

## 卤化物钙钛矿纳米晶的电化学发光研究进展

翟彤彤<sup>1,2</sup> 李云辉<sup>\*2,3</sup> 朱建伟<sup>\*3</sup> 李敬<sup>\*1</sup> 汪尔康<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(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, 长春 130022)

<sup>2</sup>(长春理工大学化学与环境工程学院, 长春 130022) <sup>3</sup>(长春理工大学中山研究院, 中山 528437)

**摘 要** 卤化物钙钛矿纳米晶(PeNCs)因其良好的导电性和带隙可调等优异的光学性能在光电和光伏领域引起了广泛关注。近年来,众多学者评估了 PeNCs 在电化学发光(ECL)领域应用的可能性,发现 PeNCs 经历湮灭路径和共反应路径可产生比其它经典量子点更高纯度的 ECL,但 PeNCs 的稳定性较差。研究者通过表面工程、结构改性和界面操纵等策略实现了 PeNCs 在有机相和水相中良好的 ECL 效率。本文综述了 PeNCs 在 ECL 领域的研究进展,包括 ECL 机理、提高稳定性和 ECL 效率的方法以及在 ECL 传感分析中的应用,并对其未来的发展趋势进行了展望。

**关键词** 卤化物钙钛矿纳米晶; 电化学发光; 传感分析; 评述

电化学发光(Electrochemiluminescence, ECL)又称为电致化学发光,是指对电极施以特定的电压使电极表面物质转变为氧化态或还原态,这些中间体通过电子转移反应生成激发态后再回到基态产生辐射的现象<sup>[1-2]</sup>。相较于光致发光, ECL 无需引入外部光源,可有效地避免背景光源的干扰,提高信噪比,从而提高检测灵敏度<sup>[3]</sup>。相较于化学发光, ECL 只有在电化学激发下才可发光,因此具有时空可控性<sup>[4]</sup>。另外, ECL 还具有仪器简单和应用范围广等优点。1964 年, Hercules<sup>[5]</sup>首次报道了脱氧有机溶剂中芳烃的 ECL 现象,自此研究者将 ECL 作为一个重要领域并开展了一系列研究。在 ECL 体系中,开发和利用发光体至关重要。ECL 发光体主要分为有机发光体、无机发光体和纳米材料发光体<sup>[6]</sup>。自 2002 年 Bard 研究组<sup>[7]</sup>首次提出 Si 量子点的 ECL 以来,纳米粒子或量子点的 ECL 研究备受关注。然而,大多数量子点的 ECL 效率非常低,因此寻找新型和高效的发光体是 ECL 领域一个具有挑战性和持久性的研究方向。

卤化物钙钛矿纳米晶(Halide perovskites nanocrystals, PeNCs)因其较大的吸收系数、带隙可调、寿命长以及载流子效率高等优点<sup>[8]</sup>而广泛应用于太阳能电池、发光二极管和激光器等领域。2009 年, Kojima 等<sup>[9]</sup>首次将  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  作为介孔二氧化钛基太阳能电池的组分进行了探索,在十余年内, PeNCs 太阳能电池的效率就已从 3.9% 提升到 25% 以上<sup>[10-12]</sup>。宏观尺寸的钙钛矿在结晶过程中易产生大量的离子空位缺陷,激子结合能较低也导致其荧光量子产率不高, 2015 年, Huang 等<sup>[13]</sup>使用温度控制配体辅助的再沉淀方法,证明了  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  NCs 带隙和尺寸的可调性,有效地改善了 PeNCs 的荧光效率(74%~93%),相应的发射峰值范围在 475~520 nm 之间,为 PeNCs 在发光领域的研究奠定了基础。

PeNCs 具有荧光量子产率高<sup>[14]</sup>、半峰宽窄和缺陷容忍度高等优异的光电性能,可将其应用于分析领域。2016 年, Huang 等<sup>[15]</sup>首次报道了钙钛矿的 ECL 现象,自此关于 PeNCs 的 ECL 研究受到众多研究者的关注,并开展了基于 PeNCs 作为新型发光体的初步尝试。本文主要综述了 PeNCs 产生 ECL 信号的机理、作为 ECL 发光体的稳定性研究及其应用进展。

### 1 PeNCs 的结构

PeNCs 结构简式为  $\text{MAX}_3$ ,其中 A 与 X 形成以 A 为中心的八面体, M 位于 4 个相邻八面体围成的空腔内形成立方相结构。大部分钙钛矿结构中各元素除了需要满足价态分布外,离子半径也需要满足容忍因

2022-09-01 收稿; 2022-12-30 接受

国家重点研发计划项目(Nos. 2019YFA0709202, 2020YFB2009004)、中国科学院青年创新促进会项目(No. 202055)和济南顶尖人才“一事一议”项目资助。

\* E-mail: liyh@cust.edu.cn; zhujw@jlu.edu.cn; lijingce@ciac.ac.cn

子  $t$  与八面体因子  $\mu$ , 使  $0.8 \leq t \leq 1.1$ ,  $0.41 \leq \mu \leq 0.72$ ,  $t = (R_M + R_X) / [2(R_A + R_X)]$ ,  $\mu = R_A / R_X$ , 式中,  $R_M$ 、 $R_A$  和  $R_X$  分别代表 M、A 和 X 的离子半径<sup>[16-18]</sup>。以 CsPbBr<sub>3</sub> 为例, 其结构示意图如图 1 所示。目前能满足以上条件的离子有限, M 一般代表甲胺基、乙胺基、甲脒或无机离子 Cs<sup>+</sup>, A 代表二价金属离子 Pb<sup>2+</sup>、Sn<sup>2+</sup> 和 Ge<sup>2+</sup> 等, X 代表卤素离子 Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup> 或 I<sup>-</sup><sup>[19]</sup>。

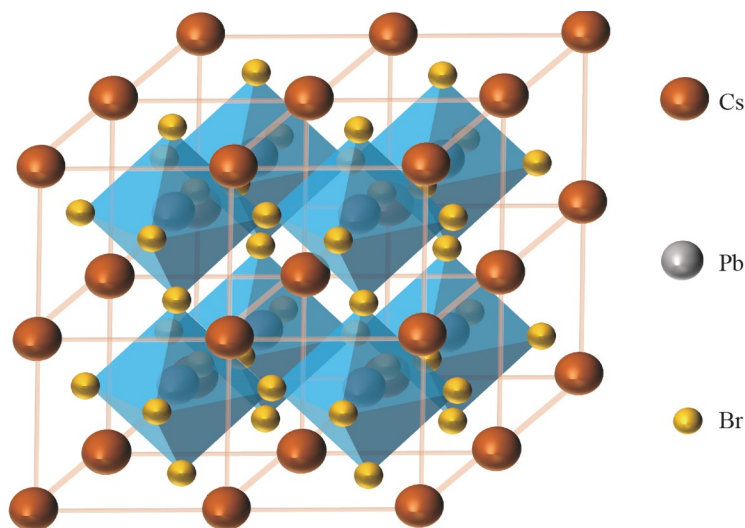


图1 CsPbBr<sub>3</sub> 晶体结构示意图

Fig.1 The schematic crystal structure of CsPbBr<sub>3</sub>

## 2 PeNCs的合成

高温热注射法和配体辅助再沉淀法是合成高质量 PeNCs 的常用方法。2015 年, Protesescu 等<sup>[20]</sup>提出了经典的高温热注射法, 并用于合成 CsPbX<sub>3</sub> 基钙钛矿(X = Cl, Br, I 和混合卤化物 Cl/Br, Br/I)。将 Cs<sup>+</sup> 油酸盐前驱体加入油酸(OA)和油胺(OAm)稳定的卤化铅(PbX<sub>2</sub>)的十八烯溶液, 真空除水除氧加热, 5 s 后冰水浴得到 PeNCs, 通过调控卤化物比例可实现带隙能量和发射光谱在 410~700 nm 的整个可见光谱范围的调控。2016 年, Li 等<sup>[21]</sup>首次采用配体辅助再沉淀法合成了全无机钙钛矿, PbBr<sub>2</sub> 和 CsBr 溶于 DMF 或者 DMSO 中, 加入 OAm 和 OA 作为稳定剂, 将此溶液在搅拌过程中迅速加入甲苯中, 几秒内便可制备出具有绿色荧光的 PeNCs。相较于高温热注射法需要高温以及惰性气体保护等复杂操作, 该方法在室温下即可完成, 极大地简化了合成过程, 并且高温热注射法常采用十八烯作为结晶溶剂, 其高的电阻影响其 ECL 高效电荷转移过程, 使得发光效率较配体辅助再沉淀法低<sup>[22]</sup>。

## 3 PeNCs的ECL研究

### 3.1 PeNCs的ECL机理

与其它纳米发光体的 ECL 机理一致, PeNCs 的 ECL 机理根据电位控制方式可分为湮灭型机理和共反应剂型机理(图 2)。2016 年, Huang 等<sup>[15]</sup>在合成高质量的全无机钙钛矿 CsPbBr<sub>3</sub> 时, 基于湮灭机理, 首次观察到其在二氯甲烷中的 ECL 现象, 为 PeNCs 的 ECL 基础研究和应用奠定了基础。通过对电极施加反向脉冲电压, PeNCs 形成阳离子自由基 PeNCs<sup>•+</sup> 和阴离子自由基 PeNCs<sup>•-</sup>, 两种自由基在扩散层复合形成激发态 PeNCs<sup>\*</sup>, 激发态 PeNCs<sup>\*</sup> 返回基态时产生 ECL 辐射释放能量。具体过程如反应式(1)~(4)所示:



2017 年,该研究组<sup>[23]</sup>再次利用  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  NCs 为 ECL 探针通过向最低未占据分子轨道注入电子而被还原为带负电荷的自由基,向最高被占据分子轨道(HOMO)注入空穴氧化获得带正电荷的自由基。实验发现 ECL 的产生与注入电子和注入空穴的先后顺序相关,只有先注入电子才会产生强 ECL,而先注入空穴时不会产生或产生弱 ECL。

与湮灭机理不同,共反应剂型 ECL 通过施加单向电位扫描即可使共反应剂产生强氧化性或还原性的自由基中间体,合适的共反应剂可有效增加 ECL 强度。目前 PeNCs 体系的 ECL 根据发光产生原理可分为氧化-还原型和还原-氧化型。图 2 以三丙胺(TPrA)和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  为例,阐述了氧化-还原型和还原-氧化型共反应发光机理。当在电极上施加一个合适的氧化电位时,PeNCs 和 TPrA 失去电子,PeNCs 氧化形成阳离子自由基  $\text{PeNCs}^{+\bullet}$ , TPrA 氧化产生  $\text{TPrA}^{+\bullet}$  后,经脱质子过程产生强还原性  $\text{TPrA}^{\bullet}$  自由基,并与氧化态的  $\text{PeNCs}^{+\bullet}$  反应,形成激发态的  $\text{PeNCs}^*$ ,激发态的  $\text{PeNCs}^*$  回到基态产生 ECL 信号,具体过程如反应式(5)~反应式(8)所示。氧化-还原型 ECL 常用共反应剂主要包括 TPrA、2-丁基氨基乙酸(DBAE)、抗坏血酸(AA)、OAm 和乙酸乙酯(EA)等。同样,当对电极施加一个合适的还原电位时,PeNCs 和  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  发生还原,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  被还原为强氧化性中间体  $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ,将空穴注入 PeNCs 的 HOMO,并与阴离子自由基  $\text{PeNCs}^{\bullet-}$  反应产生 ECL,具体过程见反应式(9)~反应式(12),还原-氧化型 ECL 常用的共反应剂包括  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  和过氧化苯甲酰(BPO)。

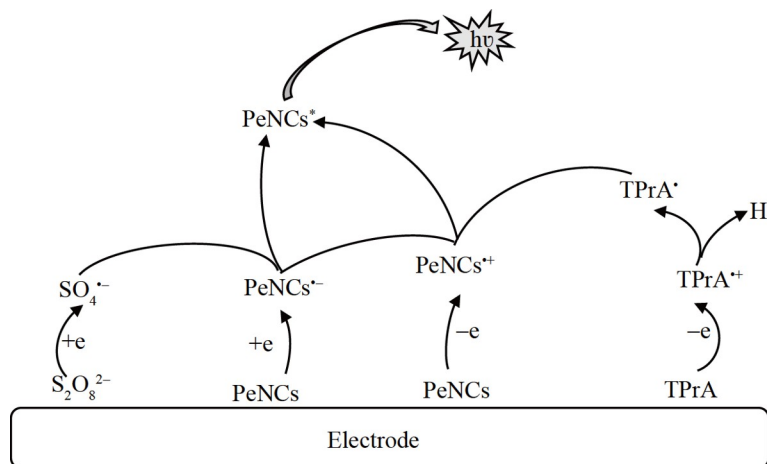
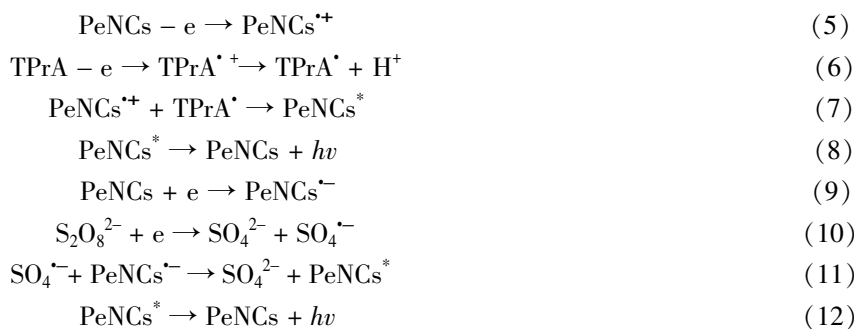


图2 基于卤化物钙钛矿纳米晶(PeNCs)的两种电化学发光(ECL)机理图

Fig.2 Illustration of two kinds of electrochemiluminescence (ECL) mechanisms based on halide perovskites nanocrystals (PeNCs)

### 3.2 PeNCs的ECL性质

PeNCs 具有高的光电转换效率,可通过改变组成和尺寸实现对其发光波长的调节,有望成为理想的 ECL 发光体。基于 PeNCs 卤素离子 X 和 M、A 位金属离子可调的发光特点, Wusimanjiang 等<sup>[24]</sup>合成了  $\text{MAPbCl}_{1.08}\text{Br}_{1.92}$  混合卤素 PeNCs,首次实现了以 473 nm 为中心的罕见的蓝色 ECL 发射,证明了卤素阴离子调谐 ECL 光谱的可行性。Chen 等<sup>[25]</sup>通过调整一价阳离子  $\text{Rb}^+/\text{Cs}^+$  的比率,展示了  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbBr}_3$  NCs 的可调谐 ECL 性能,  $\text{Rb}_x\text{Cs}_{1-x}\text{PbBr}_3$  NCs 可以通过电化学注入电子或空穴产生不同荷电状态的自由基,然

后产生湮灭型和共反应剂型 ECL, 随着  $\text{Rb}^+$  浓度增加, ECL 光谱逐渐向蓝光区移动,  $\text{Rb}_{0.2}\text{Cs}_{0.8}\text{PbBr}_3$  NCs 显示了最强的 ECL 信号。Pb 基 PeNCs 因具有较高的 ECL 效率而备受关注, 但其存在重金属离子泄漏的潜在危险。因  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  具有相同的电子结构 ( $6s^26p^0$ ), 2019 年 Cao 等<sup>[26]</sup> 通过全面改进配体辅助再沉淀法合成了  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  NCs, 其光学性能和稳定性大大提高, 并首次尝试将  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{Br}_9$  NCs 用于 ECL, 证明了将这种环境友好的 Bi 基钙钛矿扩展到 ECL 领域的巨大潜力。然而, Bi 基材料的光学性能仍远低于 Pb 基材料, 通过掺杂类似离子设计高质量的双金属或多金属 PeNCs 可实现对 ECL 发射的调控。如 Jia 等<sup>[27]</sup> 在高温热注射法合成  $\text{CsPbBr}_3$  的过程中直接引入了  $\text{Sb}^{3+}$ , 通过更强的 Sb—Br 键取代部分 Pb—Br 键, 不仅扩大了带隙, 而且保持了高度钝化的表面状态; 同时, 掺杂行为诱导了更多的空位和杂质, 促进了荧光和 ECL 的辐射电荷转移, 并提高了电子注入效率。2020 年, Fu 等<sup>[28]</sup> 采用离子半径更小的  $\text{Ce}^{4+}$  替代 PeNCs 中的  $\text{Pb}^{2+}$ , 实现了可调谐形貌和辐射电荷转移。PeNCs 的离子可调的 ECL 特性为设计多色发射器提供了新的可能性。

基于尺寸可调谐发射波长的特点, 2020 年, Cao 等<sup>[29]</sup> 首次将己烷引入不良溶剂中, 利用调节配体辅助再沉淀法的结晶过程, 实现了 PeNCs 的尺寸调节。所合成的 PeNCs 都呈现均匀的立方形貌, 其大小随己烷含量而变化, 未添加己烷的 PeNCs 的紫外-可见吸收峰和荧光发射峰分别位于 525.5 和 535.0 nm。随着己烷添加量的增加, 两种光谱首先发生蓝移, 然后出现红移趋势。实验结果表明, 荧光和 ECL 强度很大程度上取决于 PeNCs 的尺寸, 在正己烷比例为 4% 时, 可以得到最小的纳米尺寸及最强的荧光和 ECL 响应。

尽管 PeNCs 具有可调的 ECL 性质, 但是典型的 PeNCs 晶体结构为立方相结构, 原子间距大, 具有离子盐特性且合成能低, 虽容易合成但结构也容易被破坏, 因此对水、湿度、氧气和高温特别敏感, 尤其是在电化学测量所需的极性溶剂和离子迁移中极不稳定。目前, 已经发展了多种提高 PeNCs 稳定性的方法, 主要包括: (1) 将 PeNCs 包覆到介孔材料中, 如  $\text{SiO}_2$ <sup>[30-31]</sup>、 $\text{TiO}_2$ <sup>[32]</sup> 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[33]</sup> 等; (2) 加入有机配体使 PeNCs 表面钝化<sup>[34-35]</sup>; (3) 将 PeNCs 嵌入聚合物基质中, 如聚苯乙烯<sup>[36]</sup> 和聚甲基丙烯酸甲酯<sup>[37]</sup> 等; (4) 静电纺丝包覆<sup>[38]</sup>; (5) 在合成过程中加入少量水以提高其水相稳定性<sup>[39]</sup>。

目前, 提高 PeNCs-ECL 的稳定性主要通过隔离极性试剂、表面钝化和包覆等方法实现。2019 年, Hao 等<sup>[40]</sup> 利用 PeNCs 优异的发光性能, 构建了一种新型的封闭式双极电极 (BPE)-ECL 传感平台, 用于检测水溶液中的  $\text{H}_2\text{O}_2$  (图 3A)。ECL 作为 BPE 信号传递的有效工具, 可将电化学反应信号转换为可测量的光信号, 当施加一定的驱动电位时, 溶液和 BPE 之间的界面会产生电势差, 从而使 BPE 两端发生氧化和

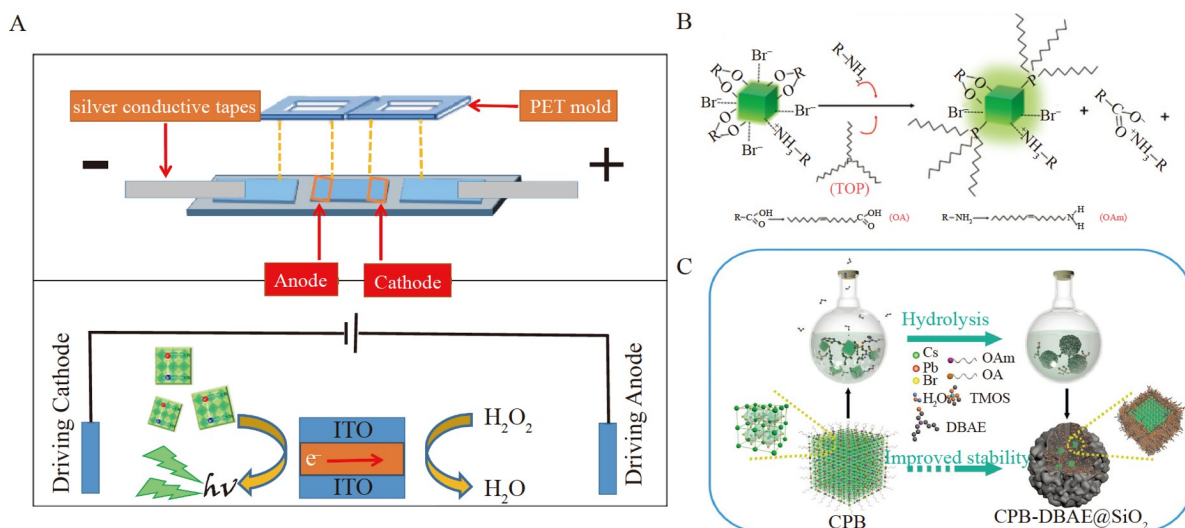


图3 (A) 基于隔离式双极电极 (BPE)- $\text{H}_2\text{O}_2$  传感系统提高  $\text{CsPbBr}_3$  稳定性的示意图<sup>[40]</sup>; (B) 油胺 (OAm) 和三正辛基膦 (TOP) 钝化  $\text{CsPbBr}_3$  表面示意图<sup>[29]</sup>; (C)  $\text{CsPbBr}_3$  原位封装进  $\text{SiO}_2$  基体示意图<sup>[42]</sup>

Fig.3 (A) Schematic diagram of  $\text{CsPbBr}_3$ -based bipolar electrode (BPE)- $\text{H}_2\text{O}_2$  sensing system<sup>[40]</sup>; (B) Surface engineering process of  $\text{CsPbBr}_3$  with oleylamine (OAm) and tri-*n*-octylphosphine (TOP) additives<sup>[29]</sup>; (C) Schematic illustration of preparation process of  $\text{CsPbBr}_3$ -DBAE@ $\text{SiO}_2$ <sup>[42]</sup>

还原反应<sup>[41]</sup>。采用封闭 BPE 体系,将有机相信号指示端与水相传感端设计在两个不同的通道,克服了 PeNCs 在水相体系中固有的不稳定性所产生的限制,基于两端反应的量相等,通过监测信号端 CsPbBr<sub>3</sub>/EA 在有机相体系中的 ECL 强度,成功实现了阴极反应池中水相 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的检测。为进一步改善其在直接水相体系中的稳定性,2020 年,Zhu 研究组<sup>[29]</sup>提出在配体辅助再沉淀法合成的 OA 和 OAm 保护的 CsPbBr<sub>3</sub> 纳米晶中,引入多烷基支链的三正辛基膦(TOP),基于与 Pb<sup>2+</sup>的相互作用降低了表面缺陷,使得荧光寿命增强,降低了非辐射发射(图 3B)。ECL 与荧光光谱的一致性表明 TOP 对 PeNCs 表面的成功钝化。相比于未修饰的 PeNCs,表面经 TOP 钝化的 PeNCs 连续扫描 15 圈后,展现出很好的稳定性。同年,该研究组<sup>[42]</sup>利用四甲氧基硅烷(TMOS)的水解,通过将 CsPbBr<sub>3</sub> 和共反应剂共同包埋在 SiO<sub>2</sub> 基质中形成三元 CsPbBr<sub>3</sub>-CoR@SiO<sub>2</sub> 纳米复合材料,明显改善了 PeNCs 的稳定性(图 3C),该复合材料在 100%相对湿度中仍保留 55%的初始 ECL 效率。此三元复合材料对各种共反应剂具有普适性,DBAE 被选为最佳共反应剂,其叔胺既可作为 CsPbBr<sub>3</sub> 的共反应剂,也可作为 TMOS 水解的催化剂。惰性基质在提高 CsPbBr<sub>3</sub> 水相稳定性的同时,限域下的自增强效应提高了 ECL 效率,其在有机相中的 ECL 效率是商品化的 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/TPrA 体系的 10.2 倍。

ECL 稳定辐射过程不仅依赖于 PeNCs 自身的稳定性,还取决于电极表面传感膜的导电性及稳定性。Li 等<sup>[43]</sup>利用 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>→CsPbBr<sub>3</sub>+3CsBr 反应,采用原位包覆手段合成了 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>@CsPbBr<sub>3</sub>@silica gel (CSBr) 核壳结构型复合物(图 4A)。该研究引入少量的 CsBr 溶液触发水解反应,一方面,硅胶的生成阻止了内部 CsPbBr<sub>3</sub> 与水相接触;另一方面,封存在硅胶内部的 CsBr 在提高硅胶导电性的同时,使得 CsPbBr<sub>3</sub> 转换效率较低,并且提高了 ECL 效率。该核壳结构的 ECL 发光强度相比于未包覆的 CsPbBr<sub>3</sub> 提高了 4.7 倍,并且增强效果高于光致发光的 2.3 倍,主要是因为增强的硅胶导电性有利于 ECL 过程中的辐射电荷转移。在经典的纳米晶合成过程中,长链配体的引入能降低表面能,使其表面钝化,但大量配体的存在使其导电性

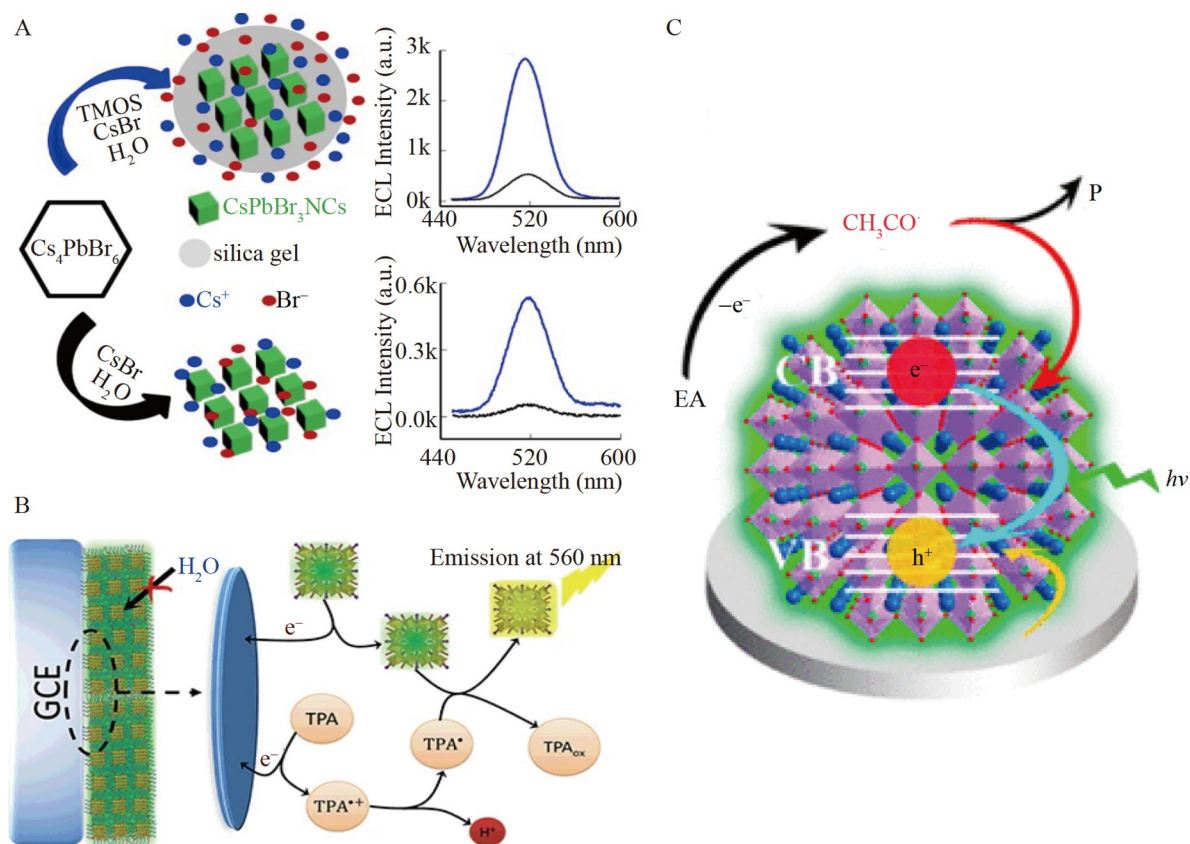


图4 (A) Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> 水解增强 ECL 示意图<sup>[43]</sup>; (B) PeNCs 密铺在电极表面增强 ECL 示意图<sup>[44]</sup>; (C) CsPbBr<sub>3</sub>/乙酸乙酯(EA)体系的 ECL 机理示意图<sup>[45]</sup>

Fig.4 (A) Schematic illustration of Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub> hydrolysis enhanced ECL<sup>[43]</sup>; (B) Schematic illustration of PeNCs densely spread on the electrode surface to enhance ECL<sup>[44]</sup>; (C) Schematic illustration of proposed ECL mechanism of CsPbBr<sub>3</sub>/ethyl acetate (EA) system<sup>[45]</sup>

受阻。Chen 研究组<sup>[44]</sup>发现纳米晶在玻碳电极表面紧密铺展,提高了膜分子水相稳定性(水相 3 h)(图 4B)。为进一步降低界面电阻以及实现界面载流子注入和表面钝化的平衡,该研究采用环己烷纯化纳米晶控制其表面配体密度,可有效提高界面的电子转移能力,但降低了配体诱导的成膜性能。Zhu 研究组<sup>[45]</sup>采用刮涂方法,将分散在正己烷中的 CsPbBr<sub>3</sub> 滴在玻碳电极上后,用玻璃棒刮擦。改良的玻碳电极多次浸入 EA,以去除表面多余的封端配体,提高了电荷注入和传输能力,并减少了晶界处的非辐射跃迁, CsPbBr<sub>3</sub> 薄膜显示出极高的 ECL 效率,与标准的 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/TPrA 体系相比 ECL 效率增强了 5 倍(图 4C)。

### 3.3 卤化物钙钛矿纳米晶的ECL应用

PeNCs 在 ECL 中的应用最早是 2017 年 Huang 等<sup>[46]</sup>报道的 CsPbBr<sub>3</sub> ECL 体系,该体系基于电化学氧化过程中 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可产生活性氧(图 5A),并向 CsPbBr<sub>3</sub> 注入电子方式产生阴离子自由基,与电化学氧化形成的阳离子自由基发生反应,实现了对小分子 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的传感检测。CsPbBr<sub>3</sub> GCE 的阳极 ECL 对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 具有高选择性, ECL 强度与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度(0.030~1.0 μmol/L)的对数值呈线性关系,检出限为 0.020 μmol/L(S/N = 3)。Wang 等<sup>[47]</sup>基于相同的机理,采用微波辅助法合成的纳米晶实现了对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分析,该方法的发光现象来自阳极 ECL,避免了阴极氧气还原的影响。与上述 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 增强 ECL 机制不同,2020 年, Zhu 研究组<sup>[29]</sup>提出利用 OA 和 OAm 保护 CsPbBr<sub>3</sub>,建立了基于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 淬灭 ECL 的 PeNCs 体系(图 6A)。在该体系中,作为 CsPbBr<sub>3</sub> 保护剂的 OAm 配体也作为共反应剂,可实现高效的电荷转移,降低能量损失,获得自增强 ECL(发光效率相对于 Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>/TPrA 提高了 57.08%),并且不受氧气的干扰。但是,当体系中存在 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 作为氧化剂会与油胺自由基发生反应,使得油胺自由基与 CsPbBr<sub>3</sub> 之间的电荷转移反应被分析物阻断, ECL 被淬灭。该体系对不同的目标物表现出不同的响应,在 AA 存在时(图 6B),经过尺寸选择和表面钝化的 PeNCs 产生的 ECL 强度随着 AA 浓度增加而升高, ECL 强度与 AA 浓度在 0.005~0.1 mmol/L 范围内呈良好的线性关系,检出限为 0.42 μmol/L。Shen 研究组<sup>[43, 48]</sup>基于多巴胺在 ECL 体系中会阻断电荷转移从而对 ECL 淬灭的机理(图 5B),实现了 PeNCs 作为发光体对多巴胺的灵敏检测。2020 年, Li 等<sup>[43]</sup>提出利用稳定的 Cs<sub>4</sub>PbBr<sub>6</sub>@CsPbBr<sub>3</sub>@Silica gel (CSBr)核壳结构型复合结构检测多巴胺,该方法的线性范围为 0.01~10 μmol/L,检出限为 3 nmol/L。Wang 等<sup>[48]</sup>采用 TiO<sub>2</sub> NPs 为共反应促进剂,碳纳米管为导电载体,选择对热和化学物质更稳定的 FAPbBr<sub>3</sub> NCs 作为发光体,基于 TiO<sub>2</sub> NP@FAPbBr<sub>3</sub> NCs@CNTs/GCE 的阳极

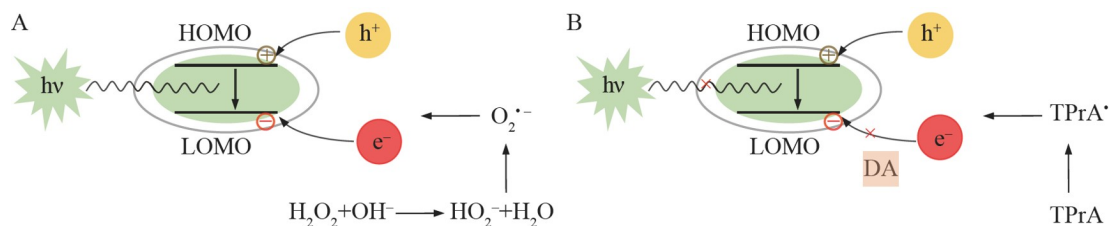


图5 (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>产生活性氧物种(ROS)增强 ECL 示意图; (B)多巴胺(DA)淬灭 ECL 示意图

Fig.5 (A) Schematic illustration of reactive oxygen species (ROS) enhanced ECL generated by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; (B) Schematic illustration of ECL quenching by dopamine (DA)

ECL 实现了对多巴胺的检测,线性范围为 0.01~10 μmol/L,检出限为 2.9 nmol/L。

Lin 等<sup>[49]</sup>基于油酸铜吸附在 CsPbBr<sub>3</sub> NCs 表面会形成新的价带最大值(VBM)状态从而产生非辐射复合途径,基于 ECL 淬灭的机理对油酸铜进行了检测;并将 CsPbBr<sub>3</sub> 锚定到氨基官能团化的氧化石墨烯上,制备三相界面,既可稳定 PeNCs 结构,又提供了载流子转移途径,三相界面在含有 10 mmol/L TPrA 的乙腈中 ECL 强度较高,检出限低至 30 amol/L。2022 年, Shi 研究组<sup>[50-51]</sup>为实现对目标小分子的选择性分析,通过有机聚合物将 CsPbBr<sub>3</sub> 修饰在玻碳电极上,利用分子印迹技术实现了对水质中西马嗪和扑草净的检测。同年, Wei 等<sup>[52]</sup>通过将 N 掺杂石墨烯量子点(NGQDs)和 PeNCs 依次负载到石墨烯支撑的二维介孔 SiO<sub>2</sub> 纳米片(2DmSiO<sub>2</sub>-G)上构建了自增强的超结构,这种特殊的结构具有较好的稳定性,并加速了电荷传输,从而在受限介孔结构中 NGQDs 和 PeNCs 之间实现了高效的自增强 ECL。该研究利用分子印

迹技术开发了一种检测赭曲霉毒素 A(OTA)的 ECL 传感器,检出限为 0.2 pg/mL。

除将 PeNCs ECL 用于上述小分子检测外, Zhu 研究组将 PeNCs ECL 体系拓展到细胞、细胞表面蛋白及酶的表达分析。2020 年,该研究组利用 CsPbBr<sub>3</sub>-OAm 体系实现了对 HeLa 细胞在 0.5~15 Kcells/mL 的检测(图 6C),检出限为 0.24 Kcells/mL<sup>[29]</sup>。同年,该研究组基于细胞介导的界面电阻增加机理,实现了免标记的 MCF-7 细胞的检测<sup>[53]</sup>。为更准确、灵敏地评估 MCF-7 细胞表面 CD44 的表达,该研究组提出了一种比率 ECL 传感策略用于检测 CD44(图 7A)。将 CsPbBr<sub>3</sub> 原位封装在中空 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米球(HCNS)载体内形成 CsPbBr<sub>3</sub>-HCNS,获得了双信号指示的 ECL 探针。HCNS 作为载体不仅提高了 CsPbBr<sub>3</sub> 的稳定性,其与 CsPbBr<sub>3</sub> 带隙相匹配也使得 ECL 效率提高。该研究在 MCF-7 细胞表面孵育 DNA 探针,内切酶切割释放功能 DNA 以触发杂交链式反应(HCR)以及 DNA 双链装载罗丹明 6G(Rh6G)。随着 MCF-7 细胞浓度增加,被捕获在电极表面的 dsDNA-Rh6G 的量逐渐增多, CsPbBr<sub>3</sub> 与 Rh6G 之间的共振能量转移(RET)使得阳极 ECL 强度明显降低,同时 HCNS 的阴极发光可作为一种内标,在复杂样品中实现准确分析。ECL 强度与 MCF-7 细胞浓度( $1.0 \times 10^3 \sim 3.2 \times 10^5$  cells/mL)的对数值呈线性关系,检出限为 320 cells/mL。该研究基于稳定的 PeNCs 固态 ECL 进行可靠的 ECL 生物分析,为钙钛矿基纳米复合材料作为 ECL 发光体提供了参考。为进一步提高发光体和共反应试剂之间的高效电荷转移,该研究组将胺化碳点(NCD)和 CsPbBr<sub>3</sub>

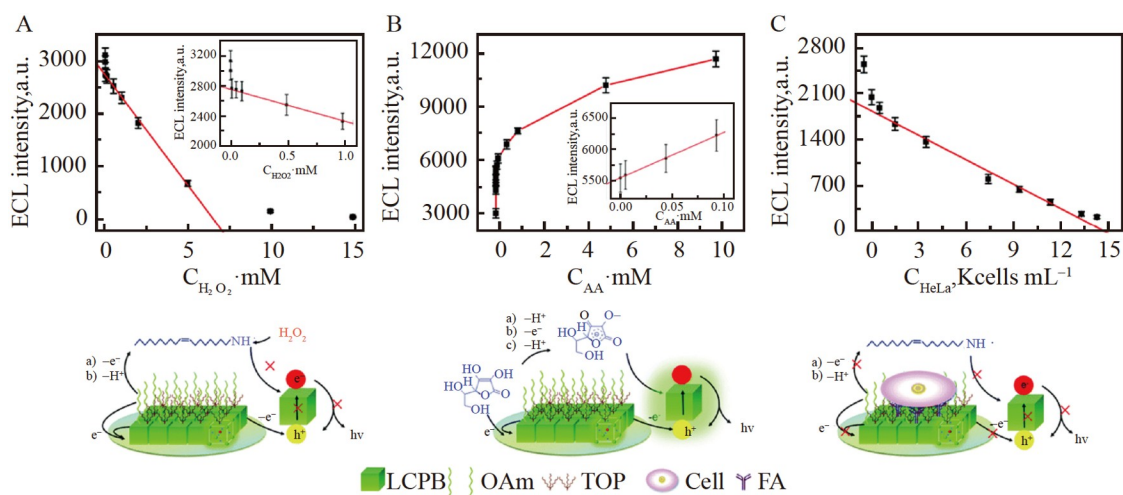


图6 PBS (0.1 mol/L, pH = 7.4)溶液中通过循环伏安(CV)扫描(0~1.0 V)测试不同浓度的(A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、(B)抗坏血酸(AA)和(C) HeLa 细胞得到的 ECL 校准曲线,以及分析原理示意图<sup>[29]</sup>

Fig.6 Standard calibration curves of ECL responses triggered by cyclic voltammetry (CV) scanning (0~1.0 V) in PBS (0.1 mol/L, pH = 7.4) in the presence of different concentrations of (A) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (B) ascorbic acid (AA) and (C) HeLa cells respectively, as well as the corresponding schematic diagrams of these analysis principles<sup>[29]</sup>

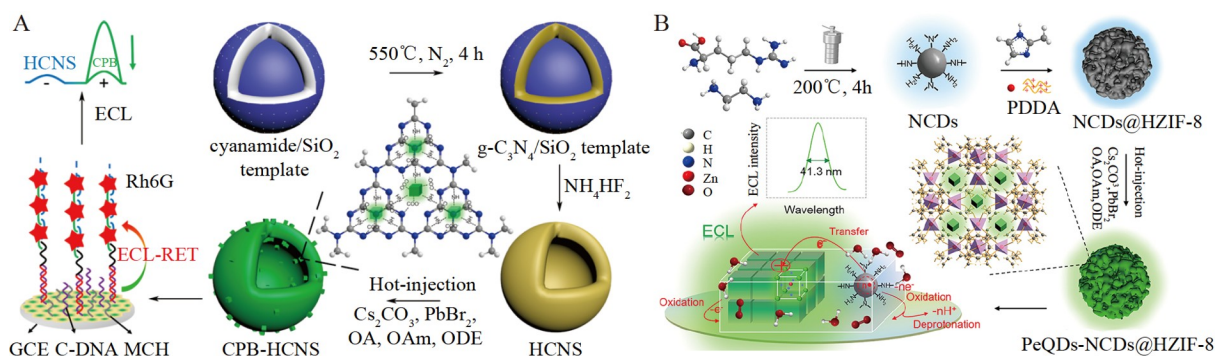


图7 (A) ECL 传感平台的构建过程和 MCF-7 检测策略<sup>[53]</sup>; (B) ECL 传感平台的构建过程和 T4 PNK 活性评估策略<sup>[54]</sup>

Fig.7 (A) Construction process of the ECL sensing platform and dection strategy for MCF-7<sup>[53]</sup>; (B) Construction process of the ECL sensing platform and strategy for T4 PNK activity evaluation<sup>[54]</sup>

量子点原位负载到 ZIF-8 中,发展了一种自增强的发光探针(图 7B)<sup>[54]</sup>。ZIF-8 作为外围屏障提高其稳定性,限域在 ZIF-8 中的 NCD 和 CsPbBr<sub>3</sub> 量子点可实现高效的电子转移。基于上述提出的 ECL-RET 策略,建立了对 T4 PNK 活性的超灵敏评估方法。ECL 强度随 T4 PNK 浓度增加而降低, ECL 强度与 T4 PNK 浓度( $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-2}$  U/mL)的对数值呈线性关系,检出限为  $6.2 \times 10^{-6}$  U/mL。该研究为设计有潜力的传统半导体 ECL 发光体的替代品开辟了新思路,并扩展了 PeNCs 在 ECL 领域中的应用。

## 4 总结与展望

近年来,研究者探索了 PeNCs 作为 ECL 发光体的潜力,其晶体结构和离子盐特性决定了离子交换和掺杂的可行性,通过卤素离子交换, PeNCs 实现了在整个可见光区域发光波长可调,并在发光时显示出优异的单色性,使其在多色分析领域具有潜在的应用价值。Sb<sup>3+</sup>和 Rb<sup>+</sup>的掺杂可有效提高 PeNCs 的 ECL 强度,但其深层机制尚未完全阐明。Pb 基钙钛矿因其高发光效率而受到广泛关注,考虑到 Pb<sup>2+</sup>的毒性,发展稳定的无铅钙钛矿对拓展其 ECL 应用范围至关重要。针对 PeNCs 稳定性差的问题,研究者提出了表面钝化、构造纳米复合材料和界面操纵等策略,实现了高效率 and 相对稳定的 ECL。长链配体钝化和惰性外壳在一定程度上阻碍了有效的电荷注入/转移,如何平衡结构稳定性与高效的电荷转移仍是值得研究的课题。另外,设计高质量的反应界面为获得优异 ECL 性能提供了新的思路。

就 ECL 应用而言,这种新开发的 PeNCs 与经典的 ECL 纳米发光体尚存在差距,深入探究 PeNCs 的 ECL 机理和深入认识相应的 ECL 性质将进一步推动 ECL 研究的发展,有力拓展其 ECL 应用范围。

## References

- [1] MIAO W. *Chem. Rev.*, 2008, 108(7): 2506-2553.
- [2] YANG M, HUANG J, FAN J, DU J, PU K, PENG X. *Chem. Soc. Rev.*, 2020, 49(19): 6800-6815.
- [3] QI L, YUAN F, XU G. *Sci. Sin. Chim.*, 2018, 48(8): 914-925.
- [4] XU J, HUANG P, QIN Y, JIANG D, CHEN H. *Anal. Chem.*, 2016, 88(9): 4609-4612.
- [5] HERCULES D M. *Science*, 1964, 145(3634): 808-809.
- [6] WU R, ZHOU K, YUE C Y, WEI J, PAN Y. *Prog. Mater. Sci.*, 2015, 72: 1-60.
- [7] DING Z, QUINN B M, HARAM S K, PELL L E, KORGEL B A, BARD A J. *Science*, 2002, 296(5571): 1293-1297.
- [8] QUAN L N, GARCÍA DE ARQUER F P, SABATINI R P, SARGENT E H. *Adv. Mater.*, 2018, 30(45): 1801996.
- [9] KOJIMA A, TESHIMA K, SHIRAI Y, MIYASAKA T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(17): 6050-6051.
- [10] MIN H, LEE D Y, KIM J, KIM G, LEE K S, KIM J, PAIK M J, KIM Y K, KIM K S, KIM M G, SHIN T J, IL SEOK S. *Nature*, 2021, 598(7881): 444-450.
- [11] BURSCHEKA J, PELLET N, MOON S J, HUMPHRY-BAKER R, GAO P, NAZEERUDDIN M K, GRÄTZEL M. *Nature*, 2013, 499(7458): 316-319.
- [12] ZHOU H, CHEN Q, LI G, LUO S, SONG T, DUAN H S, HONG Z, YOU J, LIU Y, YANG Y. *Science*, 2014, 345(6196): 542-546.
- [13] HUANG H, SUSHA A S, KERSHAW S V, HUNG T F, ROGACH A L. *Adv. Sci.*, 2015, 2(9): 1500194.
- [14] BHAUMIK S, VELDHUIS S A, NG Y F, LI M, MUDULI S K, SUM T C, DAMODARAN B, MHAISALKAR S, MATHEWS N. *Chem. Commun.*, 2016, 52(44): 7118-7121.
- [15] HUANG Y, FANG M, ZOU G, ZHANG B, WANG H. *Nanoscale*, 2016, 8(44): 18734-18739.
- [16] LI C H, LU X G, DING W Z, FENG L M, GAO Y H, GUO Z M. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater.*, 2008, 64(6): 702-707.
- [17] GREEN M A, HO-BAILLIE A, SNAITH H J. *Nat. Photonics*, 2014, 8(7): 506-514.
- [18] TANAKA H, OKU T, UEOKA N. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2018, 57(8S3): 08RE12.
- [19] ZHANG X, LIU H, WANG W, ZHANG J, XU B, KAREN K L, ZHENG Y, LIU S, CHEN S, WANG K, SUN X W. *Adv. Mater.*, 2017, 29(18): 1606405.
- [20] PROTESCU L, YAKUNIN S, BODNARCHUK M I, KRIEG F, CAPUTO R, HENDON C H, YANG R X, WALSH A, KOVALENKO M V. *Nano Lett.*, 2015, 15(6): 3692-3696.
- [21] LI X, WU Y, ZHANG S, CAI B, GU Y, SONG J, ZENG H. *Adv. Funct. Mater.*, 2016, 26(15): 2435-2445.
- [22] LI J, XU L, WANG T, SONG J, CHEN J, XUE J, DONG Y, CAI B, SHAN Q, HAN B, ZENG H. *Adv. Mater.*, 2017, 29(5): 1603885.
- [23] TAN X, ZHANG B, ZOU G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(25): 8772-8776.

- [24] WUSIMANJIANG Y, YADAV J, ARAU V, STEEN A E, HAMMER N I, PAN S. *J. Anal. Test.*, 2019, 3(2): 125-133.
- [25] CHEN L, KANG Q, LI Z, ZHANG B, ZOU G, SHEN D. *New J. Chem.*, 2020, 44(8): 3323-3329.
- [26] CAO Y, ZHANG Z, LI L, ZHANG J R, ZHU J J. *Anal. Chem.*, 2019, 91(13): 8607-8614.
- [27] JIA J, FU K, HOU S, ZHANG B, FU L, HSU H Y, ZOU G. *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123(49): 29916-29921.
- [28] FU L, FU K, HSU H Y, GAO X, ZOU G. *J. Electroanal. Chem.*, 2020, 876: 114546.
- [29] CAO Y, ZHU W, LI L, ZHANG Z, CHEN Z, LIN Y, ZHU J J. *Nanoscale*, 2020, 12(13): 7321-7329.
- [30] MALGRAS V, TOMINAKA S, RYAN J W, HENZIE J, TAKEI T, OHARA K, YAMAUCHI Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(42): 13874-13881.
- [31] DIRIN D N, PROTESESCU L, TRUMMER D, KOCHETYGOV I V, YAKUNIN S, KRUMEICH F, STADIE N P, KOVALENKO M V. *Nano Lett.*, 2016, 16(9): 5866-5874.
- [32] LEIJTENS T, LAUBER B, EPERON G E, STRANKS S D, SNAITH H J. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, 5(7): 1096-1102.
- [33] GUARNERA S, ABATE A, ZHANG W, FOSTER J M, RICHARDSON G, PETROZZA A, SNAITH H J. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, 6(3): 432-437.
- [34] SUN C, ZHANG Y, RUAN C, YIN C, WANG X, WANG Y, YU W W. *Adv. Mater.*, 2016, 28(45): 10088-10094.
- [35] LI G, RIVAROLA F W R, DAVIS N J L K, BAI S, JELLCOE T C, DE LA PEÑA F, HOU S, DUCATI C, GAO F, FRIEND R H, GREENHAM N C, TAN Z K. *Adv. Mater.*, 2016, 28(18): 3528-3534.
- [36] WEI Y, DENG X R, XIE Z X, CAI X C, LIANG S S, MA P A, HOU Z Y, CHENG Z Y, LIN J. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, 27(39): 170353.
- [37] WANG Y, HE J, CHEN H, CHEN J, ZHU R, MA P, TOWERS A, LIN Y, GESQUIERE A J, WU S T, DONG Y J. *Adv. Mater.*, 2016, 28(48): 10710-10717.
- [38] TSAI P C, CHEN J Y, ERCAN E, CHUEH C C, TUNG S H, CHEN W C. *Small*, 2018, 14(22): 1704379.
- [39] DU K, HE L, SONG S, FENG J, LI Y, ZHANG M, LI H, LI C, ZHANG H. *Adv. Funct. Mater.*, 2021, 31(36): 2103275.
- [40] HAO N, LU J, DAI Z, QIAN J, ZHANG J, GUO Y, WANG K. *Electrochem. Commun.*, 2019, 108: 106559.
- [41] FOSDICK S E, BERGLUND S P, MULLINS C B, CROOKS R M. *Anal. Chem.*, 2013, 85(4): 2493-2499.
- [42] LI L, ZHANG Z, CHEN Y, XU Q, ZHANG J, CHEN Z, CHEN Y, ZHU J. *Adv. Funct. Mater.*, 2019, 29(32): 1902533.
- [43] LI Z, KANG Q, CHEN L, ZHANG B, ZOU G, SHEN D. *Electrochim. Acta*, 2020, 330: 135332.
- [44] CAI Z, LI F, XU W, XIA S, ZENG J, HE S, CHEN X. *Nano Res.*, 2018, 11(3): 1447-1455.
- [45] XUE J, ZHANG Z, ZHENG F, XU Q, XU J, ZOU G, LI L, ZHU J J. *Anal. Chem.*, 2017, 89(16): 8212-8216.
- [46] HUANG Y, LONG X, SHEN D, ZOU G, ZHANG B, WANG H. *Inorg. Chem.*, 2017, 56(17): 10135-10138.
- [47] WANG Y, CHEN T, HUANG C, WANG Y, WU J, SUN B. *J. Electroanal. Chem.*, 2020, 867: 114181.
- [48] WANG X, YU L, KANG Q, CHEN L, JIN Y, ZOU G, SHEN D. *Electrochim. Acta*, 2020, 360: 136992.
- [49] LIN L, QIU L, LI F, YOU C, ZHU Y, YAO Q, ZENG Y, WANG Y, LI J, CHEN X. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, 4(9): 8823-8833.
- [50] PAN Q F, JIAO H F, LIU H, YOU J J, SUN A L, ZHANG Z M, SHI X Z. *Sci. Total Environ.*, 2022, 843: 156925.
- [51] ZHANG R R, GAN X T, XU J J, PAN Q F, LIU H, SUN A L, SHI X Z, ZHANG Z M. *Food Chem.*, 2022, 370: 131353.
- [52] WEI J, CHEN L, CAI X, LAI W, CHEN X, CAI Z. *Biosens. Bioelectron.*, 2022, 216: 114664.
- [53] CAO Y, ZHU W, WEI H, MA C, LIN Y, ZHU J J. *Anal. Chem.*, 2020, 92(5): 4123-4130.
- [54] CAO Y, ZHOU Y, LIN Y, ZHU J J. *Anal. Chem.*, 2021, 93(3): 1818-1825.

## Progress in Electrochemiluminescence of Halide Perovskites Nanocrystals

ZHAI Tong-Tong<sup>1,2</sup>, LI Yun-Hui<sup>\*2,3</sup>, ZHU Jian-Wei<sup>\*3</sup>, LI Jing<sup>\*1</sup>, WANG Er-Kang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>(State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

<sup>2</sup>(School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

<sup>3</sup>(Zhongshan Institute of Changchun University of Science and Technology, Zhongshan 528437, China)

**Abstract** Halide perovskites nanocrystals (PeNCs) have attracted much attention in the field of photovoltaics and optoelectronic due to their excellent optical properties such as good conductivity and adjustable band gap. In recent years, many scholars have evaluated the possibility of PeNCs in the field of electrochemiluminescence (ECL) and found that PeNCs produce higher color purity ECL than other classical quantum dots based on annihilation and co-reaction mechanism, but with the poor stability of PeNCs. Researchers have achieved more satisfactory ECL efficiency in organic and aqueous medium with different strategies such as surface engineering, structural modification and interfacial manipulation with PeNCs. In this review, recent advances of PeNCs related ECL, including the ECL mechanisms, methods to improve the stability and ECL efficiency and the applications in ECL were summarized, and the future prospect was also anticipated.

**Keywords** Halide perovskites nanocrystals; Electrochemiluminescence; Sensing; Review

(Received 2022-09-01; accepted 2022-12-30)

Supported by the National Key R&D Program of China (Nos. 2019YFA0709202, 2020YFB2009004), the Youth Innovation Promotion Association, CAS (No. 202055) and the Top Talent Plan in Jinan (One Project, One Discussion).