

光电化学传感器的研究进展

王光丽, 徐静娟, 陈洪渊*

生命分析化学教育部重点实验室, 南京大学化学化工学院, 南京 210093

* 通讯作者, E-mail: hychen@nju.edu.cn

收稿日期: 2009-08-11; 接受日期: 2009-09-03

摘要 光电化学传感器是基于物质的光电转换特性确定待测物浓度的一类检测装置. 光电化学检测方法灵敏度高、设备简单、易于微型化, 已经成为一种极具应用潜力的分析方法. 本文主要介绍光电化学传感器的基本原理、特点、分类, 并对有代表性的研究和发展前景做了总结和评述.

关键词
光电化学
传感器
综述

1 引言

光电化学过程是指分子、离子或半导体材料等因吸收光子而使电子受激发产生的电荷传递, 从而实现光能向电能的转化过程. 具有光电化学活性的物质受光激发后发生电荷分离或电荷传递过程, 从而形成光电压或者光电流. 具有光电转换性质的材料主要分为 4 类. (1) 无机光电材料: 这类材料主要指无机化合物构成的半导体光电材料, 如 Si、TiO₂、CdS、CuInSe₂ 等^[1]. (2) 有机光电材料: 常用的有机类光电材料主要是有机小分子光电材料和高分子聚合物材料. 小分子材料如卟啉类、酞菁类、偶氮类、叶绿素、噬菌调素等^[2-4]; 高分子聚合物材料主要有聚对苯撑乙烯 (PPV) 衍生物、聚噻吩 (PT) 衍生物等^[5]. (3) 复合材料: 复合材料主要是由有机光电材料或者配合物光电材料与无机光电材料复合形成, 也可以是两种禁带宽度不同的无机半导体材料复合形成的材料. 复合材料比单一材料具有更高的光电转换效率. 常见的复合材料体系有 CdS-TiO₂、ZnS-TiO₂^[1]、联吡啶钌类配合物-TiO₂^[6-9]等. 基于 TiO₂ 的复合材料是目前研究最多的一种, 也有用 ZnO^[10-12]、SnO₂^[13]、Nb₂O₅^[14]、Al₂O₃^[15] 等其它宽禁带的半导体氧化物进行复合的. 后来, 利用金纳米粒子或者碳纳米结构的导电性, 人

们发展了基于金纳米粒子或者碳纳米结构-半导体复合物以提高半导体光生电子的捕获和传输能力. 富勒烯/CdSe^[16,17]、碳纳米管/CdS^[18-21]、碳纳米管/CdSe^[22,23]、卟啉/富勒烯/金纳米粒子^[24]、CdS/金纳米粒子^[25]等体系具有较高的光电转换效率. 另外, 某些生物大分子如细胞、DNA 等也具有光电化学活性, 可以通过它们自身的光电流变化研究生物分子及其它物质与它们的相互作用.

待测物与光电化学活性物质之间的物理、化学相互作用产生的光电流或光电压的变化与待测物的浓度间的关系, 是传感器定量的基础.

以光电化学原理建立起来的这种分析方法, 其检测过程和电致化学发光正好相反, 用光信号作为激发源, 检测的是电化学信号. 和电化学发光的检测过程类似, 都是采用不同形式的激发和检测信号, 背景信号较低, 因此, 光电化学可能达到与电致化学发光相当的高灵敏度. 由于采用电化学检测, 同光学检测相比, 其设备价廉. 根据测量参数的不同, 光电化学传感器可分为电位型和电流型两种.

2 光寻址电位型传感器

电位型光电化学传感器主要指光寻址电位传感器 (light addressable potentiometric sensor, LAPS), 它

是由美国加州分子器件公司 Hafeman 等于上世纪 80 年代末发明的基于表面光伏技术 (SPV) 的半导体敏感器件^[26]. LAPS 的工作原理与离子敏场效应管 (ISFET) 相似, 也是基于场效应器件的绝缘层与待测电解质溶液之间界面电位变化而进行测定的. LAPS 有两种基本的结构类型: 电解质/绝缘层/硅 (electrolyte/insulation/silicon, EIS) 和金属/绝缘层/硅 (metal/insulation/silicon, MIS). EIS 结构和 MIS 结构的不同之处在于敏感层; EIS 结构是离子敏的, 一般用于液体的测量; 而 MIS 结构是气敏的, 一般用于气体的测量. LAPS 的测量原理如图 1 所示^[27]. 经过频率调制的光源 (常用的是红外发光二极管或者 He-Ne 激光器) 从背面 (或正面) 入射于电解液-绝缘层-半导体的结构芯片, 由于半导体的本征吸收而在其表面产生电子空穴对而形成光电流, 光电流会随外加偏压的变化而变化, 产生 LAPS 响应曲线 (即光电流-偏置电压曲线). 当敏感膜表面吸附一层离子后会形成膜电位, 从而导致绝缘体和半导体两端的电压产生一定的偏移. 光电流-偏置电压曲线也因此产生相应的偏移. LAPS 曲线的偏移量与溶液中待测离子的浓度是相关的, 因此通过测量 LAPS 曲线的偏移量可以测定待测离子的浓度. LAPS 传感器的最大特点是可以实现多参数、多点测量. 如果电解质中有多种待测参量, 可以在传感器的绝缘层上修饰特定功能物质. 当平行光束照射在某一传感区时, 系统中检测电路就会检测到溶液中待检测成分所对应的光电压, 从而确定其相应的浓度. 如果使光束依次对不同的传感区进行照射, 就会依次得到不同成分的浓度信息. 这种方法同样也适用于同一溶液成分在不同区域的浓度分布.

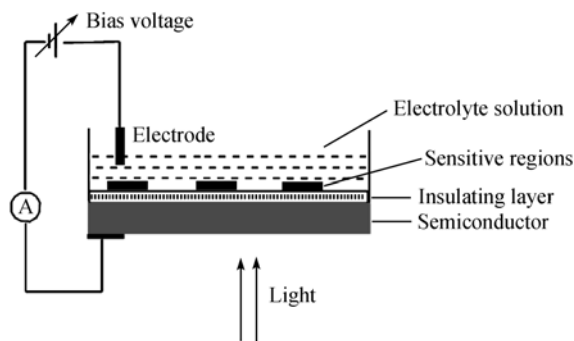


图 1 LAPS 原理示意图

LAPS 已被广泛用于离子的检测. Schöning 等采用脉冲激光沉积技术在 LAPS 表面上制备了一种对 Pb^{2+} 敏感的硫系玻璃薄膜^[28], 可以检测溶液中的 Pb^{2+} , 并通过专用程序仿真和 RBS 法验证了该“化学计量”特性, 证明了靶材和薄膜组分含量的一致性, 此后, 又相继研制出多种重金属薄膜传感器^[29]. Men 等通过脉冲激光沉积技术在 LAPS 表面上制备了对 Fe, Cr 和 Hg 敏感的传感器, 并和溶出伏安法相结合研制成一种能够检测多种重金属的电子舌, 成功应用于海水中重金属的检测^[30]. Seki 等用离子载体修饰电极制备了对 K^+ , Ca^{2+} 以及 Mg^{2+} 敏感的 LAPS 传感器, 发现该传感器具有同离子选择电极类似的响应^[31]. Ermolenko 等将丙烯酸酯树脂修饰在 LAPS 上制备了对 K^+ , Li^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 敏感的聚合膜, 膜厚在 30~40 μm 之间, 并应用于化学和生物化学分析^[32]. 事实上, 金属离子选择电极都可以尝试和 LAPS 相结合来制备薄膜传感器^[33]. 此外, LAPS 在阴离子如 NO_3^- ^[34] 和 CN^- ^[35] 等方面的检测也有报道.

LAPS 在 pH 测定方面的应用已经十分成熟普遍, 利用 LAPS 可以监测溶液 pH 变化的特点, 也可以实现对其它物质的间接测定. 细胞内生理状态的改变会引起细胞外代谢物 (如离子、生物大分子等) 的相应变化, 细胞外 pH 值是衡量细胞状态变化的最基本的指标. 人们利用 LAPS 来测量细胞外的 pH, 以此综合表征细胞的新陈代谢^[36]. 最近, Yu 等将锁相放大器用于 LAPS, 使其不仅能检测细胞的酸化作用还能同时测定细胞外电压^[37]. Jia 等发现细胞与固定在 Si_3N_4 表面的抗菌素结合后, 能引起 LAPS 传感器的灵敏响应, 据此, 建立了无标记的 LAPS 细胞定量测定方法^[38]. 另外, 许多酶在催化底物的过程中会引起溶液 pH 的变化, 因此, 通过测定溶液 pH 的变化也可以达到对酶的底物进行监测的目的. Fedosseva 等利用胆碱酯酶作为敏感物质固定到 $n\text{-Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 电极表面, 对底物丁酰硫代碘化胆碱、碘化乙酰胆碱以及氯化乙酰胆碱进行了测定, 检测限分别为 9.0×10^{-7} , 2.7×10^{-6} 和 $4.1 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ ^[39]. Seki 等通过在 $n\text{-Si/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 电极表面固定葡萄糖氧化酶、尿素酶和青霉素酶实现了葡萄糖、尿素以及青霉素的测定^[40]. Poghossian 等通过 $n\text{-Si/SiO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 固定青霉素酶, 用 3 种方法 (场效应晶体管、电容性电解质-绝缘体-半导

体传感器以及 LAPS) 对青霉素进行了测定, 并对这 3 种方法测定青霉素的结果进行了比较^[41], 发现 LAPS 对青霉素测定的检测限 (50 μM) 要略逊于场效应晶体管 and 电容性电解质-绝缘体-半导体传感器 (5~10 μM). LAPS 传感器的主要优点在于它的制作比较简单和价廉. 最近, 碳纳米管也被用于 LAPS 传感器中. 通过层层组装的方法将碳纳米管组装到 p-Si-SiO₂-Ta₂O₅ 电极表面, 碳纳米管所形成的多孔结构大大提高了电极的面积, 使得电极对 H⁺ 的响应大大提高^[42].

LAPS 用作气体传感器一般都是采用 MIS 结构, 测量装置与 EIS 结构相似, 只是 LAPS 的制备方法略有不同. Lundström 等人研究组报道了很多关于气体测定的研究^[43,44]. 他们所采用的 MIS 结构的最上层金属层由 Pd、Pt、Ir 这 3 种金属组成, 在这些金属的上面蒸发一条 100 nm 厚的接触金属 Pd 作为测量电极. 当被测气体分子与金属接触改变了金属的功函数, 金属功函数的变化导致了表面电势分布的改变, 所以, 测量表面电势就可以得到气体的种类、分布和浓度信息. Yamada 等在 LAPS 上制备了一层有序的类型立方体的介孔硅膜, 它对 NO 气体敏感, 其响应幅值比无此膜时高约近 5 倍, 在室温下, 该传感器也能够重复响应 NO 气体^[45].

3 电流型光电化学传感器

电流型光电化学传感器工作的基本原理是利用被测物质与激发态的光电材料之间发生了电子传递而引起光电材料的光电流变化进行测定. 另外, 也可以根据待测物质本身的光电流对其进行定量分析.

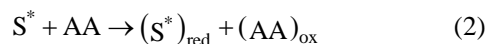
3.1 基于被测物本身的电流型光电化学传感器

一般认为, 细胞的光电行为主要存在于植物细胞和光合细菌中. 慈云祥等发现哺乳动物的细胞具有光电行为^[46,47], 在白光 (200~800 nm) 的照射下, 哺乳动物的细胞能产生光电流. 研究发现不同种类的细胞光电流大小不同, 肿瘤细胞的光电流大于普通细胞, 并且光电流的大小与细胞的活性有关. 他们提出了细胞光电流产生的光激励酶促反应加速模型: 照射到细胞表面的光一部分被细胞膜吸收激活细胞膜上贮存的电荷, 受激电子通过细胞膜上的跨膜蛋白进入细胞质内超大界面上所附着的酶反应体系;

另一部分光穿过细胞膜直接进入细胞质内超大界面上所附着的酶反应体系, 光激子的涌入打破了酶反应体系的平衡, 使酶反应体系的费米能级增加, 导致酶促反应速度加快, 底物的电子被辅酶体系所捕获, 经电子传递蛋白传递到电极上. 他们还发现一些药物如阿霉素、寡霉素和秋水仙素以及 NO 等能够对细胞的活性或者细胞内的电子传递产生影响物质与细胞作用后, 能够降低细胞的活性或者阻断细胞内的电子传递, 从而使得细胞的光电流降低^[48,49]. 因此, 可以通过观察细胞的光电流实现细胞凋亡的实时检测. 研究还发现细胞核的核仁^[50,51]以及超螺旋 DNA^[52]也具有光电行为. Li 等发现单链 DNA 与杂交之后的双链 DNA 的光电流的大小是不同的^[53], 表明光电化学方法可用于 DNA 杂交的测定.

3.2 基于有机材料的光电化学传感器

有机染料如亚甲基蓝和甲苯胺蓝受到光激发后能够产生激发态, 抗坏血酸能够将激发态的染料还原, 产生无色亚甲基蓝或者无色甲苯胺蓝. 无色亚甲基蓝或者无色甲苯胺蓝转移电子到电极上, 从而产生光电流. 人们利用这一光电转换原理, 用亚甲基蓝^[54,55]或甲苯胺蓝^[56]修饰电极测定了抗坏血酸. 整个光电化学反应过程可以用下面的方程式表示:



S 代表亚甲基蓝或甲苯胺蓝, AA 代表抗坏血酸, S^{*} 代表激发态亚甲基蓝或甲苯胺蓝.

Dilgin 等还利用聚甲苯胺蓝修饰电极测定了 NADH, 发现用光电化学法测定 NADH 的检测限要比用电化学方法低一个数量级^[57].

有机材料也成功应用于核苷的检测, 其原理是基于核苷能对卟啉衍生物修饰电极产生光电流的抑制效应^[58]. Ikeda 等认为核苷引起卟啉光电流降低的原因主要有 3 个: (1) 核苷与卟啉作用后引起卟啉吸光度的降低; (2) 核苷与卟啉衍生所形成的配合物阻碍了卟啉激发态和电子供体之间的反应; (3) 核苷上的磷酸根离子阻碍了卟啉向 ITO 电极的电子传递. 利

用核苷对卟啉光电流的降低实现核苷的光电化学测定, 可以拓展到对 DNA 相互作用的研究.

钌联吡啶配合物具有较强的可见光吸收、良好的光电化学性质和稳定的激发态, 因此它在太阳能电池研究中是用得最多的一类材料. Haddour 等^[59]将钌(II)-联吡啶配合物的配体衍生上吡咯和生物素后, 通过吡咯的电聚合将钌(II)-联吡啶配合物固定到电极表面, 此配合物的光激发态能和溶液中的 CoCl_3 反应, 使配合物激发态中的钌(II)转化为钌(III)-联吡啶配合物, 该钌(III)-联吡啶配合物在电极上接收电子, 产生阴极光电流 (图 2). 修饰有钌(II)-联吡啶配合物的电极与亲核素反应后, 将标记有生物素的霍乱毒素固定到电极表面, 然后与霍乱毒素进行免疫反应. 电极表面的蛋白质阻碍了配合物的激发态和 CoCl_3 之间的反应, 光电流降低. 利用光电流的降低实现了霍乱毒素抗体的无标记光电化学免疫测定, 检测限为 $0.5 \mu\text{g/mL}$.

3.3 基于无机半导体材料的光电化学传感器

无机半导体材料受到能量大于其禁带宽度的光照射时, 电子从价带跃迁到导带, 此时, 导带上产生电子, 价带上产生空穴. 所产生的这个电子-空穴对, 一种可能是再复合, 另一种可能是导带上的电子转移到外电路或者溶液中的电子受体上, 从而产生光电流. 如果导带上的电子转移到电极上, 而同时溶液中的电子供体又转移电子到价带的空穴上, 则产生阳极光电流 (图 3(a)); 相反, 如果导带上的电子转移到溶液中的电子受体上, 同时电极上的电子转移到价带的空穴上, 则产生阴极光电流 (图 3(b)). 如果被分析物能作为半导体的电子供体/电子受体或第三种物质能与溶液中的电子供体/受体发生反应, 则均会

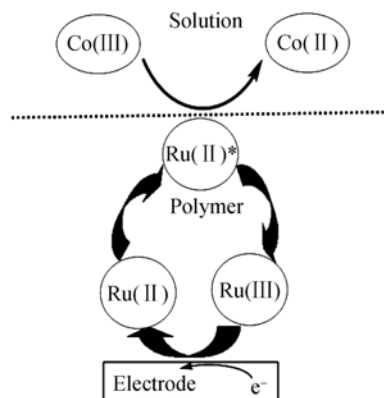


图 2 钌(II)-联吡啶配合物在 CoCl_3 存在下的阴极光电流产生机理^[59]

引起半导体阳极/阴极光电流的改变. 基于无机半导体材料的光电化学传感器就是利用这种变化对被分析物直接测定或对第三种物质进行间接测定的.

1988 年, Fox 等发现本体 TiO_2 的光生空穴与若干有机物分别进行反应后, TiO_2 的光电流在不同程度上得到了增大^[60], 并指出利用这种光电流变化可对有机物质进行测定, 开创了半导体在光电化学传感器中应用的研究. 后来 Brown 等利用有机物质与本体 TiO_2 的光生空穴反应, 对一系列有机物进行了测定. 研究发现对于氧化还原电位低于 TiO_2 的价带电位的有机物如胺类、对苯二酚、芳香醇、醛、呋喃类物质均有响应, 一些不能和 TiO_2 的光生空穴发生反应的物质如糖类、脂肪酮、脂肪酯等则几乎没有响应^[61].

由于纳米材料的量子尺寸效应^[62], 它与本体材料相比, 其禁带宽度增加, 导带的能级变得更正, 价带能级变得更负. 因而光生空穴具有更强的氧化能力, 而光生电子具有更强的还原能力. 半导体纳米材料由于其粒子尺寸小于载流子的自由程, 可以降低

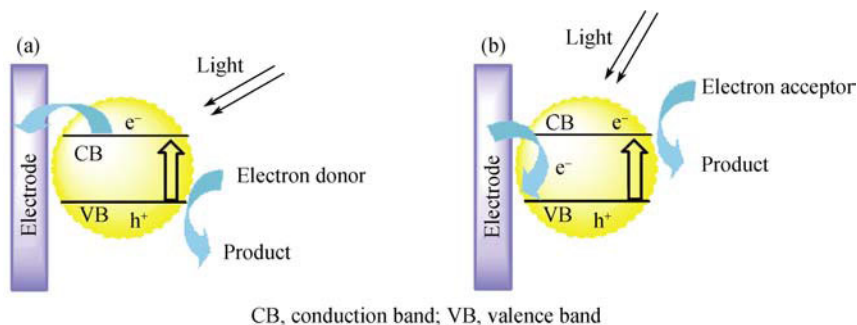
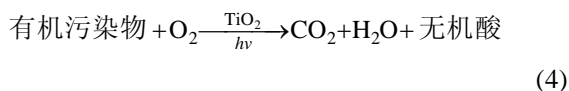


图 3 无机半导体材料的光电流产生示意图

(a) 阳极光电流; (b) 阴极光电流

光生载流子的复合几率, 具有比本体材料更优异的光电转换效率. 纳米半导体的另一个显著特性就是表面效应, 粒子表面原子所占的比例增大. 例如, 一个 5 nm CdS 粒子约有 15% 的原子位于粒子表面. 当表面原子数增加到一定程度, 粒子性能更多地由表面原子而不是由晶格上的原子决定, 表面原子数的增多, 原子配位不满 (悬空键) 以及高的表面能, 导致纳米微粒表面存在许多缺陷, 使这些表面具有很高的活性^[63]. 因此, 纳米材料的出现大大丰富了光电化学传感器研究的内涵和应用范围.

光照后 TiO_2 纳米晶可以产生氧化性很强的空穴 (h^+), 它能够氧化水分子, 产生羟基自由基. 羟基自由基可将有机物降解为小分子化合物, TiO_2 与有机物在光照下发生的反应过程如方程式 (4) 所示. TiO_2 与有机物发生反应的电荷转移过程可以通过光电流的形式表现出来, 利用产生的光电流与溶液中有机的浓度间的依赖关系实现对 化学耗氧量定量测定 的目的^[64-66]. 结果表明, 光电化学方法与 COD 的标准测定方法相比有很好的相关性. 将光催化剂 TiO_2 辅助紫外光消解与流动分析技术联用测定化学耗氧量能大大加快分析速度^[67-69]. 与标准的 COD 测定方法 (即 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化法) 相比, 光电化学方法条件温和, 不使用浓 H_2SO_4 和有毒的 HgSO_4 , 具有快速、准确、灵敏且无二次污染等特点, 是一种极有应用前景的新方法.



DNA 的鸟嘌呤碱基可以将电子传递到 TiO_2 纳米材料的光生空穴上, 所以单链 DNA 能够使 TiO_2 的光电流增大, 当单链 DNA 与其互补的 DNA 发生杂交反应后会阻碍鸟嘌呤碱基和光生空穴之间的电子传递, 从而使得光电流下降. 基于此现象, Lu 等制备了无标记型光电化学传感器用于 DNA 杂交的检测^[70]. 将探针 DNA 上修饰金纳米粒子后, 对目标 DNA 测定的检测限和灵敏度大大提高^[71]. 这是因为金纳米粒子能够提高 TiO_2 的光生电子和光生空穴的分离效率, 从而提高了 TiO_2 /单链 DNA 的光电流. 标记有金纳米粒子的 DNA 与目标 DNA 杂交后所引起的光电流的降低程度要明显大于没有标记金纳米粒子的探针 DNA.

TiO_2 纳米材料用作光电化学生物传感器的局限性, 在于其只能在紫外光下才能激发, 而且 TiO_2 纳米材料的光生空穴具有非常强的氧化能力. 无论是紫外光还是光生空穴对生物分子的测定都具有一定的破坏性. 陈等^[72]利用多巴胺可以和纳米 TiO_2 表面未络合的钛原子形成电荷转移配合物这一特点, 制备了多巴胺敏化纳米 TiO_2 多孔电极并成功应用于 NADH 的灵敏光电化学测定 (图 4), 对 NADH 测定的线性范围为 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 检测限达到 $1.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$. 此方法大大减少了紫外光以及 TiO_2 的光生空穴对于生物分子的损害, 提高了测定的准确性, 为 TiO_2 在光电生物传感方面的应用提供了新的途径.

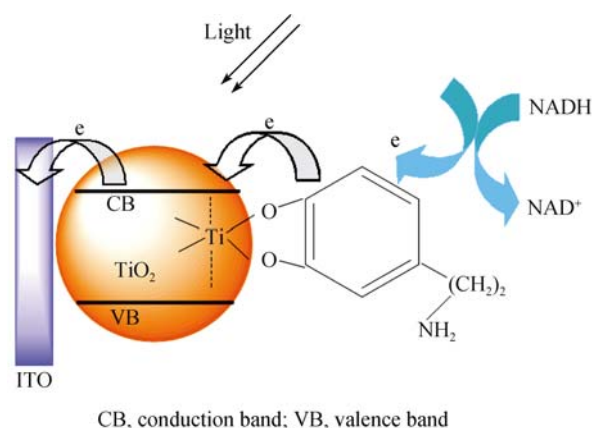


图 4 多巴胺- TiO_2 修饰电极对 NADH 测定的示意图^[72]

目前, CdS 纳米粒子在光电化学生物传感器中亦显示出良好的应用前景. 研究发现 CdS 纳米粒子受光激发后产生的光生空穴或者光生电子可以与若干生物分子如氧化还原蛋白质或者酶发生电荷传递, 利用半导体纳米颗粒与生物分子的作用开创了一种新的光电化学测定体系. Willner 等将 CdS 纳米粒子组装到金电极表面, 再在 CdS 纳米粒子表面修饰 4-巯基吡啶, 进而将 4-巯基吡啶与细胞色素 C 可逆结合, 并且使细胞色素 C 按照有利于发生电子交换的构象有序的排列在电极表面. 当溶液中存在氧化态的细胞色素 C 时, 产生阴极光电流; 而当溶液中存在还原态的细胞色素 C 时, 产生阳极光电流. 加入以氧化态/还原态细胞色素 C 作为电子受体/供体的酶及其底物后, 由于形成了一个催化链, 电极上的阴极/阳极光电流

会大大增强^[73]. Lisda 等^[74]将巯基丙酸或巯基丁二酸修饰的核壳型 CdSe-ZnS 量子点与氧化态的细胞色素 C 组装到电极表面, 实现了对氧化态细胞色素 C 的检测. 由于量子点与还原态的细胞色素 C 之间没有发生电子传递, 因此其对还原态细胞色素 C 的检测不灵敏. 他们后来又发现超氧阴离子自由基能够将细胞色素 C 还原, 在合适的正电位下, 还原态的细胞色素 C 能够被量子点的光生空穴氧化, 从而形成一个反应链. 超氧阴离子自由基的存在能够增大 CdSe-ZnS 量子点与细胞色素 C 体系的阳极光电流, 光电流的增加与溶液中超氧阴离子自由基的浓度在 0.25~1.3 $\mu\text{mol/L}$ 的范围内成线性关系^[75].

Curri 等研究了甲醛脱氢酶与 CdS 纳米粒子组成的混合体系, 发现经过光激发的 CdS 可以与甲醛脱氢酶发生电荷传递作用, 使得酶被激活, 在没有 NAD^+ /NADH 存在的情况下, 甲醛脱氢酶能够催化甲醛氧化为甲酸^[76]. 其后, Vastarella 等将 CdS 纳米簇通过自组装方式固定在与甲醛脱氢酶结合的金电极表面, 对甲醛的检测限达到 1.37 $\mu\text{mol/L}$, 且具有较好的稳定性^[77]. 基于类似的原理, Tang 等将 CdS 纳米粒子以及谷氨酸脱氢酶修饰到碳纳米管表面, 对谷氨酸测定的检测限达到了 50 nM. 碳纳米管的存在有利于 CdS 光照后产生的载流子与电极之间的电荷传输^[78].

Pardo-Yissar 等将 CdS 纳米粒子固定到金电极表面^[79], 然后将乙酰胆碱酯酶 (AChE) 固定到 CdS 纳米

粒子表面. AChE 催化巯基乙酰胆碱的水解反应产生巯基胆碱, 巯基胆碱与 CdS 纳米粒子光照产生的空穴发生反应, 从而抑制了电子-空穴对的复合使得 CdS 的光电流增大. 随着 AChE 浓度的增大, 光电流增大. 这是由于酶的催化过程中产生了更多的电子供体巯基胆碱, 会捕获更多的空穴从而大大减少了电子-空穴对的复合. 如果有酶抑制剂存在, 巯基乙酰胆碱的产生就会受到抑制, 光电流会减小. 通过检测光电流便可得到 AChE 抑制剂的浓度. Yildiz 等利用 CdS 量子点标记酪氨酸酶的催化底物酪氨酸, 通过检测所标记的底物在电极表面的光电流的大小对酪氨酸酶的活性进行了检测^[80].

对于 CdS 纳米材料来说, 如果溶液中没有电子供体来捕获空穴, 那么空穴将与 CdS 自身的 S^{2-} 发生如下反应: $2\text{h}^+ + \text{CdS} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + \text{S}$, 从而引起 CdS 纳米材料的光腐蚀^[81]. 目前, 用作 CdS 的空穴捕获剂的物质包括多硫化物(Na_2S 与 S 的混合物)^[82], Na_2SO_3 ^[83] 和三乙醇胺 (TEA)^[18]. 上述空穴捕获剂一般都是在强碱性环境 (pH 12) 下使用的. 而生物体系的测定往往需要温和的 pH 条件^[79,80]. 寻找能够在温和 pH 条件下能够有效的捕获 CdS 的光生空穴的物质显得特别重要. 我们^[84]研究发现, 抗坏血酸可以在温和的 pH (pH 7) 条件下可以有效捕获 CdS 量子点的光生空穴. 基于这一发现, 我们利用聚电解质 PDDA 与 CdS 的静电作用通过层层组装技术构建了 CdS 量子点多层膜修饰电极, 并成功应用于

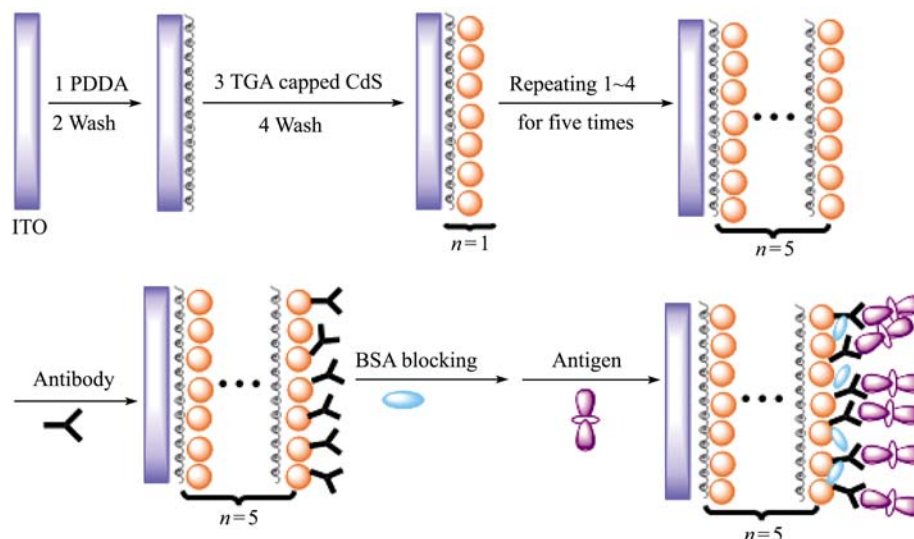


图 5 基于(PDDA/CdS)多层膜修饰电极的光电化学小鼠 IgG 免疫传感器的构建过程^[84]

小鼠 IgG 的非标记免疫分析 (图5)^[84].

其它的半导体材料在光电化学传感器中的应用也有报道. 在富勒烯与吡咯的混合溶液中, 通过电聚合吡咯将富勒烯包埋修饰到电极表面. 富勒烯在有电子供体如抗坏血酸或者 $K_4Fe(CN)_6$ 存在的溶液中的光电流对 O_2 非常敏感. 这是由于激发态的富勒烯与 O_2 之间发生了能量转移, 使激发态的富勒烯重新回到基态, 因而不能向电极表面传递电子产生光电流. 用这种方法能够检测浓度低至 200 ng/L 的溶解氧^[85]. Zen 等^[86]使用丝网印刷镀铜的碳电极 (CuSPE) 制成光催化电流型传感器, 并用于检测溶解氧, 由于形成了 p 型半导体 Cu_2O , 使 CuSPE 对溶解氧具有良好的光电化学行为. 他们^[87]又利用 CuSPE 光催化电流型传感器测定了邻苯二酚.

3.4 基于复合材料的光电化学传感器

半导体材料的光电转换效率的提高有利于增大所制备的光电化学传感器的灵敏度. 对于单一材料来说, 电子-空穴生成后的再复合会降低材料的光电流. 将两种材料复合后, 能够降低电子和空穴的复合几率, 因而将得到更高的光电转换效率. 图 6 以联吡啶钌配合物- TiO_2 复合材料为例, 说明复合材料提高光电转换效率的工作原理. 复合材料的光电转换原理与自然界的光合作用相似, 通过有效的光吸收和电荷分离而把光能转变为电能. 由于 TiO_2 的禁带宽度较大, 可见光无法将其直接激发, 在电极表面吸附的联吡啶钌分子可以拓宽吸收光波长范围, 吸收可见光而产生电子跃迁. 联吡啶钌分子的激发态 (S^*) 能级高于 TiO_2 的导带, 所以电子可以快速注入 TiO_2 层, 并在导带基底上富集. 然后, 通过外电路流向对电极, 形成光电流. 联吡啶钌分子输出电子后成为氧化态 (S^+), 随后它们又被电解质中的电子供体还原而得以再生, 循环往复, 维持着这个光电转换过程. 在联吡啶钌配合物- TiO_2 复合材料中, 由于光生电子形成后迅速转移到 TiO_2 的导带上, 从而减少了电子-空穴的复合概率, 遂使光电流增大.

Dong 等利用 SnO_2 纳米材料修饰电极固定亲合素, 与钌(II)联吡啶配合物标记的生物素化的牛血清白蛋白反应, 利用钌(II)联吡啶配合物的光电流信号对牛血清白蛋白进行了定量测定, 检测限为 1 $\mu g/mL$ ^[88].

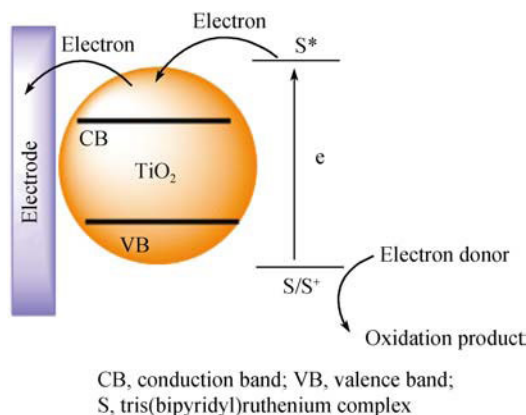


图6 联吡啶钌配合物- TiO_2 复合材料的光电流产生示意图

Tokudome 等将探针 DNA 分子固定在 TiO_2 纳米材料修饰电极表面, 然后与罗丹明标记的目标 DNA 进行杂交, 利用目标 DNA 上标记的罗丹明分子与 TiO_2 所形成的复合材料的光电流信号检测目标 DNA, 检测限为 100 pM^[89].

用 SnO_2 纳米材料修饰 ITO 电极, 然后固定 $Ru(bpy)_2dppz$. 受到光照射的 $Ru(bpy)_2dppz$ 吸收光能而产生其激发态, 此激发态将电子转移到电极上而产生光电流. 用草酸盐作为电子供体可将激发态的配合物还原以重新产生基态, 从而得到持续的光电流. 双链 DNA 的加入使 SnO_2 - $Ru(bpy)_2dppz$ -草酸盐体系产生的光电流降低, 而单链 DNA 以及多肽对此体系却几乎没有影响, 所以, 此方法能够实现双链 DNA 的选择性测定. 用这种方法对双链 DNA 的检测限低达 $1.8 \times 10^{-10} mol/L$ ^[90]. Guo 等发现固定在电极表面的 $Ru(bpy)_2dppz$ 与双链 DNA 及损伤后的 DNA 发生作用在电极上产生不同的光电流. 据此, 实现了 DNA 损伤的快速、原位光电化学测定^[91~93].

将窄禁带的半导体与宽禁带的半导体复合之后也能得到较高的光电转换效率. 最近, 我们^[94]结合 TiO_2/CdS 复合材料修饰电极的高光电转换效率以及壳聚糖良好的生物相容性和渗透性制备了无标记型甲胎蛋白免疫传感器, 该方法在实际样品的测定中具有较好的效果.

4 光电化学传感器的研究趋势及应用前景

光电化学传感器在分析检测和识别生物分子方面展现了独特的优越性和广阔的应用前景. 引起广

大科学工作者的关注,成了当前生命分析化学领域的一个热点研究.但它毕竟还处于起步阶段,进一步发展和开拓面临诸多挑战.

今后对光电化学传感器的研究应从以下几个方面入手:

(1) 发掘新材料.光电化学转换效率及其测定取决于材料的光电化学性质.随着材料科学的不断发展,各种具有新特性的材料不断涌现,将会为光电化学传感提供新的素材.随着材料合成技术的不断提高,人们可以根据分析测定目标的需求来控制合成出具有特定性质的材料.

(2) 新体系的构建和新方法的建立.尽管具有光电化学活性的材料种类很多,但能与分子相互作用构成功能匹配的测定体系并非易事.迄今,真正应用

到光电化学传感方面的材料并不很多,制成高效、灵敏、选择的测定体系仍有限.寻找合适的出发点,结合不同的光敏材料的特性以及被分析物的性质,有望开发出更多的光电化学传感器,扩大光电化学所测定的物质的范围.

(3) 仿生催化界面的基础研究.自然界光合作用的借鉴,纳米技术和生物分子技术引入功能界面的组装与调控,电子测量技术和集成电路的结合以致光、电、磁作用的一体化集成,将是实现基础研究成果和扩大生物分子应用的关键步骤.

随着研究的不断深入,可以预期,纳米光电化学传感器将在分子测定、环境分析、食品安全、新药研制和医学研究等诸多方面发挥重要作用,其应用前景和范围是十分广阔的.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(批准号:20890021)、国家重大科学研究计划(批准号:2007CB936404)资助,特此一并致谢.

参考文献

- 1 牛淑云,彭鲲,寇瑾.纳米光电材料研究简介.辽宁师范大学学报(自然科学版),2003,26(1):63—67
- 2 李甫,徐建梅,张德.有机太阳能电池研究现状与进展.能源与环境,2007,(4):52—54
- 3 余响林,王世敏,许祖勋,黎俊波.光电功能性有机染料及其应用研究进展.染料与染色,2004,4(2):63—80
- 4 Choi H G, Min J, Lee W H, Choi J W. Adsorption behavior and photoelectric response characteristics of bacteriorhodopsin thin films fabricated by self-assembly technique. Colloid Surf B, 2002, 23(4): 327—337
- 5 邹应萍,霍利军,李永舫.共轭聚合物发光和光伏材料研究进展.高分子通报,2008,(8):146—173
- 6 Lahav M, Heleg-Shabtai V, Wasserman J, Katz E, Willner I, Dürr H, Hu Y Z, Bossmann S H. Photoelectrochemistry with integrated photosensitizer-electron acceptor and Au-nanoparticle arrays. J Am Chem Soc, 2000, 122(46): 11480—11487
- 7 Yi X Y, Wu L Z, Tung C H. Long-lived photoinduced charge separation in $\text{Ru}(\text{Bpy})_3^{2+}$ /viologen system at nafion membrane-solution interface. J Phys Chem B, 2000, 104(40): 9468—9474
- 8 Torres G R, Dupart E, Mingotaud C, Ravaine S. Electrochemical and photoelectrochemical properties of new hybrid Langmuir-Blodgett films containing prussian blue and a tris(bipyridine) ruthenium derivative. J Phys Chem B, 2000, 104(40): 9487—9490
- 9 杨宏训,黄妙良,韩鹏,姜奇伟,吴子豹,吴季怀.染料敏化太阳能电池研究进展.材料导报,2006,20(9):120—127
- 10 Redmond G, Fitzmaurice D, Grätzel M. Visible light sensitization by *cis*-bis(thiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium(II) of a transparent nanocrystalline ZnO film prepared by sol-gel techniques. Chem Mater, 1994, 6(5): 686—691
- 11 Rensmo H, Keis K, Lindstrom H, Sodergren S, Solbrand A, Hagfeldt A, Lindquist S E, Wang L N, Muhammed M. High light-to-energy conversion efficiencies for solar cells based on nanostructured ZnO electrodes. J Phys Chem B, 1997, 101(14): 2598—2601
- 12 Katoh R, Furube A, Tamaki Y, Yoshijhara T, Murai M, Hara K, Murata S. Microscopic imaging of the efficiency of electron injection from excited sensitizer dye into nanocrystalline ZnO film. J Photochem Photobio A, 2004, 166(1): 69—74
- 13 Chappel S, Zaban A. Nanoporous SnO_2 electrodes for dye-sensitized solar cells: Improved cell performance by the synthesis of 18 nm SnO_2 colloids. Sol Energy Mat And Sol Cells, 2002, 71(2): 141—152

- 14 Lenzman F, Krueger J, Burnside S, Brooks K, Gratzel M, Gal D, Ruhle S, Cahen D. Surface photovoltage spectroscopy of dye-sensitized solar cells with TiO_2 , Nb_2O_5 , and SrTiO_3 nanocrystalline photoanodes: Indication for electron injection from higher excited dye states. *J Phys Chem B*, 2001, 105(27): 6347—6352
- 15 Palomares E, Clifford J N, Haque S A, Lutz T, Durrant J R. Control of charge recombination dynamics in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(2): 475—482
- 16 Brown P, Kamat P V. Quantum dot solar cells. Electrophoretic deposition of CdSe-C_{60} composite films and capture of photogenerated electrons with $n\text{C}_{60}$ cluster shell. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(28): 8890—8891
- 17 Biebersdorf A, Dietmuller R, Susha A S, Rogach A L, Poznyak S K, Talapin D V, Weller H, Klar T A, Feldmann J. Semiconductor nanocrystals photosensitize C_{60} crystals. *Nano Lett*, 2006, 6(7): 1559—1563
- 18 Sheeney-Haj-Khia L, Basnar B, Willner I. Efficient generation of photocurrents by using CdS /carbon nanotube assemblies on electrodes. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44(1): 78—83
- 19 Banerjee S, Wong S S. *In situ* quantum dot growth on multiwalled carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(34): 10342—10350
- 20 Robel I, Bunker B, Kamat P V. Single-walled carbon nanotube- CdS nanocomposites as light-harvesting assemblies: Photoinduced charge-transfer interactions. *Adv Mater*, 2005, 17(20): 2458—2463
- 21 Lee W, Lee J, Lee S, Yi W, Han S H, Cho B W. Enhanced charge collection and reduced recombination of CdS/TiO_2 quantum-dots sensitized solar cells in the presence of single-walled carbon nanotubes. *Appl Phys Lett*, 2008, 92(15): 153510
- 22 Banerjee S, Wong S S. Formation of CdSe nanocrystals onto oxidized, ozonized single-walled carbon nanotube surfaces. *Chem Commun*, 2004, (16): 1866—1867
- 23 Haremsza J M, Hahn M A, Krauss T D, Chen S, Calcines J. Attachment of single CdSe nanocrystals to individual single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett*, 2002, 2(11): 1253—1258
- 24 Hasobe T, Imahori H, Kamat P V, Ahn T K, Kim S K, Kim D, Fujimoto A, Hirakawa T, Fukuzumi S. Photovoltaic cells using composite nanoclusters of porphyrins and fullerenes with gold nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(4): 1216—1228
- 25 Sheeney-Haj-Idia L, Pogorelova S, Gofer Y, Willner I. Enhanced photoelectrochemistry in CdS/Au nanoparticle bilayers. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(5): 416—424
- 26 Hafeman D G, Parce J W, McConnell H M. Light-addressable potentiometric sensor for biochemical system. *Science*, 1988, 240(4856): 1182—1185
- 27 梁卫国, 韩泾鸿. 光寻址电位传感器的机理研究. *半导体光电*, 2001, 22(3): 184—187
- 28 Schöning M J, Schubert J, Zander W, Legin A, Vlasov Y G, Luth H, Mourzina Y G. Can pulse laser deposition serve as an advanced technique in fabricating chemical sensors? *Sens Actuat B*, 2001, 78(1-3): 273—278
- 29 Ermolenko Y, Yoshinobu T, Mourzina Y, Levichev S, Furuichi K, Vlasov Y, Schöning M J, Iwasaki H. Photocurable membranes for ion-selective light-addressable potentiometric sensor. *Sens Actuat B*, 2002, 85(1-2): 79—85
- 30 Men H, Zou S F, Li Y, Wang Y P, Ye X S, Wang P. A novel electronic tongue combined MLAPS with stripping voltammetry for environment detection. *Sens Actuat B*, 2005, 110(2): 350—357
- 31 Seki A, Motoya K, Watanabe S, Kubo I. Novel sensors for potassium, calcium and magnesium ions based on a silicon transducer as a light-addressable potentiometric sensor. *Anal Chim Acta*, 1999, 382(1-2): 131—136
- 32 Yoshinobu T, Schöning M J, Otto R, Furuichi K, Mourzina Y, Ermolenko Y, Iwasaki H. Portable light-addressable potentiometric sensor (LAPS) for multisensor applications. *Sens Actuat B*, 2003, 95(1-3): 352—356
- 33 Ermolenko Y, Yoshinobu T, Mourzina Y, Iwasaki H, Mourzina Y, Schöning M J, Levichev S, Vlasov Y. Lithium sensor based on the laser scanning semiconductor transducer. *Anal Chim Acta*, 2002, 459(1): 1—9
- 34 Mourzina Y G, Ermolenko Y E, Yoshinobu T, Vlasov Y, Iwasaki H, Schöning M J. Anion-selective light-addressable potentiometric sensors for the determination of nitrate and sulphate ions. *Sens Actuat B*, 2003, 91(1-3): 32—38
- 35 Licht S, Myung N, Sun Y. A light addressable photoelectrochemical cyanide sensor. *Anal Chem*, 1996, 68(6): 954—959
- 36 Parce J W, Owicki J C, Kercso K M. Detection of cell affecting agents with a silicon biosensor. *Science*, 1989, 246(4927): 243—247
- 37 Yu H, Cai H, Zhang W, Xiao L D, Liu Q J, Wang P. A novel design of multifunctional integrated cell-based biosensors for simultaneously detecting cell acidification and extracellular potential. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24: 1462—1468
- 38 Jia Y F, Qin M, Zhang H K, Niu W C, Li X, Wang L K, Li X, Bai Y P, Cao Y J, Feng X Z. Label-free biosensor: A novel phage-modified light addressable potentiometric sensor system for cancer cell monitoring. *Biosens Bioelectron*, 2007, 22: 3261—3266

- 39 Fedosseeva O V, Katsube T, Ishimaru Y, Iida T, Uchida H. Novel type cholinesterase sensor based on SPV measurement technique. *Sens Actuat B*, 2000, 65(1-3): 55—57
- 40 Seki A, Kubo I, Karube I, Ikeda S. Biosensors based on light-addressable potentiometric sensors for urea, penicillin and glucose. *Anal Chim Acta*, 1998, 373(1): 9—13
- 41 Poghosian A, Yoshinobu T, Simonis A, Ecken H, Luth H, Schoning M J. Penicillin detection by means of field-effect based sensors: EnFET, capacitive EIS sensor or LAPS. *Sens Actuat B*, 2001, 78(1): 237—242
- 42 Jr Siqueira J R, Werner C F, Bäcker M, Poghosian A, Zucolotto V, Jr Oliveira O N, Schöning M J. Layer-by-layer assembly of carbon nanotubes incorporated in light-addressable potentiometric sensors. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 14765—14770
- 43 Arbab A, Spetz A, Lundström I. Gas sensors for high temperature operation based on metal oxide silicon carbide (MOSiC) devices. *Sens Actuat B*, 1993, 15 (1-3): 19—23
- 44 Arbab A, Spetz A, Lundström I. Evaluation of gas mixtures with high temperature gas sensors based on silicon carbide. *Sens Actuat B*, 1994, 19(1-3): 562—565
- 45 Yamada T, Zhou H S, Uchida H, Tomita M, Ueno Y, Honma I, Asai K, Katsub T. Application of a cubic-like mesoporous silica film to a surface photovoltage gas sensing system. *Micropor Mesopor Mat*, 2002, 54(3): 269—276
- 46 张春阳, 冯军, 慈云祥. 哺乳动物细胞的光电行为及其在生化分析中应用. *分析科学学报*, 1998, 14(4): 265—268
- 47 Ci Y X, Zhang C Y, Feng J. Photoelectrochemical behavior of mammalian cells and its bioanalytical applications. *Bioelectrochem Bioenerg*, 1998, 45(2): 247—251
- 48 张春阳, 慈云祥. 哺乳动物细胞光电行为的机理研究. *高等学校化学学报*, 2000, 21(3): 354—357
- 49 Zhang C Y, Wei T T, Ma H, Chen C, Xin W J, Chen D Y. A photoelectric method for analyzing NO-induced apoptosis in cultured neuronal cells. *Electroanalysis*, 2000, 12(17): 1414—1418
- 50 Feng J, Zhang C Y, Ottova A L, Tien H T. Photoelectric measurements of s-BLM/nucleoli: A new technique for studying apoptosis. *Bioelectrochemistry*, 2000, 51(2): 187—191
- 51 Feng J, Ci Y X, Zhang C Y, Ottova A L, Tien H T. Photoelectric measurements of self-assembled and supported planar lipid bilayers: A new technique for studying apoptosis. *Electrochem Commun*, 1999, 1(3-4): 145—147
- 52 Zhang C Y, Feng J, Ci Y X, Lang A D, Huang C H. Photoelectric behavior of supercoiled DNA and its application in molecular biology. *Bioelectrochem Bioenerg*, 1998, 46(1): 145—150
- 53 Li Q W, Luo G A, Feng J, Cai D W, Ouyang Q. Photoelectrochemistry as a novel strategy for DNA hybridization detection. *Analyst*, 2000, 125(11): 1908—1910
- 54 Dilgin Y, Dursun Z, Nisli G, Gorton L. Photoelectrochemical investigation of methylene blue immobilised on zirconium phosphate modified carbon paste electrode in flow injection system. *Anal Chim Acta*, 2005, 542(2): 162—168
- 55 Cooper J A, Woodhouse K E, Chippindale A M, Compton R G. Photoelectrochemical determination of ascorbic acid using methylene blue immobilized in alpha-zirconium phosphate. *Electroanalysis*, 1999, 11(17): 1259—1265
- 56 Cooper J A, Wu M, Compton R G. Photoelectrochemical analysis of ascorbic acid. *Anal Chem*, 1998, 70(14): 2922—2927
- 57 Dilgin Y, Gorton L, Nisli G. Photoelectrocatalytic oxidation of NADH with electropolymerized toluidine blue O. *Electroanalysis*, 2007, 19(2-3): 286—293
- 58 Ikeda A, Nakasu M, Ogasawara S, Nakanishi H, Nakamura M, Kikuchi J. Photoelectrochemical sensor with porphyrin-deposited electrodes for determination of nucleotides in water. *Org Lett*, 2009, 11(5): 1163—1166
- 59 Haddour N, Chauvin J, Gondran C, Cosnier S. Photoelectrochemical immunosensor for label-free detection and quantification of anti-cholera toxin antibody. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(30): 9693—9698
- 60 Fox M A, Tien T. Photoelectrochemical detector for high-pressure liquid chromatography. *Anal Chem*, 1988, 60(20): 2278—2282
- 61 Brown G N, Birks J W, Koval C A. Development and characterization of a titanium dioxide-based semiconductor photoelectrochemical detector. *Anal Chem*, 1992, 64(4): 427—434
- 62 柳闽生, 杨迈之, 蔡生民. 半导体纳米粒子的基本性质及光电化学特性. *化学通报*, 1997, (1): 20—24
- 63 舒磊, 俞书宏, 钱逸泰. 半导体硫化物纳米微粒的制备. *无机化学学报*, 1999, 15(1): 1—7
- 64 Zhao H J, Jiang D L, Zhang S Q, Kylie C, Richard J. Development of a direct photoelectrochemical method for determination of chemical oxygen demand. *Anal Chem*, 2004, 76(1): 155—160
- 65 Li J Q, Zheng L, Li L P, Shi G Y, Xian Y Z, Jin L T. Ti/TiO₂ electrode preparation using laser anneal and its application to determination of chemical oxygen demand. *Electroanalysis*, 2006, 18(10): 1014—1018

- 66 Li J Q, Zheng L, Li L P, Shi G Y, Xian Y Z, Jin L T. Photoelectro-synergistic catalysis at Ti/TiO₂/PbO₂ electrode and its application on determination of chemical oxygen demand. *Electroanalysis*, 2006, 18(22): 2251—2256
- 67 Kim Y C, Satoshi S, Yano K, Hashimoto K, Karube I, Sasaki S. Photocatalytic sensor for determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Anal Chim Acta*, 2001, 432(1): 59—66
- 68 Chen J S, Zhang J D, Xian Y Z, Ying X Y, Liu M C, Jin L T. Photoelectro-synergistic catalysis at Ti/TiO₂/PbO₂ electrode and its application on determination of chemical oxygen demand. *Water Research*, 2005, 39(7): 1340—1346
- 69 Zhang S Q, Jiang D L, Zhao H J. Development of chemical oxygen demand on-line monitoring system based on a photoelectrochemical degradation principle. *Environ Sci Technol*, 2006, 40(7): 2363—2368
- 70 Lu W, Wang G, Jin Y, Yao X, Hu J Q, Li J H. Label-free photoelectrochemical strategy for hairpin DNA hybridization detection on titanium dioxide electrode. *Appl Phys Lett*, 2006, 89(26): 263902
- 71 Lu W, Jin Y, Wang G, Chen D, Li J H. Enhanced photoelectrochemical method for linear DNA hybridization detection using Au-nanoparticle labeled DNA as probe onto titanium dioxide electrode. *Biosens Bioelectron*, 2008, 23(10): 1534—1539
- 72 Wang G L, Xu J J, Chen H Y. Dopamine sensitized nanoporous TiO₂ film on electrodes: Photoelectrochemical sensing of NADH under visible irradiation. *Biosens Bioelectron*, 2009, 24(8): 2494—2498
- 73 Katz E, Zayats M, Willner I, Lisdat F. Controlling the direction of photocurrents by means of CdS nanoparticles and cytochrome c-mediated biocatalytic cascades. *Chem Commun*, 2006, (13): 1395—1397
- 74 Stoll C, Kudera S, Parak W J, Lisdat F. Quantum dots on gold: Electrodes for photoswitchable cytochrome c electrochemistry. *Small*, 2006, 2(6): 741—743
- 75 Stoll C, Gehring C, Schubert K, Zanella M, Parak W J, Lisdat F. Photoelectrochemical signal chain based on quantum dots on gold-sensitive to superoxide radicals in solution. *Biosens Bioelectron*, 2008, 24(2): 260—265
- 76 Curri M L, Agostianob A, Leo G, Mallardi A, Cosma P, Della Monica M. Development of a novel enzyme/semiconductor nanoparticles system for biosensor application. *Mater Sci Eng C*, 2002, 22(2): 449—452
- 77 Vastarella W, Nicastrì R. Enzyme/semiconductor nanoclusters combined systems for novel amperometric biosensors. *Talanta*, 2005, 66(3): 627—633
- 78 Tang L H, Zhu Y H, Yang X L, Sun J J, Li C Z. Self-assembled CNTs/CdS/dehydrogenase hybrid-based amperometric biosensor triggered by photovoltaic effect. *Biosens Bioelectron*, 2008, 24(2): 319—323
- 79 Pardo-Yissar V, Katz E, Wasserman J, Willner I. Acetylcholine esterase-labeled CdS nanoparticles on electrodes: Photoelectrochemical sensing of the enzyme inhibitors. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(3): 622—623
- 80 Yildiz H B, Freeman R, Gill R, Willner I. Electrochemical, photoelectrochemical, and piezoelectric analysis of tyrosinase activity by functionalized nanoparticles. *Anal Chem*, 2008, 80(8): 2811—2816
- 81 Ellis A B, Kaiser S W, Wrighton M S. Visible light to electrical energy conversion. Stable cadmium sulfide and cadmium selenide photoelectrodes in aqueous electrolytes. *J Am Chem Soc*, 1976, 98(): 1635—1637
- 82 Ellis A B, Kaiser S W, Wrighton M S. Optical to electrical energy conversion. Characterization of cadmium sulfide and cadmium selenide based photoelectrochemical cells. *J Am Chem Soc*, 1976, 98(22): 6855—6866
- 83 Hickey S G, Riley D J. Photoelectrochemical studies of CdS nanoparticle-modified electrodes. *J Phys Chem B*, 1999, 103(22): 4599—4602
- 84 Wang G L, Yu P P, Xu J J, Chen H Y. A label-free photoelectrochemical immunosensor based on water-soluble CdS quantum Dots. *J Phys Chem C*, 2009, 113(25): 11142—11148
- 85 Bouchtalla S, Auret L, Janot J M, Deronzier A, Moutet J C, Seta P. [60]Fullerene immobilized in a thin functionalized polypyrrole film. Basic principles for the elaboration of an oxygen sensor. *Mater Sci Eng C*, 2002, 21(1-2): 125—129
- 86 Zen J M, Song Y S, Kumar A S, Hsu C T. Photoelectrochemical oxygen sensor using copper-plated screen-printed carbon electrodes. *Anal Chem*, 2002, 74(23): 6126—6130
- 87 Zen J M, Chung H H, Yang H H, Chiu M H, Sue J W. Photoelectrocatalytic oxidation of *o*-Phenols on copper-plated screen-printed electrodes. *Anal Chem*, 2003, 75(24): 7020—7025
- 88 Dong D, Zheng D, Wang F Q, Yang X Q, Wang N, Li Y G, Guo L H, Chen J. Quantitative photoelectrochemical detection of biological affinity reaction: biotin-avidin interaction. *Anal Chem*, 2004, 76(2): 499—501
- 89 Tokudome H, Yamada Y, Sonezaki S, Ishikawa H, Bekki M, Kanehira K, Miyauchi M. Photoelectrochemical deoxyribonucleic acid sensing on a nanostructured TiO₂ electrode. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(21): 213901

- 90 Liu S L, Li C, Cheng J, Zhou Y M. Selective photoelectrochemical detection of DNA with high-affinity metallointercalator and tin oxide nanoparticle electrode. *Anal Chem*, 2006, 78(13): 4722—4726
- 91 Liang M M, Guo L H. Photoelectrochemical DNA sensor for the rapid detection of DNA damage induced by styrene oxide and the fenton reaction. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(26): 658—664
- 92 Liang M M, Jia S P, Zhu S C, Guo L H. Photoelectrochemical sensor for the rapid detection of *in situ* DNA damage induced by enzyme-catalyzed fenton reaction. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(2): 635—639
- 93 Jia S, Liang M M, Guo L H. Photoelectrochemical detection of oxidative DNA damage induced by fenton reaction with low concentration and DNA-associated Fe^{2+} . *J Phys Chem B*, 2008, 112(14): 4461—4464
- 94 Wang G L, Xu J J, Chen H Y, Fu S Z. Label-free photoelectrochemical sensor for α -fetoprotein detection based on TiO_2/CdS hybrid. *Biosens Bioelectron*, doi.org/10.1016/j.bios.2009.08.027

Progress in the studies of photoelectrochemical sensors

WANG GuangLi, XU JingJuan & CHEN HongYuan*

Key Lab of Analytical Chemistry for Life Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China

Abstract: Photoelectrochemical sensor is a new kind of developing analytical device based on the photoelectrochemical properties of materials. Because of its remarkable sensitivity, inherent miniaturization, portability and easy intergration, photoelectrochemical analysis is becoming a promising analytical technique. This review focuses on the basic principles, classification, characteristics, and research progress of photoelectrochemical sensors with 94 references. The prospect of the development of photoelectrochemical sensors is also evaluated and discussed.

Keywords: photoelectrochemistry, sensor, review