高斯拟合。那么荧光产物的生成位置就是这个催化剂的活性位点, 当连续累计足够多的位点时, 就能描绘出单个粒子表面的活性位点分布。

Chen课题组^[40-42]利用超分辨成像技术在单颗粒光电催化领域取得了一系列研究成果。由于光生电子分解水的效率受到限制, 那么通过在光阳极上沉积析氧助催化剂(oxygen evolution catalyst, OEC)来提高光催化效率变得十分重要。基于此, Sambur等^[43]报道了一种方法用于优化水分解过程中OEC修饰的光阳极。如图2(A)所示, 通过选择性照射单个氧化钛纳米棒, 分别以30 nm和15 ms的空间和时间分辨率绘制出了单个纳米棒上电子和空穴的活性位点。研究结果表明, 这些活性位点的分布存在异相性, 并且水氧化最活跃的位点也是电荷-载流子复合的最重要位点, 使人们能够提出一种基于活性的策略来合理设计高效的光阳极。为了进一步拓展超分辨显微镜的应用, 他们开发了一种具有超分辨率的竞争成像技术(COMPEITS), 可以对纳米级颗粒的非荧光催化反应进行实时成像。Mao等^[44]通过将钒酸铋催化氧化对苯二酚的无荧光反应和辅助的荧光反应相结合, 利用对苯二酚和荧光探针之间的竞争反应所引起荧光产物强度的变化, 实现了单个钒酸铋颗粒催化对苯二酚的定量超分辨研究(图2(B))。他们的研究结果发现, 反应物对苯二酚的吸附亲和力和在不同晶面上表现出明显差异。并且进一步揭示了特定晶面上尺寸和形状比例定律以及两相形状依赖性。在此之前, 其他超分辨技术只能对荧光反应成像, 但COMPEITS能在工作环境下为无标记、非荧光的反应提供具有空间分辨率的信息, 这对材料工程、纳米科技以及能源科学领域都具有重要的意义。

图 2 (A)电子和空穴在表面反应位点的超分辨图^[43]. (B)单个钒酸铋颗粒氧化对苯二酚的竞争超分辨成像研究^[44] (网络版彩图)

Figure 2 (A) Super-resolution hole and electron surface reaction mapping^[43]. (B) COMPEITS imaging of the photoelectrooxidation of HQ on single BiVO₄ particles^[44] (color online)

3 表面等离激元共振显微镜

表面等离激元共振显微镜是一种高灵敏、实时、免标记的光学显微技术, 常用于研究界面处光与物质的相互作用以及样品表面的行为特征. 表面等离激元共振(SPR)是在入射光激发下在金属与电介质界面处发生的自由电子共振, 主要依赖于产生的表面等离激元(surface plasmon polaritons, SPPs)在金属电介质表面的传播^[45]. SPPs产生需要特定的条件, 不仅需要p偏振光激发而且需要入射角、金膜的厚度以及周围介质的折射率彼此匹配^[46]. 当SPPs沿金属与电介质界面传播时, 其强度随着远离界面的垂直距离增加呈指数衰减, 且典型的穿透深度约为200 nm, 这使得SPR对界面处纳米颗粒的介电常数十分敏感^[47]. 金膜上纳米颗粒的存在会干扰SPPs的电磁场并改变SPRM图像中局部反射率的分布, 从而实现单纳米颗粒成像. 如果纳米颗粒表面发生了化学反应, 反应物的消耗和产物的生成都会引起纳米颗粒或者周围介质介电常数的变化, 从而被作为天线的金膜和SPPs检测到. 基于SPRM对金膜上发生的各种过程的高敏感度, Tao课题组^[48]首次

将其应用到电化学领域, 通过SPR信号与法拉第电流之间的定量关系来研究电极表面的电化学反应, 扩展了SPRM的应用范围. 目前, 该项技术不仅可以用于法拉第电化学反应的检测, 而且能用于非法拉第充电过程的研究. 在异相表面反应成像^[49]、催化反应检测^[50]以及石墨烯量子电容测量^[51]等领域有着广泛的应用. 本部分主要综述SPRM在单颗粒水平的法拉第电化学反应和非法拉第充电过程中的最新研究进展.

3.1 基于法拉第电流的检测

基于法拉第电流的检测主要是通过溶液中反应物的还原或氧化所引起局部溶液或者纳米颗粒本身折射率的改变, 在不需要测量电流的情况下, 实现了对电极表面局部的电化学反应电流成像. 利用等离激元信号, 结合传统的电化学测试方法(如循环伏安法、计时电流法), 研究者在电化学反应成像、单颗粒碰撞等领域取得了一系列成果. 例如, Tao课题组^[52]基于等离激元电化学电流显微镜(plasmonics-based electrochemical current microscopy, PECM), 实现了单个Pt纳米颗粒电催化氢还原反应的研究. 该方法能获得单个Pt颗粒催

化反应的电流密度图像, 通过对散射图案(包括尾部)区域积分来确定每个粒子的循环伏安曲线, 以此来评

估单个Pt颗粒的电催化活性. 随后, 他们利用该技术对单个Au纳米线表面的电化学反应进行成像^[53]. 如图3

图 3 (A) 单个Au纳米线表面电化学反应的成像研究^[53]. (B) 单个Pt颗粒电催化氢还原过程中的电子转移研究^[54]. (C) 金电极上氢气气泡成核位点的超分辨成像研究^[58]. (D) 单个钴酸锂纳米颗粒在电化学循环过程中的相变和锂离子扩散动力学研究^[59]. (E) 单个纳米线电化学表面应力的测量^[62]. (F) 双极电极界面电位分布的成像研究^[63] (网络版彩图)

Figure 3 (A) The imaging of surface electrochemical reactions of individual Au nanowires^[53]. (B) Electron transfer between a single Pt nanoparticle and an electrode during electrocatalytic reduction of hydrogen^[54]. (C) Super-resolved mapping of the nucleation sites during hydrogen evolution reactions^[58]. (D) The imaging of phase transition and Li-ion diffusion kinetics of single LiCoO₂ nanoparticles during electrochemical cycling^[59]. (E) The measurement of the electrochemical surface stress of a single nanowire^[62]. (F) The imaging of interfacial potential distribution on bipolar electrodes^[63] (color online)

(A)所示, 为了消除金膜的背景信号对纳米颗粒电化学信号的干扰, Wang等在金膜表面镀上一层介电层(氟树脂)来屏蔽背景反应, 同时不影响表面等离子体共振. 基于此方法, 他们首次获得了单个纳米线的表面电化学循环伏安图, 并研究了Au纳米线与金电极之间的电化学活性差异. 结果表明, Au纳米线比金电极具有更高的氧化峰电流和更负的还原峰电位, 且不同纳米线之间的CV图存在明显差异, 这归因于纳米颗粒表面结构的异质性. 此外, 观察到了单个纳米线与位置相关的电化学活性空间异相性. Liu等^[54]利用SPR技术研究了单个Pt颗粒电催化氢还原过程中与电极之间的电子转移(图3(B)). 通过改变金电极与纳米颗粒之间烷基硫醇层的厚度, 系统地调节了纳米颗粒与电极之间的隧穿距离, 并研究其对电子转移速率的影响. 研究发现, 电催化氢还原反应速率取决于电极与纳米颗粒之间的电子隧穿, 且测量得到的电子隧穿衰减常数与文献报道的烷基硫醇的值相比偏小, 这可能是由于电极电势更负于氢还原体系而引起的隧穿能垒降低. 该工作为测量分子中电荷运输提供了一种新方法.

基于SPRM成像技术, 王伟课题组^[55~57]在单颗粒电化学领域也取得了一定进展. 其中, Wang等^[58]报道了一种免荧光标记的超分辨成像方法来实时监测析氢反应中气泡的成核过程. 如图3(C)所示, 当施加负电位时, 质子快速电还原导致局部氢分子过饱和, 从而引起氢纳米气泡的异相成核. 由于微对流或电位撤离, 在经历几毫秒的生命周期后, 胚胎氢气泡会自发脱离消失. 该研究利用单个纳米气泡随机成核和消失来确定成核位点的位置, 而不是传统超分辨技术中荧光基团之间的光转换, 揭示了在自然状态下纳米氢气泡的固有成核位点. 该技术为准确检测和充分表征纳米气泡的成核过程提供了新的研究思路. SPR技术不仅能监测能源催化反应过程, 还能对锂离子电池中单个钴酸锂(LiCoO₂)颗粒的电化学充放电过程进行成像^[59]. 如图3(D)所示, 当电极电位靠近脱锂过程的峰电位时, LiCoO₂颗粒脱去Li⁺生成氧化产物Li_{1-x}CoO₂, 其折射率会显著下降, 从而导致SPR图像强度降低. 因此, 通过分析电化学充放电过程中的SPRM图像, 能成功获得单个颗粒的循环伏安图以及Li⁺嵌入和脱嵌过程的速率, 进而研究单个LiCoO₂颗粒的相变过程和Li⁺扩散动力学. 基于这种光-电化学转换模型, 随后, 他们研究了单个LiCoO₂颗粒碰撞和氧化动力学^[60], 首次将碰撞过程中单

个钴酸锂的形貌和电化学活性进行关联, 为研究锂离子存储纳米材料的构效关系奠定了基础.

3.2 非法拉第充电过程

SPR对金属表面附近的折射率非常敏感, 这是上述PECM成像的关键. 同样, SPR对表面电荷密度也很敏感, 因为SPPs频率取决于金属膜中的电子密度, 电子密度影响电极的介电常数, 从而影响共振角. 通过测量随时间变化的SPR图像强度, 可以得到双电层充电电流和界面阻抗, 即SPRM的另一种成像模式: 基于界面电化学阻抗成像(PEIM), 其中包括非法拉第过程^[61]. Wang等^[62]基于SPRM技术研究了单个纳米线的非法拉第充电过程. 如图3(E)所示, 电化学充电和阴离子吸附会降低金纳米线的表面应力, 导致其沿轴伸长. 通过光学技术来追踪这种微小延伸, 可以获得单个纳米线的表面应力. 研究结果表明, 纳米线的表面应力与电位相关, 并且不同纳米线表面应力的变化存在很大差异. 该项工作为研究纳米材料的电化学过程及其表面应力的变化提供了一种新的方法. 基于SPR成像对电极表面局部电子密度的高敏感性, Hasheminejad等^[63]以较高的时空分辨率和灵敏度成功绘制出双极电极界面电势的分布. 如图3(F)所示, 当外加电压作用于这两个驱动电极时, 沿着微通道的电场会引发电子密度的重新分布, 这一过程可通过SPRM成像. 通过外加正弦波交流电以及傅里叶变换, 可以显著提高界面电势分布的成像质量(灵敏度可高达10 mV). 用这种方法进一步获得了微电极阵列和封闭双极电极的界面电势分布, 扩展了双极电化学在化学和生物传感领域的应用.

4 暗场显微镜

通过局域表面等离子体共振(localized surface plasmon resonance, LSPR)光谱研究单纳米粒子的构效关系受到了广泛关注. 金属纳米粒子的LSPR来源于入射光与价电子的共振作用, 这种共振作用使得纳米粒子表面产生一个较强的电磁场, 从而使其产生独特的散射和吸收光谱^[64]. 暗场显微镜是检测这种散射信号的一种简单、有效的方法. 当入射光通过暗场聚光器时, 只有边缘的光能够通过并斜照在纳米颗粒上, 激发粒子发生瑞利散射. 物镜只采集粒子的散射光, 通

过相机进行检测, 在DFM图像中生成一个亮点. 纳米粒子的LSPR不仅与本身的形貌、尺寸、电子密度等密切相关, 而且对表面吸附物以及周围介质折射率尤其敏感^[65]. 当纳米粒子表面发生反应时会影响其LSPR, 从而导致纳米粒子的散射光谱发生变化. 基于这种光谱依赖性的优势, DFM能对单个粒子表面反应进行实时监测^[111]. Mulvaney等^[66]首次将暗场显微技术与电化学联用, 在单颗粒水平上检测了金纳米棒的电子转移过程. 在此基础上, 他们将暗场显微镜进行改造, 通过引入单色激光作为激发光源, 开发出单色型暗场显微成像系统. 该成像具有超高的时间分辨率, 特别适用于研究具有快速动力学的电化学过程. 近年来, 基于单颗粒暗场光谱电化学的技术得到了迅速发展, 并在电化学传感^[67]、表面电化学反应^[68]以及欠电位沉积^[69]等方面取得广泛、深入的应用.

等离子体纳米颗粒在研究反应物和产物分子快速扩散的复杂电化学反应中具有更明显的优势, 通过光谱变化来探测和表征电化学反应, 并揭示反应机理和

电子转移过程. 龙亿涛课题组基于等离子体纳米颗粒的散射成像在单颗粒电催化领域取得了一系列成果. 例如, Jing等^[70]首次动态监测了 H_2O_2 在单个金纳米棒表面的电催化氧化过程. 通过单个纳米粒子的等离子体共振散射光谱位移来揭示 H_2O_2 的电催化机理. 研究发现, 电解质中的 Cl^- 会阻断金纳米棒对 H_2O_2 氧化的催化活性. 并且, 每个粒子在电催化过程中由于其独特的形貌、电导率和催化活性而表现出不同的光谱位移, 为筛选最佳催化剂提供了有利的指导. 随后, 他们提出了一种彩色编码技术, 可以同时为数百个纳米棒的电化学反应过程进行直接成像^[71]. 如图4(A)所示, 将单纳米粒子的散射强度转化为可见的和容易识别的颜色信息, 能清楚显示电化学过程的详细信息, 简化了信号识别过程. 此外, 高通量计算方法实现了光谱差异的统计分析, 提供了暗场图像中所有纳米粒子的强度分布以及平均值, 消除了纳米粒子随机事件和平均效应所产生的误差, 极大地提高了分析精度. Xia等^[72]基于暗场成像系统实现了金纳米粒子表面等离子体加速

图4 (A)单个Au纳米棒电催化过程的成像研究^[71]. (B)金纳米粒子局域表面等离子体共振效应增强电催化性能的研究^[72]. (C)单个银粒子氧化还原过程的原位光电化学研究^[73](网络版彩图)

Figure 4 (A) The imaging of electrocatalytic processes on single Au nanorods ^[71]. (B) Direct observation of plasmon-accelerated electrochemical reaction on gold nanoparticles ^[72]. (C) Revealing redox reactions of individual Ag nanoparticles by an *in situ* opto- and spectro-electrochemical approach ^[73] (color online)

电化学反应的直接观察. 该工作以葡萄糖电催化反应为模型体系, 直接证明了纳米粒子的LSPR效应可以提高其电化学反应速率和转化效率(图4(B)). 研究结果表明, 在LSPR激发下, 金纳米粒子表面产生的热载流子是引起电催化活性提高的本质原因. 基于提出的等离子体促进电化学反应机制, 他们构建了一种等离子体增强的葡萄糖电化学传感器, 并证明了非酶传感器在LSPR激发下灵敏度明显提高, 为电化学能量转换和电分析装置的设计提供了新的思路. 除了金纳米粒子, Tschulik等^[73]还对单个银颗粒的氧化还原过程进行了研究. 如图4(C)所示, 通过测量银粒子在氯离子存在下电氧化过程的SPR强度和光谱位置, 来实时跟踪单个粒子的组成变化. 研究结果表明, 单个粒子的光信号几乎同时随所测电流的变化而发生化学可逆的变化. 由此可见, 银粒子峰位置的光强度下降是由氯化银的可逆形成引起的, 而不是由银的溶解引起的. 此外, 在较大的正电位下, 虽然电化学电流信号被水和氯离子氧化过程所隐藏, 但光谱信号显示银粒子可以进一步转化为氧化银或绿泥石. 由于所使用的Cl⁻溶液可作为细胞外介质的模型, 这种机制有助于解释在生物系统中纳米颗粒长寿命的现象.

单分子水平的电子转移过程一直受到各领域研究者的广泛关注^[74~76]. 传统的电化学检测方法受限于法拉第电流皮安级的限制, 为了提高检测极限, 实现单分子电子转移的目标, 朱俊杰^[77]课题组开发了一种新型的电化学检测方法. 利用石墨烯费米能级调谐瑞利散射的性质, 他们构造了一种独特的石墨烯基电化学显微镜技术(GEM), 实现了对石墨烯表面微小电荷变化的成像分析. 为了提高瑞利散射和电子转移速率, 将等离子体金纳米星固定在石墨烯表面并作为纳米电极. 结果显示, 在金纳米星对信号的进一步放大下, GEM将法拉第电流检测极限降至埃安级(4.5×10^{-18} A), 成功地测定了细胞色素C在单个纳米电极表面阿库伦尺度电子转移过程, 为原位研究生物细胞器中电子转移过程提供了有效的工具. 从单颗粒水平研究欠电位沉积过程是电化学领域的难点之一, 因为在电化学环境下表征单个粒子表面单层原子的变化仍是个巨大的挑战^[78~80].

为了解决上述难题, 任斌团队^[81]设计了一种高灵敏度的电化学暗场散射装置用于观察在金纳米晶表面银从亚单分子层到单分子层的电沉积过程. 该技术具

有足够高的灵敏度, 可直接观察到电化学环境下不同晶面上单层原子的电沉积过程, 同时利用散射光谱的变化构建了单个纳米粒子的电化学循环伏安曲线, 进而获得了单个纳米粒子表面欠电位沉积的准确电位及其分布. 此外, 该方法还可以用于构建具有复杂晶面的纳米粒子的循环伏安曲线, 研究单个粒子不同晶面上的电沉积过程, 为原子尺度研究表面化学过程提供了一个强大的工具.

5 电化学发光显微镜

作为电化学技术的一个分支, 电化学发光依赖于电极表面附近产生的电活性物质, 在经过高能电子转移反应时形成发光的激发态^[82]. 该技术能将输入的电信号转化为光信号, 具有灵敏度高、动态范围广的特点. 由于目标物质的ECL强度取决于其电催化活性, 根据输出的光信号可实现对新型电催化剂的原位评估. 随着ECL技术的发展, 研究人员已不满足于宏观平均实验的测量, 而倾向于在单颗粒水平上研究单个ECL纳米实体. 电化学发光显微镜(electrogenerated chemiluminescence microscopy, ECLM)作为一种新兴的成像检测方法, 不仅具有传统ECL技术背景低的特点, 还具有光学显微镜的优良的时空分辨率和高通量等优点, 逐渐成为单细胞成像^[83,84]和单颗粒催化机理研究^[85,86]的有力工具. 为了实现单颗粒水平成像, 经典的(Ru(bpy)₃²⁺)/TPPrA体系和鲁米诺衍生物/H₂O₂体系因其较高的ECL效率得到广泛应用. 尽管适用于ECL成像的发光系统有限, 但是基于ECLM的单颗粒电化学研究取得了一系列成果. Barbara等^[87]首次实现了单个共聚物纳米粒子的ECL成像研究, 并揭示了单粒子在电子转移过程中的动态信息, 扩展了ECLM在单颗粒电催化领域的应用. Pan等^[88]通过ECL成功地实现了单个金纳米颗粒局部电化学活性的成像, 证实了ECLM研究贵金属纳米材料电催化反应的可行性.

ECL本质上是一种通过光学信号揭示电化学反应的直接方法, 单个纳米催化剂的ECL强度由其对ECL发光团或共反应物的局部电催化反应速率决定. 基于此, Xu等^[89]利用ECLM探究了双金属Au-Pt纳米粒子的电催化活性(图5(A)). 研究发现, 双面粒子的ECL强度和稳定性显著增强. 此外, 与单金属纳米粒子相比, 双金属Au-Pt纳米粒子表现出更高的催化效率. 这是由

图5 (A)单个Au-Pt“双面”纳米粒子的电催化ECL成像研究^[89]. (B)亚颗粒水平揭示晶面诱导纳米粒子电催化活性的空间异质性^[91]. (C)单纳米颗粒随机碰撞电化学的动态成像研究^[93](网络版彩图)

Figure 5 (A) The ECL imaging of electrocatalysis at a single Au-Pt Janus nanoparticle [89]. (B) Revealing the facet-induced spatial heterogeneity of electrocatalytic reaction activity at the subparticle level [91]. (C) The dynamic visualization of stochastic collision electrochemistry of single nano-emitters [93] (color online)

于Au和Pt表面的异相电子转移速率,引起粒子周围反应物产生浓度差.这种在粒子周围产生的浓度梯度可以提高局部氧化还原速率,阻止纳米颗粒表面氧化和毒化,从而提高催化效率和稳定性.除了研究目标催化剂本身的结构和性质外,ECLM还能评估能源转换中重要的电催化反应.朱俊杰团队^[90]利用ECLM对单个量子点在水氧化反应中的电催化活性进行了可视化研究.在正电位下,量子点上的活性氧化还原中心诱导表面 H_2O_2 中间物种作为共反应物,显著增强鲁米诺衍生物的ECL强度.计算结果显示ECL强度和翻转频率之间呈线性关系,为原位研究催化剂表面局部活性提供了具体策略.随后,他们进一步研究了催化剂不同晶面的催化活性异质性^[91].如图5(B)所示,通过合成

具有不同晶面(002)比例的ZnO颗粒,来研究其对鲁米诺类似物降解的催化活性与晶面比例的关系.研究结果显示,不同形貌的ZnO颗粒具有不同的ECL强度,并且ZnO的(002)晶面比(100)晶面表现出更高的电催化活性.此外,他们还对单个粒子不同晶面的电催化活性进行了成像研究,为晶面诱导的纳米颗粒电催化活性异质性提供了直接的证据.为了进一步揭示结构与活性的关系,他们对单个二维金纳米片的电催化活性进行了时空成像^[92].研究发现,金纳米片的边、角以及面上的ECL强度呈现出不均匀的分布,这归因于不同晶面上电催化活性的异相性.同时,他们研究了单个纳米片随时间变化时电催化活性的空间分布,为纳米材料电催化活性的直接成像和快速筛选提供了新的方

法. ECLM成像技术不仅可以对固定在电极上的粒子成像, 还能研究粒子的动态碰撞行为. Ma等^[93]开发了一种具有光致发光(PL)和扫描电子显微镜(SEM)共定位的单颗粒ECLM, 用于直接观察Ru(bpy)₃²⁺掺杂的二氧化硅纳米粒子的随机碰撞电化学. 如图5(C)所示, 利用物镜捕捉电极表面附近粒子的ECL信号, 以提高收集效率. 结果表明, 纳米粒子的ECL强度与颗粒形貌、尺寸、掺杂量以及和电极表面的距离密切相关. 利用该技术, 他们成功地追踪了多个纳米粒子的三维碰撞轨迹, 并在空间上区分了同时发生的碰撞事件. 另外, 不同类型的ECL轨迹表现出弹性碰撞和粘着碰撞, 这归因于电极表面与粒子间的相互作用. 对纳米颗粒的高通量动力学研究使得该项技术在单颗粒电化学研究领域显示出巨大的应用潜力.

6 总结与展望

随着科学技术的发展, 现代光学显微镜技术以其优良的时空分辨率被成功应用于生物传感、能源催化和电化学分析等领域. 传统电化学方法与光学技术相结合为单颗粒电化学过程的检测和分析带来了新的机遇. 与传统的电化学测试方法相比, 光学成像技术具有高灵敏度、高时空分辨率和高通量等优点, 能实现低

至埃安级电流的检测; 此外, 还能研究单个粒子不同晶面的电沉积过程, 实现原子尺度的表面电化学过程研究, 为多相复杂电化学机理研究提供了一种有效的方法和途径. 过去几十年, 基于荧光、表面等离子激元共振和电化学发光的成像技术在电子转移动力学、电化学反应时空异质性以及催化剂设计和筛选等方面取得了令人瞩目的成绩. 但是仍然面临着一系列的科学技术问题和挑战: (1)光学成像对电极要求高, 常用电极是表面沉积了薄层ITO或者金属膜的石英, 不可避免的产生粗糙和不均匀的表面, 导致颗粒与电极接触不良, 迫切需要构建理想的透明导电电极减少这种额外的局部异相性. (2)光学成像技术受到极限空间分辨率的限制, 不能原位表征电化学过程中颗粒结构的特点(结晶度、原子排布、缺陷), 未来期望能结合更多先进的能谱和光谱技术来精确地捕捉单个颗粒的中间化学态, 建立全面而可靠的构效关系, 这将有利于指导合理设计高性能的电化学活性材料. (3)目前研究单个纳米晶体或者单原子的电催化活性仍旧困难, 如何捕捉快速扩散的反应物种, 缩短曝光时间是亟待解决的问题; 通过引入纳米电极有望提供一个有限的空间来减缓中间反应物的扩散, 提高检测的时间分辨率和可重复性. 上述问题的解决将极大地推动光学成像技术在电化学领域的发展和应用.

参考文献

- 1 Kleijn SEF, Lai SCS, Koper MTM, Unwin PR. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 3558–3586
- 2 Mirkin MV, Sun T, Yu Y, Zhou M. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2328–2335
- 3 Xu Y, Zhang B. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 2439–2450
- 4 Oja SM, Fan Y, Armstrong CM, Defnet P, Zhang B. *Anal Chem*, 2016, 88: 414–430
- 5 Liang Y, Pfisterer JHK, McLaughlin D, Csoklich C, Seidl L, Bandarenka AS, Schneider O. *Small Methods*, 2019, 3: 1800387
- 6 Nie S, Chiu DT, Zare RN. *Science*, 1994, 266: 1018–1021
- 7 Nirmal M, Dabbousi BO, Bawendi MG, Macklin JJ, Trautman JK, Harris TD, Brus LE. *Nature*, 1996, 383: 802–804
- 8 Wang S, Shan X, Patel U, Huang X, Lu J, Li J, Tao N. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 16028–16032
- 9 Yuan T, Wang W. *Curr Opin Electrochem*, 2017, 6: 17–22
- 10 Wang H, Zhang T, Zhou X. *J Phys-Condens Matter*, 2019, 31: 473001
- 11 Crut A, Maioli P, Del Fatti N, Vallée F. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 3921–3956
- 12 Ma C, Cao Y, Gou X, Zhu JJ. *Anal Chem*, 2020, 92: 431–454
- 13 Velonia K, Flomenbom O, Loos D, Masuo S, Cotlet M, Engelborghs Y, Hofkens J, Rowan AE, Klafter J, Nolte RJM, de Schryver FC. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 560–564
- 14 Edman L, Földes-Papp Z, Wennmalm S, Rigler R. *Chem Phys*, 1999, 247: 11–22
- 15 Smiley RD, Hammes GG. *Chem Rev*, 2006, 106: 3080–3094
- 16 Roeflaers MBJ, Sels BF, Uji-I H, De Schryver FC, Jacobs PA, De Vos DE, Hofkens J. *Nature*, 2006, 439: 572–575

- 17 Xu W, Kong JS, Yeh YTE, Chen P. *Nat Mater*, 2008, 7: 992–996
- 18 Naito K, Tachikawa T, Fujitsuka M, Majima T. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 1048–1059
- 19 Guerrette JP, Percival SJ, Zhang B. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 855–861
- 20 Li S, Du Y, He T, Shen Y, Bai C, Ning F, Hu X, Wang W, Xi S, Zhou X. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14277–14284
- 21 Li W, Miao J, Peng T, Lv H, Wang JG, Li K, Zhu Y, Li D. *Nano Lett*, 2020, 20: 2507–2513
- 22 Zhang Y, Song P, Chen T, Liu X, Chen T, Wu Z, Wang Y, Xie J, Xu W. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 10588–10593
- 23 Sun L, Gao Y, Xu Y, Chao J, Liu H, Wang L, Li D, Fan C. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 17525–17532
- 24 Zheng Z, Tachikawa T, Majima T. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 948–957
- 25 Sambur JB, Shepherd DP, Hesari M, Van Erdewyk M, Choudhary E, Chen P. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: H3286–H3293
- 26 Ha JW, Ruberu TPA, Han R, Dong B, Vela J, Fang N. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 1398–1408
- 27 Moerner WE, Fromm DP. *Rev Sci Instruments*, 2003, 74: 3597–3619
- 28 Xu W, Shen H, Kim YJ, Zhou X, Liu G, Park J, Chen P. *Nano Lett*, 2009, 9: 3968–3973
- 29 Hao R, Fan Y, Zhang B. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12274–12282
- 30 Oja SM, Robinson DA, Vitti NJ, Edwards MA, Liu Y, White HS, Zhang B. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 708–718
- 31 Chen T, Zhang Y, Xu W. *ACS Nano*, 2016, 10: 8434–8442
- 32 Lu J, Fan Y, Howard MD, Vaughan JC, Zhang B. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 2964–2971
- 33 Fan Y, Hao R, Han C, Zhang B. *Anal Chem*, 2018, 90: 13837–13841
- 34 Hao R, Fan Y, Howard MD, Vaughan JC, Zhang B. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 5878–5883
- 35 Xiao Y, Su Y, Liu X, Xu W. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10: 5402–5407
- 36 Zhang Y, Chen T, Alia S, Pivovar BS, Xu W. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 3086–3090
- 37 Xiao Y, Hong J, Wang X, Chen T, Hyeon T, Xu W. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 13201–13209
- 38 Shashkova S, Leake MC. *Biosci Rep*, 2017, 37: BSR20170031
- 39 Huang B, Wang W, Bates M, Zhuang X. *Science*, 2008, 319: 810–813
- 40 Hesari M, Mao X, Chen P. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6729–6740
- 41 Sambur JB, Chen P. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 20668–20676
- 42 Hesari M, Sambur JB, Mao X, Jung W, Chen P. *Nano Lett*, 2019, 19: 958–962
- 43 Sambur JB, Chen TY, Choudhary E, Chen G, Nissen EJ, Thomas EM, Zou N, Chen P. *Nature*, 2016, 530: 77–80
- 44 Mao X, Liu C, Hesari M, Zou N, Chen P. *Nat Chem*, 2019, 11: 687–694
- 45 Barnes WL, Dereux A, Ebbesen TW. *Nature*, 2003, 424: 824–830
- 46 Wang W. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 2485–2508
- 47 Fang Y, Wang H, Yu H, Liu X, Wang W, Chen HY, Tao NJ. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2614–2624
- 48 Shan X, Patel U, Wang S, Iglesias R, Tao N. *Science*, 2010, 327: 1363–1366
- 49 Fang Y, Wang W, Wo X, Luo Y, Yin S, Wang Y, Shan X, Tao N. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 12584–12587
- 50 Yuan L, Li M, Yuan T, Fang Y, Wang W. *Chem Sci*, 2018, 9: 3318–3323
- 51 Shan X, Chen S, Wang H, Chen Z, Guan Y, Wang Y, Wang S, Chen HY, Tao N. *Adv Mater*, 2015, 27: 6213–6219
- 52 Shan X, Díez-Pérez I, Wang L, Wiktor P, Gu Y, Zhang L, Wang W, Lu J, Wang S, Gong Q, Li J, Tao N. *Nat Nanotech*, 2012, 7: 668–672
- 53 Wang Y, Shan X, Wang H, Wang S, Tao N. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1376–1379
- 54 Liu R, Shan X, Wang H, Tao N. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 11694–11699
- 55 Jiang D, Sun L, Liu T, Wang W. *Anal Chem*, 2017, 89: 11641–11647
- 56 Liu S, Yuan T, Wei W, Su H, Wang W. *Anal Chem*, 2019, 91: 9413–9418
- 57 Chen J, Zhou K, Wang Y, Gao J, Yuan T, Pang J, Tang S, Chen HY, Wang W. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2019, 116: 12678–12683
- 58 Wang Y, Yuan T, Su H, Zhou K, Yin L, Wang W. *ACS Sens*, 2020, doi:10.1021/acssensors.0c01293
- 59 Jiang D, Jiang Y, Li Z, Liu T, Wo X, Fang Y, Tao N, Wang W, Chen HY. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 186–192
- 60 Sun L, Jiang D, Li M, Liu T, Yuan L, Wang W, Chen HY. *Anal Chem*, 2017, 89: 6050–6055
- 61 Lu J, Wang W, Wang S, Shan X, Li J, Tao N. *Anal Chem*, 2012, 84: 327–333
- 62 Wang H, Shan X, Yu H, Wang Y, Schmickler W, Chen HY, Tao N. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 2132–2135

- 63 Hasheminejad M, Fang Y, Li M, Jiang Y, Wang W, Chen HY. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 1629–1633
- 64 Xie T, Jing C, Long YT. *Analyst*, 2017, 142: 409–420
- 65 Hill CM, Clayton DA, Pan S. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 20797–20807
- 66 Novo C, Funston AM, Gooding AK, Mulvaney P. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14664–14666
- 67 Anker JN, Hall WP, Lyandres O, Shah NC, Zhao J, Van Duyne RP. *Nat Mater*, 2008, 7: 442–453
- 68 Collins SSE, Cittadini M, Pecharrmán C, Martucci A, Mulvaney P. *ACS Nano*, 2015, 9: 7846–7856
- 69 Hill CM, Pan S. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17250–17253
- 70 Jing C, Rawson FJ, Zhou H, Shi X, Li WH, Li DW, Long YT. *Anal Chem*, 2014, 86: 5513–5518
- 71 Jing C, Gu Z, Long YT. *Faraday Discuss*, 2016, 193: 371–385
- 72 Wang C, Nie XG, Shi Y, Zhou Y, Xu JJ, Xia XH, Chen HY. *ACS Nano*, 2017, 11: 5897–5905
- 73 Wonner K, Evers MV, Tschulik K. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 12658–12661
- 74 Light SH, Su L, Rivera-Lugo R, Cornejo JA, Louie A, Iavarone AT, Ajo-Franklin CM, Portnoy DA. *Nature*, 2018, 562: 140–144
- 75 Li Y, Haworth NL, Xiang L, Ciampi S, Coote ML, Tao N. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14699–14706
- 76 Xiang B, Li Y, Pham CH, Paesani F, Xiong W. *Sci Adv*, 2017, 3: e1701508
- 77 Xia Q, Chen Z, Xiao P, Wang M, Chen X, Zhang JR, Chen HY, Zhu JJ. *Nat Commun*, 2019, 10: 3849
- 78 Herrero E, Buller LJ, Abruña HD. *Chem Rev*, 2001, 101: 1897–1930
- 79 Liao HG, Zheng H. *Annu Rev Phys Chem*, 2016, 67: 719–747
- 80 Gewirth AA, Niece BK. *Chem Rev*, 1997, 97: 1129–1162
- 81 Hu S, Yi J, Zhang YJ, Lin KQ, Liu BJ, Chen L, Zhan C, Lei ZC, Sun JJ, Zong C, Li JF, Ren B. *Nat Commun*, 2020, 11: 2518
- 82 Liu Z, Qi W, Xu G. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 3117–3142
- 83 Zhang J, Jin R, Jiang D, Chen HY. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 10294–10299
- 84 Liu G, Jin BK, Ma C, Chen Z, Zhu JJ. *Anal Chem*, 2019, 91: 6363–6370
- 85 Wilson AJ, Marchuk K, Willets KA. *Nano Lett*, 2015, 15: 6110–6115
- 86 He R, Tang H, Jiang D, Chen H. *Anal Chem*, 2016, 88: 2006–2009
- 87 Chang YL, Palacios RE, Fan FRF, Bard AJ, Barbara PF. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 8906–8907
- 88 Pan S, Liu J, Hill CM. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 27095–27103
- 89 Zhu MJ, Pan JB, Wu ZQ, Gao XY, Zhao W, Xia XH, Xu JJ, Chen HY. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 4010–4014
- 90 Chen Y, Fu J, Cui C, Jiang D, Chen Z, Chen HY, Zhu JJ. *Anal Chem*, 2018, 90: 8635–8641
- 91 Chen Y, Zhao D, Fu J, Gou X, Jiang D, Dong H, Zhu JJ. *Anal Chem*, 2019, 91: 6829–6835
- 92 Chen MM, Zhao W, Zhu MJ, Li XL, Xu CH, Chen HY, Xu JJ. *Chem Sci*, 2019, 10: 4141–4147
- 93 Ma C, Wu W, Li L, Wu S, Zhang J, Chen Z, Zhu JJ. *Chem Sci*, 2018, 9: 6167–6175

Imaging the electrochemistry of single nanoparticles with optical microscopy

Yi Xiao^{1,2}, Weilin Xu^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry and Jilin Province Key Laboratory of Low Carbon Chemical Power, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

*Corresponding author (email: weilinxu@ciac.ac.cn)

Abstract: Optical microscopes have emerged as powerful tools towards electrochemical analysis of single nanoparticles, owing to their sufficient spatial and temporal resolution, high throughput, excellent sensitivity and non-contact nature. This review summarized recent progress on studying the nanochemistry at single-particle level by using four types of advanced optical techniques, such as fluorescence microscopy, surface plasmon resonance microscopy, dark-field microscopy, and electrogenerated chemiluminescence. Finally, we provided our opinions on the remaining challenges and prospects for future work in this field.

Keywords: single-particle electrochemistry, fluorescence microscopy, surface plasmon resonance microscopy, dark-field microscopy, electrogenerated chemiluminescence

doi: [10.1360/SSC-2020-0176](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0176)