电化学发光产率为 66% 的金纳米团簇探针及其机制

李景虹

清华大学化学系, 生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室, 北京 100084

E-mail: jhli@mail.tsinghua.edu.cn

Gold nanocluster based electrochemiluminescence probe with 66% quantum yield and its mechanism

Jinghong Li

Key Laboratory of Bioorganic Phosphorus Chemistry & Chemical Biology, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China

E-mail: jhli@mail.tsinghua.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2019-0344

电化学发光(ECL)是电化学与化学发光相结合的现代分析技术. 在ECL分析中, 探寻性能优良的ECL发光体对于改善ECL传感器的性能及拓展其应用范围非常关键. 目前大多数ECL发光体仍然存在灵敏度低、环境/生物毒性或稳定性差等问题. 因此, 研究新型高效、生物相容性好的ECL发光体对于该领域的发展具有十分重要的意义^[1,2].

金纳米簇(AuNCs)具有良好的生物相容性、独特的光学与电化学性质和直接电子跃迁特性, 在ECL领域引起广泛关注. 目前多种配体稳定的AuNCs的ECL性能已被陆续研究^[3-5]. 然而, 大多数AuNC ECL需要有机溶剂, 而在水相体系中的研究尚处于起步阶段. 此外, 对于AuNC ECL机制的研究报道也很少, 使得该领域的发展受限. 随着在水相中绿色合成荧光AuNCs的发展, 众多良好亲水性和导电性AuNCs被成功制备^[6,7]. 受上述工作启发, 开发水相体系中高性能AuNC ECL探针引起了研究者广泛的兴趣. 例如, 基于AuNCs的水相阴极ECL探针已被成功制备^[8], 并发现价态在其中起了关键作用. 通过纳米尺度价态调控, *N*-乙酰半胱氨酸-AuNCs(NAC-AuNCs)的ECL强度可提高30倍, ECL效率(Φ_{ECL})达4.11%. 然而, 进一步改进AuNC探针性能的空间仍然很大, 特别是在其ECL机制指导下进行改进可极大地提高其效率.

加拿大滑铁卢大学化学系刘珏文研究组与福建医科大学陈伟研究组^[9]合作, 在*Angewandte Chemie International Edition*上发表了题为“Pre-oxidation of gold nanoclusters results in a 66% anodic electrochemiluminescence yield and drives mechanistic insights”的研究论文. 该工作通过纳米尺度电化学调控, 成功制备了 Φ_{ECL} 高达66%的Met-AuNCs ECL探针. 他们提出通过预氧化策略能显著增强配体稳定

的AuNCs阳极ECL, 对各种具有良好的电子转移的配体都有较好的发光效率提升. 该工作也揭示了此类金簇ECL的本质机理问题, 为解决金簇ECL的挑战性问题开辟了道路, 并丰富了其性能的基础研究, 极大地拓展了金簇探针巨大的潜在应用价值.

他们首先研究了Met-AuNCs在玻碳电极(GCE)上的阳极ECL性能. 循环伏安(CV)和ECL研究结果表明, Met-AuNC与三乙胺(TEA)可以形成以Met-AuNC为发光体, TEA为共反应剂的ECL共反应体系(Met-AuNC/TEA), 其发光电位起始于0.6 V附近, ECL强度在0.97 V附近达到最大值, 这与CV响应的氧化电位一致. 值得注意的是, 采用阶跃脉冲法(SP)反复扫描其ECL强度并不稳定, 而是会逐渐增强或减弱. 例如, 在0~1 V的电位下持续扫描10圈, 其ECL强度增强了5倍. 推测这是由于扫描过程中持续氧化所累积产生的氧化产物(Ox-Met-AuNCs)造成的信号增强. 为了证实金的氧化态在增强ECL中的作用, 他们将Ox-Met-AuNC/GCE在-1.5 V下进行电化学还原. 发现还原后的ECL强度几乎可以恢复至其初始值(图1(a)), 这可归因于还原作用下Ox-Met-AuNCs的减少. 此外, 实验发现当SP电位设置在0~1 V时, 连续扫描Ox-Met-AuNCs/GCE的ECL强度会缓慢降低. 由此, 推断这是由于在0 V电位下扫描时Ox-Met-AuNCs的减少所导致的. 为了有效避免扫描过程中Ox-Met-AuNCs的减少, 需要选择一个更高的电位进行反复扫描, 测试结果发现Met-AuNC/GCE在+0.9 V附近有一个氧化峰, 并且其起始电位在+0.4 V左右, 而其ECL起始电位同样发生在接近+0.4 V, 并且其ECL强度迅速增加并在电位为+1.0 V时达到最大(图1(c), 曲线c), 该电位与Met-AuNCs的氧化电位相一致. 因此, 将SP的电位设置

图1 (网络版彩色)预氧化处理的ECL及电化学行为研究。(A) Met-AuNC/GCE(蓝线), Ox-Met-AuNC(红线)及电化学还原Ox-Met-AuNC(紫线)的ECL曲线。(B) Ox-Met-AuNC/GC在0.4~1 V的连续电位阶跃下的ECL曲线。(C) 裸GCE(a)和Met-AuNC/GCE(b)的CV曲线; (c) 氧化电位与ECL信号的关系图。(D) 氧化时间与ECL强度的关系图。(E) 预氧化策略增强ECL性能示意图

Figure 1 (Color online) Electrochemistry and ECL behaviors study of pre-oxidation treatment. (A) ECL-time curves of the original Met-AuNC/GCE (blue curve), Ox-Met-AuNC (red curve), and electrochemically reduced Ox-Met-AuNCs (purple curve). (B) ECL signals of Ox-Met-AuNC/GCE under continuous potential step between 0.4 V and 1 V. (C) CVs of (a) bare GCE and (b) Met-AuNC/GCE; (c) transient ECL of Met-AuNC/GCE with different oxidation potentials. (D) Linear relationship between the oxidation time and ECL intensity. (E) Schematic illustration of enhanced ECL performance after the pre-oxidation treatment

为0.4 和1 V, 在该电位作用下连续SP扫描, 发现其ECL信号十分稳定(图1(b)). 实验结果还表明, 预氧化处理的时间与ECL强度呈良好的线性关系(图1(d)). 通过对Met-AuNCs的预氧化处理在电极表面产生大量的AuNCs⁺, 机理推测如下(图1(e))^[10]:

此外, 该预氧化策略已被成功地应用于其他AuNCs, 如: 二硫苏糖醇(DTT)-AuNCs(增强20.3倍)和BSA-AuNCs

(增强5倍), 为制备高 Φ_{ECL} 探针提供了一种通用的方法. 该效应为预氧化策略提供了进一步的支撑, 为新型ECL发光体的合理设计提供了有利借鉴.

综上所述, AuNCs的氧化态在ECL中起着关键作用, 为调控AuNCs的ECL性能提供了一个新的影响因素. 该研

究检测仪器简便, 易被研究者广泛应用. 同时也丰富了研究者对AuNCs ECL机制的理解, 为推进ECL领域的发展提供了新的启发. 后续研究工作可继续深入探讨AuNCs和其他发光体的ECL性能影响因素, 并揭示其发光机制, 筛选新型高性能ECL探针, 用于发展新方法、新体系.

参考文献

- 1 Liu Z, Qi W, Xu G. Recent advances in electrochemiluminescence. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 3117–3142
- 2 Wei X, Zhu M J, Cheng Z, et al. Aggregation-induced electrochemiluminescence of carboranyl carbazoles in aqueous media. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 131: 3194–3198
- 3 Hu L, Xu G. Applications and trends in electrochemiluminescence. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 3275–3304
- 4 Wang T, Wang D, Padelford J W, et al. Near-infrared electrogenerated chemiluminescence from aqueous soluble lipoic acid Au nanoclusters. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6380–6383
- 5 Fang Y M, Song J, Li J, et al. Electrogenerated chemiluminescence from Au nanoclusters. *Chem Commun*, 2011, 47: 2369–2371
- 6 Xie J P, Zheng Y G, Ying J Y. Protein-directed synthesis of highly fluorescent gold nanoclusters. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 888–889
- 7 Yao Q F, Yuan X, Fung V, et al. Understanding seed-mediated growth of gold nanoclusters at molecular level. *Nat Commun*, 2017, 8: 927
- 8 Peng H P, Jian M L, Deng H H, et al. Valence states effect on electrogenerated chemiluminescence of gold nanocluster. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 14929–14934
- 9 Peng H P, Huang Z N, Sheng Y L, et al. Pre-oxidation of gold nanoclusters reaching 66% anodic electrochemiluminescence yield driving mechanistic insights. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1–5
- 10 Zhao M, Chen A Y, Huang D, et al. MoS₂ quantum dots as new electrochemiluminescence emitters for ultrasensitive bioanalysis of lipopolysaccharide. *Anal Chem*, 2017, 89: 8335–8342