单个Nafion@Ru和Au-Nafion@Ru纳米粒子的电化学和电化学发光碰撞行为研究

白万乔¹, 刘美周¹, 邓海强^{2*}, 李延^{1*}

1. 西北大学化学与材料科学学院, 合成与天然功能分子化学教育部重点实验室, 西安 710069

2. 中山大学化学工程与技术学院, 珠海 519082

*通讯作者, E-mail: yanli@nwu.edu.cn; denghq9@mail.sysu.edu.cn

收稿日期: 2020-11-05; 接受日期: 2020-12-04; 网络版发表日期: 2020-12-29

国家自然科学基金(编号: 21675124, 21904143, 22074119)、国家重点研发计划(编号: 2019YFD1002405)资助项目

摘要 通过静电作用在Nafion和Au-Nafion纳米粒子(NPs)上负载钌联吡啶($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$)分别制得Nafion@Ru和Au-Nafion@Ru NPs. 分析并比较了Au-Nafion@Ru和Nafion@Ru NPs在金超微电极(Au UME)上随机碰撞产生电流响应峰的平均峰大小、峰电量和单峰持续时间, 建立了以Au-Nafion@Ru NPs为主体的电化学碰撞体系. 研究表明, 制备的Au-Nafion@Ru NPs因其特殊结构, Nafion和AuNPs的共同参与增加了NPs与Au UME的有效接触或碰撞面积, 产生了更强的电化学碰撞响应信号. 在Au-Nafion@Ru NPs-三正丙胺(TPrA)体系中, 同时使用电流-时间曲线和电化学发光(ECL)-时间曲线监测Au-Nafion@Ru NPs碰撞Au UME产生的电化学和ECL瞬变信号, 建立了单个Au-Nafion@Ru NPs-TPrA在Au UME上瞬变电化学信号与ECL信号之间的相关性. 该策略为研究其他分子电化学碰撞体系提供了思路.

关键词 电化学碰撞, 纳米粒子, 电化学发光, 超微电极

1 引言

单个实体电化学方法具有极高的灵敏度, 它通过研究单个实体(如纳米粒子、细胞、囊泡、酶等)的电化学行为来获取单个实体的浓度、尺寸分布、团聚/解聚过程、电催化活性和电荷转移动力学等信息^[1], 在能源、催化和分析化学中有着广泛的应用, 已成为一个热门的研究课题^[2-4]. 随机单纳米粒子(NP)碰撞计时电流法, 通常对浸没在nM~pM级浓度纳米粒子

(NPs)溶液中的超微电极(UME)施加恒定电位, NPs做布朗运动与UME随机碰撞产生瞬态电流, 将感应得到的电流信号记录为时间函数, 是一种用于电化学检测单个NP碰撞的方法. Lemay研究小组首次报道了在电流阻断模式下的单纳米粒子碰撞计时电流法^[5]. 单NP碰撞电化学还包括整体电解^[6-8], 电催化放大(ECA)^[9-14]和电荷取代^[15]三种模式. NPs的电化学行为主要取决于纳米粒子的组成、直径和几何形状以及表面化学^[16]. 金属和金属氧化物NPs的单粒子电化学研究已

引用格式: Bai W, Liu M, Deng H, Li Y. Electrochemical and electrochemiluminescent behaviors of a single Nafion@Ru or Au-Nafion@Ru nanoparticle colliding onto an ultramicroelectrode. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 374-382, doi: [10.1360/SSC-2020-0213](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0213)

有报道^[6,9-14,17,18]. 通过在裸纳米粒子表面修饰功能基团或包裹具有多功能性的壳层, 可赋予纳米粒子新颖的光学、电催化等特性^[19,20], 从而得到了不同的单粒子电化学信息. 已有研究报道了借助Au-S键来固定氧化还原介体(redox mediator)修饰金纳米粒子(AuNPs), 研究了ECA模式下单个复合纳米粒子的碰撞电化学行为, 实现了电催化和信号放大^[20].

电化学发光(ECL)是电极反应物之间通过电子传递形成激发态而产生的光辐射^[21], 也可用于单个NP的碰撞事件的研究^[22-25]. 例如, Bard小组通过同时进行电化学和ECL技术检测到单个乳液液滴在UME上的碰撞信号, 在该研究中包裹红荧烯的乳液滴碰撞UME得到的电化学碰撞信号和ECL信号很好匹配^[26], 但乳液液滴的尺寸分布在300~1800 nm之间, 而且测试时乳液液滴很容易聚合, 因此碰撞形式复杂多样, 不利于统计分析. 另外, 目前已报道的NPs电化学碰撞研究大都局限于使用未经表面修饰的裸金属NP^[24]或乳液滴^[22,23], 限制了对氧化还原指示反应的选择. 设计新型的、适应性更强、表面修饰氧化还原介体的复合纳米粒子, 研究其在UME上的光电化学碰撞行为, 这对理解复合纳米粒子的电化学基础研究具有重要意义.

在本工作中我们设计了一种基于Au-Nafion@Ru结构的新型电媒介系统, 将氧化还原介体Ru(bpy)₃²⁺限制在纳米粒子的Nafion壳中, 比较两种不同的修饰后纳米粒子(Nafion@Ru和Au-Nafion@Ru NPs)与金超微电极(Au UME)碰撞电化学行为, 建立以Au-Nafion@Ru NPs为主体的电化学碰撞体系, 并在三正丙胺(TPrA)存在时, 实现了对Au-Nafion@Ru NPs-TPrA的电化学和ECL碰撞行为的同时监测(图1). 首先, 通过再沉淀法制备Nafion和Au-Nafion纳米粒子, 与裸Nafion NPs相比, Au-Nafion NPs以AuNP为内核, 尺寸可控, 且具有更丰富的通用性和功能性. 由于AuNPs和Nafion NPs都具有负的表面电荷, Ru(bpy)₃²⁺可以通过简单的静电吸附作用与这两种材料结合. 制得的Au-Nafion@Ru NPs结合了硬粒子和软粒子的特性, 在电流-时间(*i-t*)瞬态测量中观察到的显著增强的电流响应峰. 分别对Au-Nafion@Ru NPs和Nafion@Ru NPs碰撞Au UME产生的峰电流、峰电量和单峰持续时间进行定量统计分析, 计算单NP上负载的电活性分子的平均数量. 通过同时使用*i-t*法记录电化学碰撞响应信号和ECL-*t*法检测碰撞产生的发光信号, 并进一步考察电

图1 Au-Nafion@Ru纳米粒子的制备(a)及其与Au UME碰撞(b)示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic illustration of the preparation of Au-Nafion@Ru nanoparticles (a) and their collisions with Au ultramicroelectrode (b) (color online).

化学和ECL之间的相关性.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

Nafion(5 wt%)溶液, 钌(II)联吡啶六水合物(Ru(bpy)₃Cl₂·6H₂O, 98.0%), 四水合氯金酸(HAuCl₄·4H₂O, 99.9%)和二茂铁甲醇(FcMeOH, 95%)均购买自Sigma-Aldrich公司. 三正丙胺(TPrA, 98.0%), 铁氰化钾三水合物((K₃Fe(CN)₆·3H₂O, 99.0%), 亚铁氰化钾三水合物(K₄Fe(CN)₆·3H₂O, 99.5%), 磷酸二氢钠(NaH₂PO₄, 99.0%), 磷酸氢二钠(Na₂HPO₄, 99.0%)和氯化钾(KCl, 99.5%)均购自国药集团化学试剂有限公司. 实验室所用的溶液用Millipore Milli Q (18.2 ΩM cm)水配制, 并在使用前用N₂彻底脱气.

所有电化学测量, 包括循环伏安法(CV)和*i-t*测量, 均使用CHI 660D型恒电位仪(上海辰华仪器有限公司). 使用HYZ-3002型超弱发光检测仪(西安核永众电子科技有限公司)进行ECL测量. 使用LW300LJT型立式金相显微镜(上海测维光电技术有限公司)检查UME的表面形貌和清洁度. 使用JEM-2100型透射电子显微镜(TEM)对纳米粒子进行表征. 使用UV-2450型紫外可见分光光度计(日本岛津公司)记录紫外-可见(UV-vis)吸收光谱. 使用Zetasizer Nano-ZS纳米粒度电位仪(英国马尔文仪器有限公司)测量纳米粒子的动态光散射(DLS)和Zeta电位. 使用Dario Omanovic博士(克罗地亚

Ruder Boskovic研究所海洋与环境研究中心)开发的信号计数器软件分析统计碰撞瞬变电流信号。

2.2 金超微电极的制备

按照Bard组提出的方法^[7]制作直径为12.5/25 μm 的Au UME作为工作电极。在真空条件下将干净的12.5/25 μm 金丝密封在硼硅酸盐玻璃毛细管(1.0 O.D./0.58 I.D. mm)中。首先使用1200粒度的金相砂纸打磨UME尖端, 使RG(RG定义为绝缘玻璃护套加上活性电极的半径与活性电极的半径之比) ≈ 10 。再用不同粒径(0.3和0.05 μm)的氧化铝对电极表面机械抛光至镜面。随后, 分别将Au UME在超纯水和乙醇中进行超声处理, 去除残留物。在每次测试之前, 记录Au UME在1 mM FcMeOH溶液的稳态CV曲线, 以控制Au UME的质量。

2.3 纳米粒子的制备

以氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)为原料, 柠檬酸钠作为还原剂来制备金纳米粒子(AuNPs)^[27]。按照文献报道的方法合成Nafion纳米粒子^[28]。

通过再沉淀法制备Au-Nafion@Ru NPs。首先, 将5 mL Nafion溶液(5 wt%)在91 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴中加热浓缩至2 mL, 获得12.5 wt% Nafion溶液。第二, 将12.5 wt% Nafion溶液和上述制备的AuNPs分散液($v/v=1:2$)混合超声30 min后得到Au-Nafion NPs。第三, 将250 μL $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (1 mM)逐滴添加到50 μL Au-Nafion NPs溶液和1 mL超纯水制成的混合物中搅拌10 min。将该混合物超声处理30 min, 形成黄色沉淀物, 并以12000 rpm离心15 min去除上清液, 最后用超纯水洗涤三次。将得到的Au-Nafion@Ru NPs重新分散在0.5 mL超纯水中以制备Au-Nafion@Ru NPs分散液, 用于后续的电化学碰撞测试。

Nafion@Ru NPs的制备参照已报道的方法^[29-32], 与Au-Nafion@Ru NPs的制备方法相似, 但没有加入AuNPs分散液。将制得的Nafion@Ru NPs分散在0.5 mL超纯水中备用。

2.4 电化学测量

实验中采用三电极体系, 工作电极为Au UME, 准参比电极为银丝, 对电极为铂丝电极。在自制法拉第笼中进行纳米粒子的碰撞实验。用于碰撞测试的溶液制

备过程如下: 将1.5 mL含0.10 M KCl的10 mM PBS (pH 7.4)溶液用 N_2 彻底脱气。 $I-t$ 测试: 将已知浓度的200 μL Au-Nafion@Ru NPs加入到上述缓冲溶液中制成测试溶液。将试验溶液装入10 mL的检测池密封并超声2 min, 获得分散良好的分散液。通过向工作电极施加合适的电位, 同时在溶液上方保持氮气覆盖, 进行 $i-t$ 测量。ECL- t 测试: 将100 μL Nafion@Ru NPs分散液加入到1.5 mL含有20 μL TPrA(50 mM)的PBS(10 mM pH 7.4)中, 电化学测试施加电位为1.15 V, 光电倍增管的负高压设置为900 V, 随后进行 $i-t$ 和ECL- t 的同时测量。

3 结果与讨论

3.1 纳米粒子的表征

图2(a)是Au-Nafion NPs的TEM图像(i)和尺寸分布图(ii)。由图2(a)和AuNPs的TEM图(图S1(a))可以看出Au-Nafion NPs和AuNPs呈准球形, 并且它们具有很好的单分散性, 没有团聚现象。根据图这两种纳米粒子的TEM图统计计算得出Au-Nafion NPs和AuNPs的平均直径分别为21.6 nm和14.6 nm, 相应地, 由DLS所得的Au-Nafion NPs和AuNPs的平均直径分别为21 nm和15 nm (图S1(b), 补充材料中), 与基于TEM得到的NPs尺寸结果基本吻合。说明在AuNPs表面修饰Nafion后NPs的尺寸增大了, 表明成功制得了Au-Nafion NPs。图2(b)是不同纳米粒子的UV-Vis曲线。可以看到Nafion NPs在200至800 nm之间没有吸收峰(图2(b)中的黑色线); AuNPs在525 nm处出现特征峰(图2(b)中的绿色线); $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 在242 nm, 288 nm和457 nm处分别显示特征峰(图2(b)中的紫色线); Au-Nafion NPs在525 nm处展现出与AuNPs一致的特征吸收峰(图2(b)中的蓝色线); Au-Nafion@Ru NPs在242 nm, 288 nm和457 nm处(图2(b)中的红色线)显示了归属于 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的特征峰^[33,34], 在525 nm处观察到变弱的AuNPs的特征吸收峰, 这可能是由于AuNPs被Nafion包裹导致的。以上结果说明成功制备了Au-Nafion@Ru NPs。

使用Zeta电位仪对AuNPs、Au-Nafion NPs和Au-Nafion@Ru NPs的表面电荷进行了测量。结果显示, 测量得到AuNPs和Au-Nafion NPs表面的平均Zeta电位分别为-17.94 mV和-32.33 mV(图3)。与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 结合后, Au-Nafion@Ru NPs的Zeta电位从负变为正(+24.23

图 2 (a) Au-Nafion NPs的TEM图(i)和粒径分布图(ii); (b) Nafion NPs, AuNPs, Ru(bpy)₃²⁺, Au-Nafion NPs和Au-Nafion@Ru NPs的紫外可见吸收光谱曲线 (网络版彩图)

Figure 2 (a) TEM image (i) and particle diameter distribution (ii) of Au-Nafion NPs; (b) UV-vis absorption spectra of Nafion NPs, AuNPs, Ru(bpy)₃²⁺, Au-Nafion and Au-Nafion@Ru NPs (color online).

图 3 AuNPs, Au-Nafion NPs和Au-Nafion@Ru NPs的表面Zeta电荷 (网络版彩图)

Figure 3 Surface Zeta potential of AuNPs, Au-Nafion NPs, and Au-Nafion@Ru NPs (color online).

mV), 表明成功将Ru(bpy)₃²⁺阳离子装入Au-Nafion NPs的Nafion壳中. 综上, 这些结果证实了Au-Nafion NPs和Ru(bpy)₃²⁺之间的静电相互作用.

3.2 纳米粒子在金超微电极上的碰撞

由于在整个电化学碰撞测量过程中没有施加搅拌, 因此对流的影响可以忽略不计. NPs在测试溶液中做布朗运动, 随机碰撞到UME的表面后在*i-t*曲线上产生离散的电流迹线. 通常, 碰撞电流信号首先出现后再以离散的脉冲/尖峰的形式呈指数衰减, 即表明单

NP碰撞事件的发生. 尖峰电流衰减回到基线是由于NP整体电解或NP从UME表面逃逸引起的. 本工作通过电化学碰撞方法研究了NPs壳中掺杂的Ru(bpy)₃²⁺分子的氧化. 在每次碰撞实验之前, 记录Au UME在FcMeOH(1 mM)溶液中的稳态CV以确认Au UME的质量良好. 所有超微电极均表现出典型的“S”形CV曲线(图S2), 说明FcMeOH到达Au UME表面过程中主要受半球形扩散控制.

首先研究了Au-Nafion@Ru NPs在Au UME电化学碰撞行为. 在0.85至1.35 V的电位范围内考察不同施加电位对Au-Nafion@Ru NPs在Au UME(直径12.5 μm)上电化学碰撞行为的影响. 记录的NPs在不同电位下的碰撞*i-t*曲线结果如图S3所示, 可观察到随着施加电位从0.85 V增加至1.15 V时, 响应峰电流的高度和出现频率都有所增加, 继续增加施加电位至1.35 V, 响应峰电流则逐渐减少. 这可能是由于施加电位过高, 在Au-Nafion@Ru NPs碰撞Au UME前就直接将Ru(bpy)₃²⁺分解所致. 因此在后续碰撞实验中选择的施加电位为1.15 V.

为了建立最佳的碰撞反应体系, 在以上优化的实验条件下, 进一步研究并比较了Au-Nafion@Ru NPs和Nafion@Ru NPs与Au UMEs(直径12.5 μm)的电化学碰撞行为. 考虑NPs长时间分散在水中会出现NPs聚集以及配体稳定剂的影响等^[35,36], 为了使统计结果更接近实际碰撞情况, 将每次碰撞的时间设置为200 s. 如图4(a, b)所示, 记录了两种NPs在连续200 s时间内碰撞的*i-*

图 4 (a) 20 pM Nafion@Ru NPs和(b) 20 pM Au-Nafion@Ru NPs在Au UME上碰撞的*i-t*曲线(黑线); 红色曲线为不含NPs的背景*i-t*曲线,内插图为红圈内碰撞响应峰的放大图. (c~h) Nafion@Ru NPs碰撞(c, e, g)和Au-Nafion@Ru NPs碰撞(d, f, h)Au UME产生响应峰电流的大小(c, d), 峰电量(e, f)和单个峰持续时间(g, h)的统计分布图. 实验条件: PBS (10 mM, pH 7.4), 施加电位为 1.15 V; Au UME直径为12.5 μm (网络版彩图)

Figure 4 The *i-t* curves (black) of 20 pM Nafion@Ru NPs (a) and 20 pM Au-Nafion@Ru NPs (b) colliding with Au UME in PBS (10 mM, pH 7.4), the red curves represent background *i-t* signal without adding NPs. The insets are enlarged view of the collision response peaks in the red circles. The statistical distributions of the spike current(c, d), peak charge (e, f) and duration (g, h) per spike during Nafion@Ru NPs collisions (c, e, g) and Au-Nafion@Ru NPs collisions (d, f, h) are shown from (c) to (h). The applied potential is 1.15 V and the diameter of Au UME is 12.5 μm (color online).

i - t 曲线图, 每记录 1 条 i - t 曲线记作 1 次碰撞事件. 分别统计这两种 NPs 的电化学碰撞事件, 其中 Nafion@Ru NPs 的 21 次碰撞事件共产生 230 个电流响应尖峰, 而 Au-Nafion@Ru NPs 的 21 次碰撞事件共产生了 517 个电流响应峰. 相应地, 对碰撞产生的峰电流大小、峰电量和单个响应峰的持续时间分别进行统计. 比较图 4(c) 和 4(d) 可以看出, Au-Nafion@Ru NPs 碰撞 Au UME 产生的响应峰平均电流明显大于 Nafion@Ru NPs, 平均峰电流大小约为 Nafion@Ru NPs 的 2.7 倍, 这可能是由于 Au-Nafion@Ru 的特殊结构更有利于碰撞, 增大了 Ru(bpy)₃²⁺ 的氧化反应产生的信号. 为了验证这一猜想, 分别测试了裸 Nafion NPs 在 PBS(10 mM pH 7.4) 中的碰撞以及 Au-Nafion NPs 在含有 6 mM Ru(bpy)₃²⁺ 的 PBS(10 mM pH 7.4) 中的碰撞. 在含有裸 Nafion NPs 的 PBS 中只观察到很小的背景电流, 并未产生电化学碰撞响应峰信号(图 S4(a)). 而在含 6 mM Ru(bpy)₃²⁺ 的 PBS 中的背景信号有所增加(图 S4(b)), 这可能是由于在 Au UME 表面上吸附了一些 Ru(bpy)₃²⁺ 分子所致, 但溶液中 Au-Nafion NPs 与 Au UME 的碰撞也没有产生电化学碰撞信号. 因此, 只有将 Ru(bpy)₃²⁺ 掺杂到 Nafion 壳中才会产生电化学碰撞信号, 并且 Au-Nafion@Ru 的特殊结构更有利于碰撞, 从而产生显著增加的电流响应峰. 相应地, Ru(bpy)₃²⁺ 被氧化产生的峰电量是通过将每个尖峰下的电流与时间的函数积分而计算得出的, 得到的 Nafion@Ru 和 Au-Nafion@Ru NPs 碰撞响应峰的平均峰电量分别为 0.26 nC(图 4(e)) 和 2.7 nC(图 4(f)).

同时也对单个碰撞响应峰的持续时间做了统计, 得到 Nafion@Ru 和 Au-Nafion@Ru NPs 碰撞峰的平均持续时间分别为 0.37 s(图 4(g)) 和 0.64 s(图 4(h)). 这可能是由于 Au-Nafion@Ru NP 与 Au UME 的能形成更有效的欧姆接触, 大量的 Ru(bpy)₃²⁺ 参与了氧化反应, 导致更长的持续时间. 基于以上的电化学碰撞统计信息, 可以计算出单个 NP 上被氧化的 Ru(bpy)₃²⁺ 平均数目. 根据公式:

$$Q_{\text{Ru(bpy)}_3^{2+}} = neN_{\text{Ru(bpy)}_3^{2+}} \quad (1)$$

其中 $Q_{\text{Ru(bpy)}_3^{2+}}$ 表示 Ru(bpy)₃²⁺ 的氧化电量, n 是转移的电子数(由于 Ru(bpy)₃²⁺ 氧化过程是单电子转移, 在此 $n=1$), e 代表单位电荷, N 代表 NP 壳层中被氧化的 Ru(bpy)₃²⁺ 的平均数, 分别计算得到单个 Nafion@Ru NPs 和 Au-Nafion@Ru NPs 内被氧化的 Ru(bpy)₃²⁺ 平均数目

分别为 4.4×10^3 和 4.6×10^4 .

综上, Nafion 壳掺杂了 Ru(bpy)₃²⁺ 形成的 Nafion@Ru NPs 与 Au UME 碰撞后产生了“spike”响应电流峰, 而包裹了 Au NPs 的 Au-Nafion@Ru NPs 碰撞 Au UME 产生了更显著增强的响应电流峰.

3.3 纳米粒子-TPrA 在金超微电极上的电化学和电化学发光碰撞行为

考察 Nafion@Ru 和 Au-Nafion@Ru NPs 在含有 TPrA 的 PBS(10 mM, pH 7.4) 中的电化学和电化学发光碰撞行为. 在 1.15 V 电位下, 将直径为 25 μm 的 Au UME 浸入到 1.5 mL 含有 100 μL Nafion@Ru NPs 分散液与 20 μL 共反应物 TPrA(50 mM) 的 PBS 中, 同时记录 i - t 曲线和电化学发光-时间(ECL- t) 曲线. NP 中掺杂的 Ru(bpy)₃²⁺ 分子作为发光体, TPrA 作为共反应剂. 图 5(a, b) 分别为 Nafion@Ru NPs 和 Au-Nafion@Ru NPs 通过布朗运动随机碰撞在 Au UME 上产生的尖峰电流信号. 图 5(c, d) 分别为 Nafion@Ru NPs 和 Au-Nafion@Ru NPs 通过布朗运动随机碰撞在 Au UME 上产生的对应的电化学发光信号. 结果表明, 两种 NPs 在相同的测试溶液中与 Au UME 碰撞均能产生电化学碰撞峰和 ECL 信号. 在 Au-Nafion@Ru NPs-TPrA 系统中, Ru(bpy)₃²⁺/Ru(bpy)₃³⁺ 氧化还原循环产生了更大的电流尖峰(图 5(b)) 和相应的 ECL 碰撞信号(图 5(d)). 其中, ECL 信号基线的强度为 3~4 个 count, 并且基本上保持恒定.

随机碰撞产生的电流峰和 ECL 尖峰归因于 Au UME 上单个 NP 的碰撞引起了 NP 壳内 Ru(bpy)₃²⁺/Ru(bpy)₃³⁺ 的氧化还原循环以及溶液中 TPrA 的不可逆氧化. 在该体系中, Ru(bpy)₃²⁺/Ru(bpy)₃³⁺ 氧化还原循环通过与 TPrA 中间体发生电子转移反应得以维持, 与此同时产生了明显的 ECL 信号. 简而言之, 测试溶液中的 TPrA 在 UME 表面被氧化, 形成短寿命的 TPrA 自由基阳离子(TPrA^{•+}), 该阳离子失去质子并生成还原性的中间体 TPrA[•]. 在相同的偏置电位下, Ru(bpy)₃²⁺ 被氧化生成 Ru(bpy)₃³⁺. 然后, TPrA[•] 将 Ru(bpy)₃³⁺ 还原为激发态的 Ru(bpy)₃^{2+*}, 后者衰减回基态并发光, 产生 ECL 信号. 在对照实验中, Nafion@Ru NPs 的 Nafion 中负载的 Ru(bpy)₃²⁺ 的产生了较小的电流尖峰, 这可能是由于 Nafion@Ru NPs 与 UME 的接触面积较小或碰撞位点与 UME 之间的欧姆接触不良导致, 因此产生较弱的 ECL 瞬变信号(图 5(c)), 而 Au-Nafion@Ru NPs 的碰撞

图 5 (a, c) Nafion@Ru NPs在Au UME上碰撞的*i-t*曲线和ECL-*t*图. (b, d) Au-Nafion@Ru NPs在Au UME上碰撞的*i-t*曲线和ECL-*t*图. (e, f) Nafion@Ru NPs和 Au-Nafion@Ru NPs的电化学和ECL组合放大图, 红色信号代表背景ECL. (e)和(f)分别为(a, c)和(b, d)中红色圆圈内电化学和ECL瞬变信号的放大图. 在含有TPrA(50 mM)的PBS(10 mM, pH 7.4)进行测试, Au UME的直径为25 μm , 施加电位为1.15 V (网络版彩图)

Figure 5 (a, c) The *i-t* curve and ECL-*t* of Nafion@Ru NPs colliding with Au UME. (b, d) The *i-t* curve and ECL-*t* of Au-Nafion@Ru NPs colliding with Au UME. The red signals in (c) and (d) represents the background ECL. (e, f) Blowups of electrochemical (black line) and ECL (blue line) transient signals in red circles in (a, c) and (b, d), respectively. The diameter of Au UME is 25 μm and the potential was biased at 1.15 V. All tests were carried out in PBS (10 mM, pH 7.4) containing 50 mM TPrA (color online).

则产生了增强1~2倍的ECL瞬变信号, 这与电化学碰撞结果相吻合. 而且, 由图5(e, f)可以观察到较大的碰撞电流响应峰——对应着ECL信号, 确定了电流信号与ECL信号之间的良好相关性. 以上结果表明可将Au-Nafion@Ru NPs应用于氧化TPrA的碰撞体系, 并实现

了同时监测NPs的电化学和ECL碰撞行为.

4 结论

我们成功建立了Au-Nafion@Ru NPs与UME碰撞

的测试体系, 借助Au-Nafion@Ru的特殊结构, Au-Nafion@Ru NPs碰撞Au UME产生了比Nafion@Ru NPs碰撞更强的电化学响应信号. Nafion和AuNPs的共同参与, 增加了NPs与UME有利的欧姆接触或更大碰撞面积, 加速了电子转移. 通过计算得到电化学碰撞时单Au-Nafion@Ru NP的Nafion(壳)中的被氧化Ru(bpy)₃²⁺分子的平均数量为 4.6×10^4 个. 在共反应物TPrA存在的情况下, 通过计时电流法和ECL-*t*法同时监测到Au-Nafion@Ru在Au UME上的碰撞, 并且响应

电流峰与ECL瞬变信号之间存在着良好的对应关系. 该方法实现了Au-Nafion@Ru单粒子的电化学碰撞检测, 在TPrA的存在下实现了电化学和电化学发光信号的同时监测. 该方法在单NP水平上研究了电活性分子的氧化还原和ECL行为, 也有望通过在其他硬粒子表面修饰不同的氧化还原介体分子以适用于更多的场景. 该工作在电化学的基础研究方面具有潜在的应用价值, 并为在单个NP水平上同时使用电化学和ECL建立分析/传感器技术奠定了一定基础.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://chemcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Zhang JH, Zhou YG. *TrAC Trends Anal Chem*, 2020, 123: 115768
- Anderson TJ, Zhang B. *Acc Chem Res*, 2016, 49: 2625–2631
- Gooding JJ. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 12956–12958
- Baker LA. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 15549–15559
- Quinn BM, Van't Hof PG, Lemay SG. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 8360–8361
- Zhou YG, Rees NV, Compton RG. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 4219–4221
- Li Y, Deng H, Dick JE, Bard AJ. *Anal Chem*, 2015, 87: 11013–11021
- Deng H, Dick JE, Kummer S, Kragl U, Strauss SH, Bard AJ. *Anal Chem*, 2016, 88: 7754–7761
- Xiao X, Fan FRF, Zhou J, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 16669–16677
- Kleijn SEF, Lai SCS, Miller TS, Yanson AI, Koper MTM, Unwin PR. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 18558–18561
- Dasari R, Robinson DA, Stevenson KJ. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 570–573
- Guo Z, Percival SJ, Zhang B. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 8879–8882
- Huang X, Deng H, Liu C, Jiang J, Zeng Q, Wang L. *Chem Eur J*, 2016, 22: 9523–9527
- Xiang ZP, Deng HQ, Peljo P, Fu ZY, Wang SL, Mandler D, Sun GQ, Liang ZX. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 3464–3468
- Svetlicic V, Ivošević N, Kovac S, Žutić V. *Langmuir*, 2000, 16: 8217–8220
- Henglein A. *Chem Rev*, 1989, 89: 1861–1873
- Fernando A, Parajuli S, Alpuche-Aviles MA. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10894–10897
- Tschulik K, Haddou B, Omanović D, Rees NV, Compton RG. *Nano Res*, 2013, 6: 836–841
- Ding HL, Zhang YX, Wang S, Xu JM, Xu SC, Li GH. *Chem Mater*, 2012, 24: 4572–4580
- Zhao LJ, Qian RC, Ma W, Tian H, Long YT. *Anal Chem*, 2016, 88: 8375–8379
- Richter MM. *Chem Rev*, 2004, 104: 3003–3036
- Bois R, Scarabino S, Ravaine V, Sojic N. *Langmuir*, 2017, 33: 7231–7238
- Dick JE, Renault C, Kim BK, Bard AJ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13546–13549
- Fan FRF, Bard AJ. *Nano Lett*, 2008, 8: 1746–1749
- Ma C, Wu W, Li L, Wu S, Zhang J, Chen Z, Zhu JJ. *Chem Sci*, 2018, 9: 6167–6175
- Dick JE, Renault C, Kim BK, Bard AJ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11859–11862
- Qi H, Li M, Dong M, Ruan S, Gao Q, Zhang C. *Anal Chem*, 2014, 86: 1372–1379
- Bertoncello P, Wilson NR, Unwin PR. *Soft Matter*, 2007, 3: 1300–1307
- Zhao G, Ishizaka T, Kasai H, Oikawa H, Nakanishi H. *Chem Mater*, 2007, 19: 1901–1905

- 30 Feng A, Cheng W, Holter J, Young N, Compton RG. *Chem Eur J*, 2016, 22: 6981–6986
- 31 Yang H, Li X, Batchelor-McAuley C, Sokolov SV, Kätelhön E, Compton RG. *Chem Eur J*, 2017, 23: 17605–17611
- 32 Yang H, Li X, Batchelor-McAuley C, Sokolov SV, Compton RG. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 682–689
- 33 Miao W, Bard AJ. *Anal Chem*, 2003, 75: 5825–5834
- 34 Adhikari B, Biswas A, Banerjee A. *Langmuir*, 2012, 28: 1460–1469
- 35 Luo L, Timoshenko J, Lapp AS, Frenkel AI, Crooks RM. *Langmuir*, 2017, 33: 12434–12442
- 36 Trindell JA, Clausmeyer J, Crooks RM. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 16161–16167

Electrochemical and electrochemiluminescent behaviors of a single Nafion@Ru or Au-Nafion@Ru nanoparticle colliding onto an ultra-microelectrode

Wanqiao Bai¹, Meizhou Liu¹, Haiqiang Deng^{2*}, Yan Li^{1*}

¹ Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule Chemistry of the Ministry of Education, College of Chemistry and Materials Science, Northwest University, Xi'an 710069, China

² School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China

*Corresponding authors (email: yanli@nwnu.edu.cn; denghq9@mail.sysu.edu.cn)

Abstract: Nafion and Au-Nafion nanoparticles (NPs) are electrostatically loaded with ruthenium (II) tris(2,2'-bipyridyl) ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) luminescent molecules to prepare Nafion@Ru and Au-Nafion@Ru NPs. The average spike current, peak charge and duration per spike of the response peaks generated by random collisions of Au-Nafion@Ru NPs and Nafion@Ru NPs on gold ultramicroelectrodes (Au UME) were analyzed and compared, and an electrochemical collision system with Au-Nafion@Ru NPs as the main body was established. The results show that the prepared Au-Nafion@Ru NPs possess the special structure of Au-Nafion@Ru, which can increase the effective contact or collision sites between NPs and Au UME with the co-participation of Nafion and AuNPs, resulting in an enhanced electrochemical collision response signal. In the system of Au-Nafion@Ru NPs-tri-*n*-propylamine (TPrA), the time-current curve and electrochemiluminescence (ECL)-time method were used to monitor the electrical and ECL transient signals generated by Nafion@Ru or Au-Nafion@Ru NPs colliding with Au UME, and a good relationship between electrochemical and ECL transient signals generated by the collisions of single Au-Nafion@Ru NPs-TPrA on Au UME was established. This strategy provides a new insight for studying the electrochemical collision systems of other molecules.

Keywords: electrochemical collision, nanoparticles, electrochemiluminescence, ultramicroelectrode

doi: [10.1360/SSC-2020-0213](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0213)