

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学 号: 200425021

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

多壁纳米碳管在固态电致化学发光中的
应用研究

Studies on the Multiwall Carbon Nanotubes in the Solid-state
Electrochemiluminescence

陶 颖

指导教师姓名: 陈曦教授

专业名称: 分析化学

论文提交日期: 2007年6月

论文答辩时间: 2007年6月

学位授予日期: 2007年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2007年6月

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：陶颖

2007年 6月 11日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

- 1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。
- 2、不保密（）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名： 陶 颖 日期： 2007 年 6 月 11 日

导师签名： 陈 曦 日期： 2007 年 6 月 11 日

目 录

摘 要

Abstract

第一章 前言	1
1.1 联吡啶钉电致化学发光产生机理	2
1.1.1 双电位电致化学发光	2
1.1.2 氧化还原型电致化学发光	3
1.2 联吡啶钉修饰电极电致化学发光	4
1.2.1 Langmuir-Blodgett技术	4
1.2.2 自组装技术	5
1.2.3 聚合物膜技术	7
1.2.4 溶胶-凝胶技术	9
1.3 碳纳米管及其化学修饰电极	11
1.3.1 碳纳米管的结构	11
1.3.2 碳纳米管的化学修饰电极的制备	13
1.3.3 碳纳米管修饰电极的应用	13
1.4 论文研究内容	16
参考文献	17
第二章 碳纳米管/有机改性溶胶-凝胶膜固定联吡啶钉修饰玻碳电极电致	
化学发光测定甲基安非它明	21
2.1 引言	21
2.2 实验部分	23
2.2.1 试剂	23
2.2.2 仪器	23
2.2.3 实验步骤	24
2.3 结果与讨论	25
2.3.1 PSS-MWNTs-ORMOSIL膜成分分配比的优化	25
2.3.2 Ru(bpy) ₃ ²⁺ -PSS-MWNTs-ORMOSIL膜的光学行为	26
2.3.3 Ru(bpy) ₃ ²⁺ -PSS-MWNTs-ORMOSIL膜修饰电极的伏安特征	27
2.3.4 PSS在PSS-MWNTs-ORMOSIL膜中的功能	29
2.3.5 MWNTs在PSS-MWNTs-ORMOSIL膜中的功能	29
2.3.6 Ru(bpy) ₃ ²⁺ -PSS-MWNTs-ORMOSIL膜修饰电极的ECL行为	30
2.3.7 ECL-FIA测定METH	31
2.3.8 稳定性和重现性	34
2.4 本章小结	34

参考文献.....	36
第三章 功能化碳纳米管键合二(2,2'-联吡啶)(5-氨基-1,10-邻菲咯啉)合钉	
(II)的电致化学发光研究及其应用.....	38
3.1 引言	38
3.2 实验部分	40
3.2.1 试剂.....	40
3.2.2 仪器.....	40
3.2.3 实验步骤.....	41
3.3 结果与讨论	42
3.3.1 修饰膜的组成与表征.....	42
3.3.2 FCNT-RuII修饰电极的伏安特征.....	44
3.3.3 FCNT-RuII修饰电极的ECL行为.....	46
3.3.4 TPA的ECL测定.....	47
3.3.5 稳定性和重现性.....	50
3.4 本章小结	50
参考文献.....	51

在学期间发表论文

致谢

CONTENTS

Chinese Abstract

Abstract

CHAPTER I Prolegomena	1
1.1 Ru(bpy)₃²⁺ electrochemiluminescence mechanism	2
1.1.1 Annihilation of Ru(bpy) ₃ ⁺ and Ru(bpy) ₃ ³⁺	2
1.1.2 Oxidative-reduction electrochemiluminescence mechanism	3
1.2 Electrochemiluminescence based on Ru(bpy)₃²⁺ immobilization	4
1.2.1 Langmuir-Blodgett method	4
1.2.2 Self-assembled method.....	5
1.2.3 Polymerized method	7
1.2.4 sol-gel method	9
1.3 Carbon nanobutes and carbon nanotubes-modified electrodes	11
1.3.1 Structure of carbon nanotubes	11
1.3.2 Fabrication of carbon nanotubes-modified electrodes.....	13
1.3.3 Application of carbon nanotubes-modified electrodes	13
1.4 Research plan	16
References	17
 CHAPTER II Electrochemiluminescence sensor for methamphetamine based on multiwall carbon nanotubes/organically modified silicate films immobilizing tris(2,2'-bipyridine) ruthenium(II)	21
2.1 Introduction	21
2.2 Experimental	23
2.2.1 Materials	23
2.2.2 Instrumentation	23
2.2.3 Procedures	24
2.3 Results and discussion	25
2.3.1 Optimization of the films.....	25
2.3.2 Spectral characteristics of films.....	26
2.3.3 Voltammetric characterization of films immobilized Ru(bpy) ₃ ²⁺	27
2.3.4 Characterizing the functioning of poly(p-styrenesulfonate) in films	29
2.3.5 Characterizing the functioning of carbon nanotubes in films.....	29
2.3.6 Electrochemiluminescence sensor behavior	30
2.3.7 ECL-FIA determination of methamphetamine	31

2.3.8 Stability and reproducibility	34
2.4 Conclusions	34
References	36

CHAPTER III Studies on functionalized multiwall carbon nanotubes

combined with bis(2,2'-bipyridine)-5-amino-1,10-phenanthroline

ruthenium(II) in electrochemiluminescence	38
3.1 Introduction	38
3.2 Experimental	40
3.2.1 Materials	40
3.2.2 Instrumentation	40
3.2.3 Procedures	41
3.3 Results and discussion	42
3.3.1 Composing and characterizing of FCNT-RuII	42
3.3.2 Voltametric characterization of FCNT-RuII films	44
3.3.3 Electrochemiluminescence sensor behavior	46
3.3.4 Electrochemiluminescent determination of tripropylamine	47
3.3.5 Stability and reproducibility	50
3.4 Conclusions	50
References	51

Publications

Acknowledgements

摘 要

电致化学发光 (ECL) 是近二十年发展起来的一种新型检测方法, 可方便地用于液相色谱和毛细管电泳检测器。由于它的连续可测性、高灵敏度、稳定、方法简单, 被广泛应用于分子生物学、药学、化学和环保等领域。而联吡啶钌及其衍生物作为 ECL 的发光试剂而被广泛的研究和应用, 相关的试剂固定化研究也成为 ECL 研究的重要方向。碳纳米管自被发现以来就因为其独特的结构、大的比表面积、高的传导率和机械强度以及稳定的物理化学性质, 引起人们的广泛关注, 是物理学、化学和材料科学等学科中最前沿的研究领域之一。另外由于碳纳米管具有优良的电学和力学性能, 被认为是复合材料的理想添加相。碳纳米管作为加强相和导电相, 在纳米复合材料领域有着巨大的应用潜力, 在分析化学领域的应用也是研究的热点之一。本论文工作以碳纳米管及其复合材料为修饰材料, 研究和制备出两类新型的碳纳米管修饰电极以固定钌发光试剂, 重点开展了所制备的修饰电极在固相电致化学发光中的应用基础研究, 并应用于实际样品的高灵敏度检测。

本论文共三章, 研究内容主要包括:

第一章, 文献综述, 主要介绍了联吡啶钌电致化学发光的基本原理及联吡啶钌修饰电极固相电致化学发光研究的进展, 并对碳纳米管的结构、修饰以及应用等方面进行了系统论述。

第二章, 采用有机改性溶胶-凝胶技术, 以四甲氧基硅烷和二甲基二甲氧基硅烷为共前驱体包埋聚苯乙烯磺酸钠和氧化截短后的多壁碳纳米管, 形成一种新的复合膜材料, 通过离子交换成功的将联吡啶钌固定在玻碳电极表面。苯乙烯磺酸钠作为碳纳米管的分散剂并提高了复合膜的导电性。碳纳米管的加入能大大改善有机改性溶胶-凝胶膜的性能——碳纳米管提高了电子在膜中的传递速率, 增加了复合膜的耐热能力、强度等, 在吸附联吡啶钌方面也起了很大作用。碳纳米管/有机改性溶胶-凝胶复合膜修饰玻碳电极用于 ECL 测定甲基安非它明时, 具有很高的灵敏度, 检测限达 $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (S/N=3)。该修饰电极具有很好的稳定性, 可连续使用达一个月。

第三章，利用碳纳米管外壁和玻碳电极表面强的疏水作用，将经过1:3的浓硝酸/硫酸混合酸氧化处理的功能化多壁碳纳米管固定在玻碳电极表面。在偶联试剂N-羟基琥珀酰亚胺和1-乙基-3-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐的作用下，功能化多壁碳纳米管与二(2,2'-联吡啶)(5-氨基-1,10-邻菲咯啉)合钌(II)键合生成酰胺键，使用能谱分析和傅立叶变换红外光谱对缩合反应后的产物进行了表征，结果证实了功能化多壁碳纳米管与二(2,2'-联吡啶)(5-氨基-1,10-邻菲咯啉)合钌(II)确实通过酰胺键连接了起来。由于玻碳电极表面碳纳米管开放的结构，增加了有效电极面积和优异的导电性能，使修饰电极有良好的循环伏安特性，并对三丙胺有灵敏的电致化学发光响应，检测限为 $8.8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (S/N=3)。

关键词：固相电致化学发光 联吡啶钌 二(2,2'-联吡啶)(5-氨基-1,10-邻菲咯啉)合钌(II) 碳纳米管 修饰电极

Abstract

Electrochemiluminescence (ECL) is a new kind of detection approach, which has been widely used in biological, pharomic, chemical and environmental applications due to its continuance, sensitivity, reproducibility and relative easiness to be automatically controlled. In ECL research, ruthenium complexes have been widely applied well. Solid-state ECL, which immobilizes ruthenium(II) complexes onto a modified electrodes, became attractive in ECL studies and applications. Since the discovery of carbon nanotubes (CNTs), much attention has been paid to them. The one-dimensional tubular structure of CNTs has greatly stimulated studies of this novel material in the field of physics, chemistry and material science. Depending on their atomic structure, CNTs behave electronic properties suggest that CNTs have the ability to promote electron-transfer reactions. In a recent review, attention has been paid that the CNTs composite material has electronic, adsorption, mechanical and thermal properties. In this thesis, two kinds of CNTs and the CNTs composite material modified electrodes have been fabricated to immobilize ECL active species of ruthenium(II) complexes. Then, their applications in solid-state ECL have been studied in details, and sensitive methods based on the study results for the determination of some samples have been made.

This thesis includes three chapters, and the main research work is summarized as follows:

In chapter I, the principle of ruthenium(II) complexes being used as ECL reagent and the development of approaches of solid-state ECL on tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}]$ modified electrodes were reviewed. Furthermore, the structure of CNTs and their modification as well as their applications were described in detail.

In chapter II, tetramethoxysilane and dimethyldimethoxysilane were selected as co-precursors to form an organically modified silicate film for the immobilization of multiwall carbon nanotubes wrapped by poly(p-styrenesulfonate) (PSS), then $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$

was successfully immobilized on glassy carbon electrode via ion-exchange. PSS was employed to increase the conductivity of the composite material film and disperse the cut MWNTs, which were cut and shortened in a mixture of concentrated sulfuric and nitric acids, in the film. It was found that MWNTs could adsorb $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and acted as conducting pathways to connect $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ sites to the electrode. MWNTs also played a key role as materials for the mechanical and thermal properties. The ECL detection limit ($S/N=3$) for methamphetamine by the modified electrode was $1.5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, which indicated a suitable sensitivity for practical applications. In addition, the ECL sensor presented excellent characteristics in terms of stability, reproducibility and application life.

In chapter III, immobilization of bis(2,2'-bipyridine)-5-amino-1,10-phenanthroline ruthenium(II) (RuII) was carried out by functionalizing the multiwall carbon nanotubes (f-MWNTs). Treatment with nitric acid and sulfuric acid mixture (1:3) leads to the functionalization of nanotubes as observed from Fourier transform infrared absorption spectroscopy (FTIR) measurements and transmission electron microscope (TEM). The strong hydrophobic interaction between f-MWNTs and the surface of glassy carbon electrode could make f-MWNTs immobilize on the electrode firmly. RuII was coupled with the solution of N-hydroxysuccinimide and 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride and then immobilized on nanotubes. The reaction of complex containing RuII can form a covalent bond with f-MWNTs as observed from FTIR and energy-dispersed spectroscopy (EDS) measurements. Because the f-MWNTs on the electrode surface had open structures, large surface area and excellent conductivity, the modified electrode exhibited good electrochemistry activity and sensitivity with ECL detection limits of $8.8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ tripropylamine.

Keywords: Solid-state electrochemiluminescence; tris(2,2'-bipyridine)ruthenium(II); bis(2,2'-bipyridine)-5-amino-1,10-phenanthroline ruthenium(II); carbon nanotubes; modified electrode

第一章 前言

电致化学发光 (Electrochemiluminescence or ECL) 主要是通过电化学手段, 利用待测体系中的某些化合物在电化学反应中生成不稳定的电子激发中间态, 当激发态的该物质跃迁回基态时产生光辐射, 利用这种电化学反应产生的光辐射强度可以进行物质含量的分析。由于ECL是利用电解技术在电极表面产生某些氧化还原物质而导致的化学发光, 所以该方法较一般的化学发光更具有装置简单、重现性好、可进行原位 (in situ) 发光等特点, 特别是对使用不稳定氧化物及产生短寿命激发态的化学发光反应, 更具有灵敏度高的优点, 是目前倍受国内外化学发光研究者关注的研究课题之一。

根据ECL的反应原理, 反应进行的空间区域是在电极表面固-液两相所组成的反应层中, 固、液两相的性质都会影响电致化学发光反应的进行。因此基于化学修饰电极技术, 可有效地实现对电致化学发光反应的调控和修饰, 从而改善ECL方法的分析特性。1975年Miller[1]和Murray[2]分别报道了通过人为设计在电极表面进行化学修饰的研究, 标志着化学修饰电极的正式问世, 从而开创了从化学状态上人为控制电极表面结构的领域。通过对电极表面的分子剪裁, 可按研究者的意图给电极预定的功能, 以便在其上有选择性地地进行所期望的反应, 在分子水平上实现电极功能的设计[3]。同时把测定方法的灵敏性和修饰剂化学反应的选择性相结合, 成为分离、富集和选择性三者合而为一的理想体系, 使该领域显示出广阔的发展前景, 因此可以说化学修饰电极已经或者正在为化学和其它相关学科开拓一个创新和充满希望的研究领域。

近年来, ECL的研究和应用日益受到人们的关注, 联吡啶钌 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) 及其衍生物在电极表面的固定化研究成为ECL研究的重要方向。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 具有水溶性好, 试剂稳定, 氧化还原可逆, 发光效率高, 可电化学再生及激发态寿命长等优点, 而广泛应用于ECL的研究[4]。但在进行流动体系的液相ECL检测应用中, 昂贵的联吡啶钌作为反应试剂被大量消耗, 导致较高的分析成本和对环境的污染。利用联吡啶钌在ECL反应中可循环再生的性质, 进行 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 固定在电极上的固相电致化学发光以节省试剂, 简化流路, 并实现ECL仪器的小型化。近年来大量文献报道了采用电极修饰方法

将联吡啶钉固定在电极表面，发展可应用于生物领域的传感器和在高效液相色谱和高效毛细管电泳等分离技术作为检测方法的研究[5-7]。

1.1 联吡啶钉电致化学发光产生机理

1966年Lytle等人[8]发现在强酸强碱的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 溶液中加入芳香胺，观测到桔红色的发光。Bard在 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的ECL反应机理方面做了大量工作[9-12]。

1.1.1 双电位电致化学发光

一般认为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的ECL是由于激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 产生所致，其发光波长为610 nm[12]。在溶液中 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 是稳定的形态，通过对同一电极施加双阶跃正负脉冲，或是在距离很接近的两个电极上分别施加不同的电位， $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 由于电化学反应产生氧化形态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 和还原产物 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ （如图1.1）。

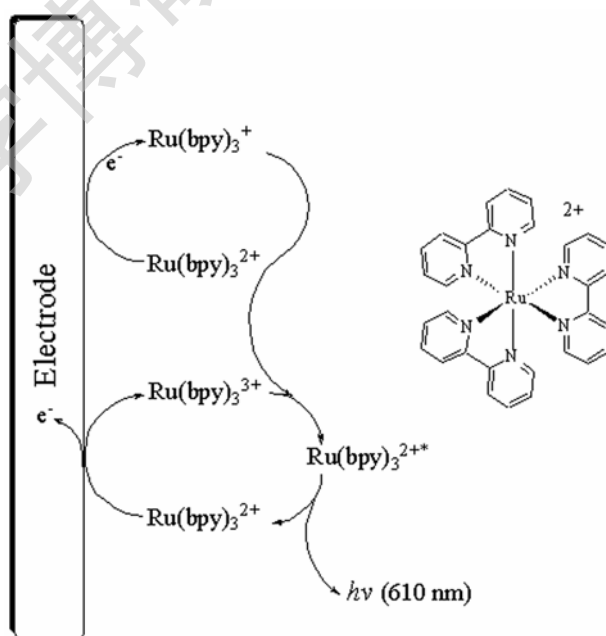
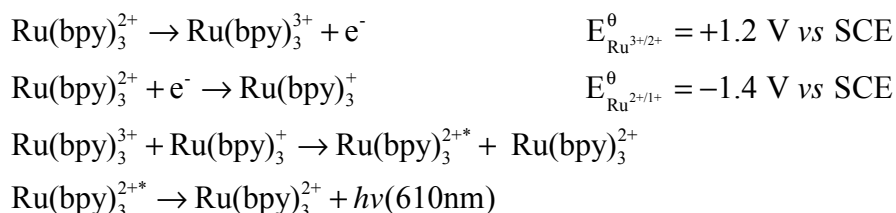


图1.1 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的结构及 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 体系 ECL机理

Fig. 1.1 Structure of $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ and proposed mechanism for $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ ECL system

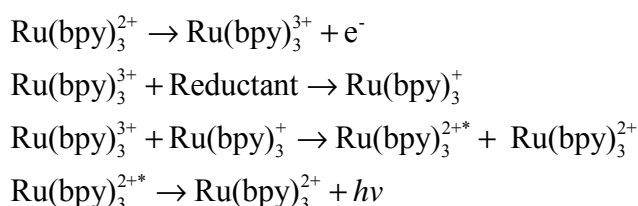
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 与 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^+$ 之间产生电子转移形成激发态的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ ，发光机理如下[8,9]:



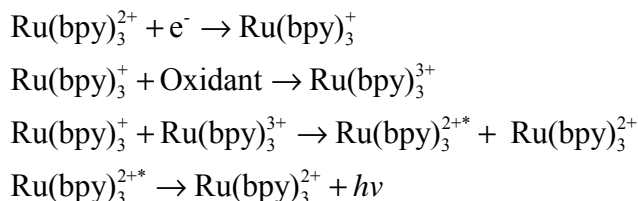
ECL反应产生的激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 与光致发光（Photoluminescence or PL）产生的激发态类似。在光致发光中金属配体电子转移（MLCT）[13,14]，电子从Ru的 $d\pi$ 轨道被激发到配体的 π^* 轨道然后经过系间窜跃至 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的第一激发三重态，不稳定的激发态分子 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 的回到基态过程以光辐射形式释放能量[13,15]。而在ECL中完成较高能量的电子转移到吡啶配体的 π^* 轨道上也能产生MLCT跃迁激发态，随即 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 衰变为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 并产生如同光致发光的光谱[9]。

1.1.2 氧化还原型电致化学发光

当体系中含有合适的还原性物质时，只要对电极施加单向正电压就可得到 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的ECL： $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 首先在电极上被氧化为 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ ， $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 与强还原剂反应生成激发态 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$ 而产生光辐射。氢氧离子[8]、肼[16]、 N_2H_4 [16]、 NaBH_4 [16]、草酸[10]、脂肪胺[17]、脂环胺[18]、氨基酸[19]、NADH[20] 均能还原 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 产生发光。其ECL反应机理为：



另一种 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ECL产生途径是还原—氧化方式：



典型的该类氧化剂是 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [11]，但该反应体系在分析科学中的应用非常有限。

对于不同的分析物，其具体的 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 的ECL反应机理略有不同，有许多研究工作者致力于这方面的研究[10,12,17]。

1.2 联吡啶修饰电极电致化学发光

1980年Rubinstein和Bard[21]首次报道了Nafion膜包埋 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 修饰电极电致化学发光。经过30年的研究与发展，目前文献上报道对联吡啶修饰电极的固定联吡啶方法主要有四种类型，即Langmuir-Blodgett技术，自组装技术，聚合物膜技术和溶胶-凝胶技术，以下简要介绍各种固定方法及其应用。

1.2.1 Langmuir-Blodgett技术

Langmuir-Blodgett (LB) 膜法[22]是将具有脂肪疏水端和亲水基团的双亲分子溶于挥发性的溶剂中，铺展在平静的气-液界面上，待溶剂挥发后沿水面横向施加一定的表面压，这样溶质分子便形成紧密排列的有序单分子膜。用膜天平将不溶物分子膜转移到电极表面，组建成单分子或多分子膜，得到LB膜吸附型修饰电极。采用LB膜的方法固定联吡啶发光基团，必须事先在联吡啶分子上接上较长碳链的疏水基。接枝后的联吡啶最大发射波长有红移现象，同时基底电极材料对发光强度有很大影响。

Bard等人[23,24]首先报道了用LB技术固定在固体电极表面单分子层联吡啶衍生物的电致化学发光。他们利用LB技术将联吡啶的表面活性剂类衍生物

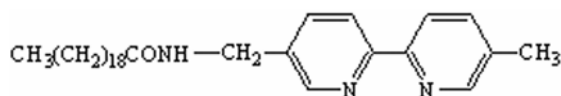


图 1.2 bpy-C₁₉ 的结构图

Fig. 1.2 The Structure of bpy-C₁₉

$\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{bpy}-\text{C}_{19})^{2+}$ 固定在氧化铟锡 (ITO)、铂和金电极表面上，将用单分子层修饰过的电极置于装有草酸的电化学池中并施加一正电压即可产生ECL。基于在电极表面的LB技术，Sawaguchi等人[25]成功的将 $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{ndbpy})^{2+}$ [ndbpy=4,4'-dinonadecyl-2,2'-bipyridine] 固定在 SnO_2 电极表面上，此修饰电极用于草酸的测定，线性范围在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 之间。这也是为数不多的将LB技术成功运用于固相电致化学发光

的传感器研究。

LB膜修饰电极一般只有一个或几个单分子层，电子或物质的传输容易，加上修饰分子的紧密排列，能产生很好的电催化作用[3]，提供了一种以很少的试剂得到高灵敏度ECL的方法。由于LB膜仅在电极表面物理吸附，利用这种方法所获得的电致化学发光传感器的稳定性不理想，吸附层容易被有机溶剂破坏，从而限制了LB技术在固相电致化学发光中的应用。

1.2.2 自组装技术

分子自组装膜技术[26,27]是通过分子与基底之间的分子识别，从而使分子自发吸附在固液或固汽界面，形成与基底化学键连接的、热力学稳定的、规整排列的二维有序单层膜技术。分子自组装膜的制备方法简单，只需将基片材料在自组装分子的稀溶液中，常温常压下静置几分钟至几天，成膜分子就会在基底表面吸附并定向排列成致密有序的单分子层。且由于自组装膜技术结合了LB膜的分子有序性和化学吸附的稳定性，以及其本身的一些特性（如针孔现象、离子门作用等），使其成为传感膜有一些独特的优势。

Bard等人[28]首先报道了用自组装技术固定在固体电极表面单分子联吡啶衍生物层的ECL。他们用C₁₃硫醇基团修饰联吡啶分子中的一个吡啶环以得到两性分子Ru(bpy)₂(bpý)²⁺ [bpý=4-methyl-4'-(dodecyl-

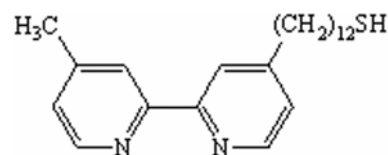


图 1.3 bpý的结构图

Fig. 1.3 The Structure of bpý

1-thiol)-2,2'-bipyridine]，然后通过自组装技术将其固定在ITO和金电极表面上，将这些用Ru(bpy)₂(bpý)²⁺单分子层修饰过的电极置于含有草酸的电化学池中并施加一正电压即产生了ECL。2004年，董绍俊等人[29]首次报道了由带正电的Ru(bpy)₃²⁺和带负电的SiO₂纳米球聚合物(RuDS)组成的自组装膜修饰ITO电极。随后他们又改进了制备RuDS的技术，并利用壳聚糖与RuDS能形成稳定的氢键[30]，碳纳米管与RuDS强烈的疏水作用力[31]，将Ru(bpy)₃²⁺固定在自组装复合膜修饰的ITO电极上，此类电极测定三丙胺(TPA)时有灵敏度高和稳定性好等优点，对TPA的检测限达到 $2.8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ 。汪尔康等人[32]利用Stöber法制备了60 nm大小的RuDS纳米颗粒，并将其自组装在聚二甲基

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库