

# 光电化学传感器的构建及应用\*

孙 兵 艾仕云\*\*

(山东农业大学 化学与材料科学学院 泰安 271018)

**摘 要** 光电化学分析是基于光电化学过程和化学/生物识别过程建立起来的一种新的分析方法。该方法以光作为激发信号,以光电流作为检测信号,具有灵敏度高、响应快速、设备简单和易微型化等优点,在生物和环境等分析领域受到了广泛关注。电极表面修饰的光电层在吸收光子后被激发,所产生的载流子发生电荷分离和电子迁移,进而产生光电流。通过在光电层上进一步修饰传感识别单元,利用直接氧化还原、分子识别与结合、酶催化等方法所导致的光电流的变化与待测分子之间的数量关系,可实现对目标物的定量分析。因此,光电化学传感器在功能结构上包括光电转换单元和传感识别单元两部分,光电层的材料选择和传感识别策略是光电化学传感器构建的两大关键点。本文在对光电化学传感器基本原理及应用领域总结的基础上,对光电化学传感器的材料选择和传感模式进行了分析和综述。

**关键词** 光电化学分析 光电化学传感器 光电化学活性材料 光电流 传感模式

中图分类号: O657.1; TP212.2; O649.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2014)05-0834-12

## Fabrication and Application of Photoelectrochemical Sensor\*

Sun Bing Ai Shiyun\*\*

(College of Chemistry and Materials Science, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

**Abstract** Photoelectrochemical sensor is a dynamically developed and promising analytical method, based on the photoelectrochemical process and chemical or biological probing recognition. Benefitting from the separation of the excitation source (light) and electrochemical detection signal (photocurrent), the photoelectrochemical sensor possesses many intrinsic advantages, such as higher sensitivity with low background signals, simpler and low-cost instruments, and inherent miniaturization. It has received an increasing attention and shows an extensive application potential in rapid and high-throughput biological and chemical assays. Under light irradiation, the photocurrent is recorded on the basis of the electron transfer among the photoelectrochemical materials in excited state, electrode surface, and electrolyte. Depending on the photocurrent change resulting from the interactions between various sensing elements and their target analytes, the quantitative photocurrent-analyte relationship is obtained. There are two key portions in the development of photoelectrochemical sensor: the fabrication of the photosensitive layer and the assembly of the molecular recognition layer at the transducer surface. The design and fabrication of photosensitizer, deriving from photoelectrochemically active species and the exploitation of exquisite sensing mechanisms are of extreme importance in the achievements of acceptable sensitivity. In this paper, the sensing principle of photoelectrochemical sensor, lasted applications, design and fabrication of photosensitizer and developments of sensing strategies are reviewed.

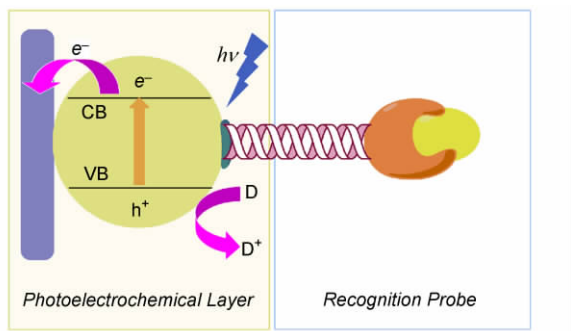
收稿: 2013 年 10 月, 收修改稿: 2013 年 11 月, 网络出版: 2014 年 4 月 30 日

\* 国家自然科学基金项目( No. 21375079, 21105056) 资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China( No. 21375079, 21105056)

\*\* Corresponding author e-mail: ashy@sdau.edu.cn

**Key words** photoelectrochemical analysis; photoelectrochemical sensor; photoelectrochemically active species; photocurrent; sensing strategy



Schematic construction of the photoelectrochemical sensor and signal generation process

## Contents

- 1 Photoelectrochemistry and photoelectrochemical process
- 2 Introduction to photoelectrochemical sensor
- 3 Photoelectrochemically active species for the design and fabrication of photoelectrochemical sensor
  - 3.1 Organic photovoltaic molecule
  - 3.2 Conducting polymer
  - 3.3 Inorganic semiconductor and its composites
  - 3.4 Other photovoltaic materials
- 4 Signal generating mechanism and sensing strategies
  - 4.1 Direct charge transmission and redox reaction
  - 4.2 Signal-off strategy derived from steric hindrance based on molecular recognition
  - 4.3 Enzymatic inhibition and enzymatic catalysis
  - 4.4 Local surface plasma resonance (LSPR) of noble metal nanoparticles and energy transfer in exciton-plasmon interaction (EPI)
  - 4.5 Other probing strategies
- 5 Prospective of photoelectrochemical sensor

## 1 光电化学及光电化学过程

光电化学是在电化学的基础上发展起来的一个新学科,是研究光直接对电极或界面材料的影响以及伴随的光能与电能和化学能转化的学科。1839年, Becquerel 首次在由两个相同金属电极和稀酸溶液构成的体系中观察到电极在光照下产生电流的现象(即 Becquerel 效应)<sup>[1]</sup>。20 世纪 50 年代中期, Brattain 和 Garrett<sup>[2]</sup> 将半导体的光电化学性质与其电子结构特性结合起来,推动了光电化学相关学科

的繁荣发展,并为现代光电化学奠定了基础。进入 60 年代, Dewald<sup>[3]</sup> 提出了半导体光电极产生光电势的机理,进一步从理论层面对光电化学进行了阐述。1966 年, Gerischer<sup>[4]</sup> 提出了半导体电极光分解理论,并首次系统研究了半导体/电解质溶液界面的电化学和光电化学行为;随后 Kolb 等<sup>[5]</sup> 对半导体/电解质溶液理论不断丰富和发展,这些理论的阐明进一步为现代光电化学的发展奠定了理论基础。自 1972 年 Fujishima 和 Honda<sup>[6]</sup> 发现可以利用  $\text{TiO}_2$  作为光阳极在紫外光照射下催化水的分解以来,光电化学特别是半导体光电化学领域的研究开始得到广泛关注。近年来,随着对半导体新型电极和电解质溶液体系在光照下的电化学反应和光电转换规律研究的深入,固体物理中一些概念、理论的引入与交叉,以及当前能源、环境、分析等学科领域的不断需求,光电化学方面的研究已广泛深入和应用到了光电催化  $\text{CO}_2$  还原、光电化学太阳能电池、光电化学分解水、光电化学分析等领域,并呈现出蓬勃发展的趋势<sup>[7]</sup>。

光电化学包括光电转化和电化学两个过程。其中光电转化过程,是具有光电化学活性的物质吸收光子而处于激发态,所产生的载流子通过与一些分子发生电子交换而产生电荷分离和电荷传递,形成光电压或光电流,实现光能向电能转化的过程,这是光电化学的核心过程<sup>[8]</sup>。另一方面,电化学过程又包括电子传递和界面反应两个过程。实现分离的电子和空穴可分别向基底电极表面和电极材料与电解质溶液的界面转移,并在溶液界面处发生氧化还原反应,实现能量转换,形成光电流或光电压<sup>[9]</sup>。

具有光电化学活性的材料通过光电化学过程产生光电响应的机理主要有两种:(1) 当在周围电解质溶液中存在还原性物种时,处于激发态的光电活性物质可以被还原至基态,从而使光电化学过程持续循环进行,进而产生持续光电流;(2) 当电子供体或受体作为猝灭分子存在时,在激发态分子与猝灭分子之间会发生电子转移(ET),进而发生氧化还原反应或电极表面电子转出,形成光电流,并使光电材料恢复至基态参与下一次光电响应<sup>[10]</sup>。以半导体材料为例,在外界光照、温度、电场、磁场等的作用下,半导体材料价带和导带上的电子态会发生一定的变化而表现出较为敏感的反应,并具体表现为

光电、热电、光致发光、电致发光等现象和效应<sup>[11,12]</sup>。在半导体材料受到光辐射激发时,光子能量大于禁带宽度时,价带电子就会吸收光子能量而被激发至导带上,而在价带上留有空穴,产生载流子(即电子-空穴对)。载流子中的电子和空穴可以发生复合并将能量以其他形式释放,如果在一定的条件下发生分离,继而会产生光电压或光电流,实现光能与电能的转化<sup>[13]</sup>。如图1所示,当半导体的能带位置与电极的能级匹配时,导带位置上的电子可以转移至电极表面,同时产生的空穴被电子供体捕获完成电极反应,形成阳极光电流;如果导带电子转移至电解质溶液界面处,并与溶液中的电子受体反应,电极表面的电子就会转移至半导体的价带并捕获空穴,形成阴极光电流。因此,光电化学过程不仅伴随着能量转换,同时还伴随着电荷分离、电子传递、能量转移、界面反应等过程。光电化学过程的进行直接关系到光电转换效率、光电化学反应动力学及其应用。另外,光电化学过程的实现不仅与激发光的波长和强度有关,而且与光电材料的类型、性能有着直接且紧密的关系,光电材料本身的光电化学性质、制备方法、复合效果、形貌控制、电荷传导速率等对于光电化学过程的顺利实现有重要影响。

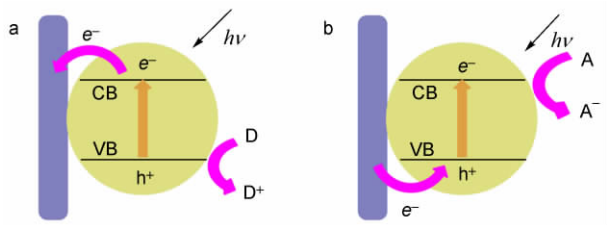


图1 半导体材料光电流产生示意图

Fig. 1 Schematic description of (a) anodal photocurrent and (b) cathodal photocurrent of semiconductor material (D for donor, A for acceptor)

## 2 光电化学传感器概述

随着分析科学的不断发展,新的分析方法不断涌现。自20世纪60年代光电化学过程阐明到21世纪初,光电化学分析方法作为一种新的分析方法开始出现并不断快速发展。光电化学分析是在光照下基于被分析物、光电材料和电极三者之间电荷转移发展起来的一种分析检测技术<sup>[14]</sup>。光电化学分析的基本原理是基于光电化学过程。在电化学(电子传递和界面反应)和光电转换(能量转换)两个过程的基础上,利用被分析物对传感识别过程(界面识别或反应)的影响所产生的光电流或光电

压的变化,建立起光电响应变化与被分析物之间的定量关系,从而构建出用于生物、环境等方面分析的光电化学传感器。

光电化学传感器主要分为电位型和电流型两种。其中电位型光电化学传感器主要是指光寻址电位传感器(LAPS)<sup>[15,16]</sup>。目前研究较多的是电流型光电化学传感器,它是利用被测物质与激发态的光电材料之间发生电子传递而引起光电材料的光电流变化进行测定或根据待测物质本身的光电流对其进行定量分析<sup>[17]</sup>。

光电化学传感器将传统的电化学传感器和光电化学结合起来,同时具有电化学和光化学传感器的优点。一方面,该检测方法与目前已经建立起来的电化学发光(ECL)方法在过程上正好相反,ECL采用电作为激发信号,检测的是光信号;而光电化学分析使用光作为激发信号,检测的是电信号,通过采用不同形式的能量作为激发信号和检测信号,使激发和检测信号互不干扰,因而背景信号较低,可获得较高的灵敏度;另一方面,由于采用电化学检测,因而具有设备简单、价廉、易于微型化的优点<sup>[18,19]</sup>。

光电化学传感器以其独特的优点,在分析中有着广泛的潜在应用价值。光电化学分析通过与纳米材料的制备、免疫分析体系的构建、生物功能分子的应用等方面的结合,进一步拓宽了其应用范围。目前,光电化学传感器在生物活性分子分析(如半胱氨酸<sup>[20]</sup>、NADH<sup>[21,22]</sup>、谷胱甘肽<sup>[23,24]</sup>、活性蛋白<sup>[25,26]</sup>等)、DNA分析<sup>[27-32]</sup>、酶传感分析<sup>[33-35]</sup>、免疫分析<sup>[36-38]</sup>、细胞相关分析<sup>[39-42]</sup>、环境分析(如溶解氧<sup>[43]</sup>、化学需氧量<sup>[44,45]</sup>、有机污染物<sup>[46-48]</sup>、重金属离子<sup>[49-51]</sup>、有机磷农药<sup>[52]</sup>、植物调节剂<sup>[53]</sup>等)领域有着较为广阔的研究。

## 3 光电化学传感器的材料选择与设计

从光电化学传感器的发展过程及其基本原理来看,光电化学传感器在功能结构上分为光电转换单元和传感识别单元两部分,其中前者主要在于选择具有较好光电化学活性和稳定性的光电活性物种来构建光电转换层,后者主要在于通过不同的分析传感策略来实现对目标物的检测。因此,光电化学传感器的构建主要从光电材料的选择修饰和传感信号产生模式两个方面来考虑和设计。

近十年来,随着光电化学传感器研究的不断增加,可用于光电化学分析的光电活性物种也得到了广泛关注。最近,有多篇综述对应用在光电传感器



中的不同光电活性物种进行了总结<sup>[8,54,55]</sup>。可用于光电转换层的材料主要包括有机光电分子、导电高分子、无机半导体及其复合材料等。

### 3.1 有机光电分子

有机光电分子是相对于有机高分子聚合物来说的,主要是指在光照激发下能够发生电子从最高占据轨道(HOMO)到最低空轨道(LUMO)跃迁产生相应激发态和电荷转移的有机分子。该类分子的典型代表主要包括卟啉类、酞菁类、偶氮染料、蒽醌类以及有机金属配合物类等。其中有机金属配合物是有机光电分子中重要的一类,主要是利用具有较大离域电子体系的配体与某些金属离子构成的具有光电化学活性的一类物质。目前研究和应用比较多的是金属钌的一些配合物。Weber等<sup>[56]</sup>提出了使用钌-联吡啶作为光电化学信号标记物并给出了其光电化学转化过程。 $\text{Ru(II)}$ 配合物受到光激发后形成活化的 $\text{Ru(II)}^*$ , $\text{Ru(II)}^*$ 失去电子变为 $\text{Ru(III)}$ ,然后 $\text{Ru(III)}$ 被电子供体还原为 $\text{Ru(II)}$ 。Dong等<sup>[57]</sup>制备了钌-联吡啶衍生物,并将其作为光电化学信号发生分子修饰到 $\text{SnO}_2$ 纳米半导体电极上,第一次通过光电化学法定量测定了生物素-亲和素的识别作用。Gao等<sup>[58]</sup>在ITO表面修饰具有较好稳定性和光响应的核酸加合物(PIND-Ru-PIND),通过ITO表面的核苷酸与目标核酸杂交,第一次用电化学方法实现核苷酸检测。

有机光电分子一般具有较大的离域电子体系,对可见光有较强的吸收能力,并具有较强的电子注入和电子转移能力等<sup>[59,60]</sup>。另外,对于有机光电分子,可以根据需要直接合成或进行基团修饰,具有很好的可修饰性。Ikela等<sup>[61]</sup>合成了一种有机光电材料——5,10,15,20-四(4-吡啶基)卟啉,并将其沉积在ITO电极上做成传感器,通过光电流的降低可重复检测核苷酸,其检测浓度达到 $\mu\text{M}$ 级。Yamada等<sup>[62]</sup>以蒽醌(AQ)作为光敏剂制备出了蒽醌-寡聚核苷酸复合物,并结合空穴转移产生光电流的方法,实现了对DNA胞嘧啶甲基化的光电检测。Pandey等<sup>[63]</sup>报道了流动注射分析体系(FIA),选用具有光电化学活性的9,10-蒽醌衍生物作为信号发生分子,利用激发态蒽醌分子与电子供体(葡萄糖)反应产生的光电流,首次对嵌入DNA中的复合物进行了检测。

但该类材料单独作为光电转化层所产生的光电流较弱,需要与其他传导材料进行复合,以提高光电流信号和检测的灵敏度。如Hu等<sup>[64]</sup>通过在石墨

烯表面负载金纳米粒子,并进一步修饰巯基化卟啉制备出卟啉/Au NPs/石墨烯纳米复合物,以此作为电极修饰材料用于氢醌的光电化学检测,取得了较好的效果。

### 3.2 导电高分子及其复合物

导电高分子是由具有共轭 $\pi$ 键的高分子经化学或电化学“掺杂”使其由绝缘体转变为导体、半导体的一类高分子材料。由于材料的 $\pi$ 电子共轭体系的成键和反键能带之间的能隙比较小,一般约为1.5~3.5 eV,接近于无机半导体的导带和价带之间的能隙,因此,共轭高分子材料大多具有半导体性质。目前研究比较多的主要有聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺等。导电高分子主要应用于与无机半导体复合和构建可以特异性识别目标分子并具有一定光电化学活性的分子印迹膜<sup>[65]</sup>。其应用将在后文中进行阐述。导电高分子制备相对简单,并可以实现可控聚合或有目的性的识别基团修饰,具有较强的可设计性,因而有较大的研究潜力。

### 3.3 无机纳米半导体及其复合物

无机半导体材料是目前研究和应用最为广泛的一类光电材料。该类材料可以通过多种方法制得,并可以通过形貌和尺寸控制表现出优异的光电化学性质。由于量子限域效应的存在,无机纳米半导体材料具有比块体材料更优异的光电化学活性。这类材料主要包括以 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 等为代表的金属氧化物半导体,以 $\text{CdS}$ 、 $\text{CdSe}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnSe}$ 等量子点(QDs)为代表的金属硫化物半导体。

其中 $\text{TiO}_2$ 以其较好的稳定性、较快的电荷传导速率和较好的生物相容性等优点受到了广泛关注,基于 $\text{TiO}_2$ 的研究也最多和较为全面<sup>[66,67]</sup>。但由于 $\text{TiO}_2$ 的禁带宽度较大,只能被紫外光激发;而在紫外光区域,很多检测体系会受到干扰或破坏,从而限制了其进一步的应用。因此很多研究通过使用有机分子、导电高分子、量子点或其他窄能带半导体等对 $\text{TiO}_2$ 进行敏化,来拓宽其应用光谱范围。鞠焜先课题组<sup>[68]</sup>报道了使用磺酸基铁卟啉功能化 $\text{TiO}_2$ 纳米粒子,构建了一种在较低电位下检测生物分子的光电化学传感器。徐静娟课题组<sup>[25]</sup>使用 $\text{CdS}$ 与 $\text{TiO}_2$ 构成杂合物来构建光电转换层,通过免标记免疫法实现了对目标蛋白的检测。蔡青云课题组<sup>[69]</sup>通过 $\text{CdTe/CdS}$ 共敏化 $\text{TiO}_2$ 纳米管阵列构建了一种用于八氯苯乙烯检测的免标记光电化学免疫传感器。Li等<sup>[70]</sup>通过使用P3HT与 $\text{TiO}_2$ 复合修饰电极,建立了一种在可见光下零电位检测有机磷农药的光电化学

传感器。另外,也有用导电高分子与贵金属粒子共同修饰  $\text{TiO}_2$  的报道<sup>[71]</sup>。利用导电高分子与  $\text{TiO}_2$  形成的多级电荷分离体系,并结合 Au、Ag 等贵金属的掺入对电极表面过电位的降低及对空穴转移的促进,可以提高半导体材料的光电化学性能,这也为光电化学分析提供了新的材料复合。

无机半导体中,另一种常用的材料是  $\text{CdS}$  (Se、Te) 纳米材料或 QDs<sup>[72]</sup>, 目前已有综述对这类材料的优缺点及应用进行了总结<sup>[54, 73]</sup>。针对该类材料具有较高的电荷复合速率和光稳定性差的缺点,通过分子/电子传递体系或有效电子传导阵列,减少半导体中电子-空穴对的复合,对提高其光稳定性和光电转换效率是十分重要的。近年来,随着对碳材料研究的不断深入,碳纳米管(CNTs)、石墨烯(GR)等材料以其优异的电子学性质,在促进光电极材料的光电化学性质方面有着较多应用<sup>[74-77]</sup>。Wang 等<sup>[78]</sup> 合成了  $\text{CdS}$  修饰 GR 的复合材料,并构建了用于灵敏检测有机磷的光电化学传感器。Zhao 等<sup>[79]</sup> 使用一步快速溶液反应制备了 GR- $\text{CdS}$  纳米复合材料,并用这种新合成的 GR- $\text{CdS}$  纳米复合材料构建了用于检测谷胱甘肽(GSH)的光电化学传感器。Li 等<sup>[80]</sup> 通过苯并[a]芘磺酸盐与还原的氧化石墨烯(RGO)之间的  $\pi$ - $\pi$  堆积(stacking)作用对 RGO 进行非共价功能化,并结合  $\text{CdS}$  纳米粒子的原位生长制备了 RGO- $\text{CdS}$  纳米复合物;以此材料为光电转换层免疫检测了前列腺特异性抗原(PSA)。Yan 等<sup>[81]</sup> 制备了具有较好光电化学活性的  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{S}/\text{RGO}$  纳米复合材料,并基于此复合材料构建光电化学传感器,用于  $\text{Cu}^{2+}$  的选择性检测。碳材料作为电子传导基质的引入,不仅提高了量子点的光电转换效率,也为提高其他半导体材料的光电化学活性提供了重要思路和方法。

此外,氧化钨作为一种本征  $n$ -型半导体氧化物,具有耐酸性和耐高温的能力,并具有较高的抗光腐蚀性;其能带宽度约为 2.6 eV,对可见光中的蓝光有较强的吸收;由于其能带宽度较  $\text{TiO}_2$  小,可直接利用太阳光,因而具有巨大的潜在应用价值<sup>[82, 83]</sup>。我们课题组<sup>[20]</sup> 以  $\text{WO}_3$  为基础材料并与石墨烯和原卟啉复合,构建了一种多级电荷分离体系用于半胱氨酸的光电检测。Zhang 等<sup>[84]</sup> 制备了  $\text{WO}_3$  修饰  $\text{TiC}/\text{C}$  核壳纳米纤维复合电极,用于  $\text{H}_2\text{O}_2$  的无酶光电化学检测。纳米硫化铋是一种重要的窄能带直接半导体,其禁带宽度可以调节( $E_g = 1.30 \sim 1.70$  eV),表现出具有较宽的吸收光谱和较高的吸收系

数(一般在  $10^4 \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[85, 86]</sup>。我们课题组在进一步研究  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  的光电化学性质的基础上,分别构建了用于检测 DNA 甲基化<sup>[87]</sup>、DNA 甲基转移酶活性<sup>[88]</sup> 和 miRNA<sup>[89]</sup> 的光电化学传感器。

### 3.4 其他

除了以上讨论的这些光电活性物质外,全碳材料<sup>[90]</sup> 和  $\text{C}_3\text{N}_4$  复合材料<sup>[91]</sup> 也逐渐引起了人们的关注。另外,某些生物材料如细胞、DNA、荧光蛋白等也具有光电化学活性,利用它们自身的光激发电荷转移过程引起的光电流变化,可以研究生物分子与其他物质间的相互作用<sup>[92]</sup>,该领域仍需深入研究。

## 4 光电化学传感器信号产生与传感模式

### 4.1 直接电荷转移与氧化还原

在光电化学传感器的设计上,一般采用较多是阳极光电流。在该传感模式中,光电极的电极反应只涉及电荷转移和电子或空穴参与的直接氧化还原反应,一般不包括分子识别、酶催化等其他过程;信号产生的重要环节是实现电荷的有效分离。在光激发下,光电活性物质发生电子跃迁产生电子-空穴对,电子转移至电极表面,而留在光电层中的空穴与电解质溶液中的待检测物分子发生氧化还原反应。被检测物一般是具有还原性的物质,通常将其作为电子供体以一定浓度直接加入到电解质溶液中。被检测物分子的加入使得光电层中产生的电子-空穴对可以有效分离,减少其复合,使光电流增加。光电流的增加会随待测物浓度的增大而增强,因而可以通过光电流与被检测物分子的数量关系实现对待测物的定量分析。Cooper 等<sup>[93]</sup> 制备了亚甲基蓝和亚甲基绿固定的  $\alpha$ -磷酸锆修饰的铂通道光电极,在波长 620 ~ 670 nm 的可见光照射下,光氧化的染料与抗坏血酸发生反应产生光电流;基于该电极构建的传感器对抗坏血酸的定量检测浓度可达到 1 mM。鞠焜先课题组<sup>[94]</sup> 使用磺酸原卟啉功能化的  $\text{ZnO}$  纳米粒子修饰 ITO 电极构建了一种光电化学传感器。所制备的电极在 360 nm 的光照下表现出有效的光电流响应;加入的半胱氨酸作为电子供体,可有效地捕获光生空穴而使光电流增强。基于这种光电信号增强检测半胱氨酸的线性范围为 0.6 ~ 157  $\mu\text{M}$ ,检测限为 0.2  $\mu\text{M}$ 。另外,鞠焜先课题组<sup>[95]</sup> 还应用基于抑制电荷复合的光电化学策略来检测多巴胺。该光电化学传感器是通过将表面未钝化的  $\text{CdTe}$  QDs 直接涂覆在含氟导电玻璃(FTO)基底上制得。量子点在 405 nm 的光激发下,产生电荷分离,电子

转移至溶液中的  $O_2$  使其还原为  $O_2^{\cdot-}$ , 促进电荷分离。能级处于量子点价带和导带之间的电子供体可以捕获空穴, 从而抑制载流子的复合, 使光电响应增强。

虽然基于直接电荷转移与氧化还原的策略具有直接、简便、易行的特点, 并且灵敏度较高, 但存在的问题是可用于直接检测的目标物较少, 且体系抗干扰能力较弱, 在选择性上往往不能给出比较满意的结果。为了提高选择性, 可以通过一定的前处理过程, 将目标分子有选择的转化为可用于光电流信号产生的物质, 以间接的方式来达到检测目的。如 Li 等<sup>[96]</sup> 首先将待检测的甲基对硫磷通过简单水解反应得到对硝基苯酚, 然后以对硝基苯酚作为电子供体, 在由 PTCA/ $TiO_2$  作为光阳极构成的光电化学池中检测光电流信号, 从而间接地实现了对有机磷的检测。

#### 4.2 基于分子结合导致的位阻效应引起的光电流抑制策略

基于分子识别和结合引起的光电层表面空间位阻效应建立起来的光电化学传感器, 在很多方面得到了研究和应用。通过前面的介绍可知, 一般对于阳极光电流的产生, 需要在电解质溶液中有电子供体来捕获空穴来完成光电极反应。在用于光电检测的光电化学池中, 无毒且氧化电位较低的抗坏血酸通常会被作为电子供体加入到电解质溶液中<sup>[97]</sup>。如果在光电层与电解质溶液层之间嵌入具有空间阻隔效果的分子复合物, 就会阻碍电子供体向光电层的迁移和空穴捕获, 从而使光电流降低。基于这种光电流的降低与位阻效应的定量关系可以用于目标物的分析。目前文献报道的基于分子识别和结合产生位阻效应最常用的方式是形成生物分子间强作用亲和物(如生物素-亲和素、抗原-抗体、分子-受体等作用方式)。Cosnier 课题组<sup>[98]</sup> 使用生物素标记的吡咯基-Ru 配合物为前驱体, 利用电化学方法合成了含生物素的聚(吡咯-Ru(II)) 复合膜, 通过生物素和亲和素之间的亲合作用, 将亲和素标记的霍乱毒素(cholera toxin) 固定到电极表面, 并利用抗原-抗体结合, 以光电流降低法检测了霍乱毒素抗体。徐静娟课题组<sup>[99]</sup> 利用层层组装法将正电性的聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDDA) 和巯基乙酸(TGA) 修饰的带有负电性的水溶性 CdS 量子点(TGA-CdS QDs) 交替组装在 ITO 电极表面, 再通过 TGA 表面的一COOH 与 IgG 的一NH<sub>2</sub> 结合将 IgG 修饰到电极表面从而制备出免标记的光电化学免疫传感器。在

含有 0.1 M 抗坏血酸(AA) 为电子供体的磷酸缓冲溶液中, 不加抗原时该光电极有较强的光电流响应, 在加入抗原后, 抗原与抗体形成免疫复合物, 增加了光电极表面的空间位阻, 阻碍了电子供体的传质过程从而使光电流减小, 该传感器在最优条件下对抗原的检测, 表现出较好的选择性、灵敏度和稳定性。

还有一些文献报道了基于 aptamer 与生物材料之间的作用产生位阻效应来检测目标物的方法。Zhang 等<sup>[100,101]</sup> 分别在层层组装的 CdSe 纳米粒子光电层上固定了可特异性识别目标细胞和溶菌酶的 aptamer, 利用 aptamer 与目标物形成的复合物增加电子供体传输的位阻, 以抑制法实现了对 Ramos 细胞和溶菌酶的检测。另外, 也有利用修饰在电极表面某些可以与靶细胞表面残基特异性识别的分子, 将被测细胞键合在电极表面形成位阻效应。如 Zhao 等<sup>[102]</sup> 将叶酸固定在 GR/CdS 修饰的 ITO 电极表面, 利用叶酸与癌细胞表面叶酸受体之间的结合作用将细胞固定在电极上, 以抑制法实现对目标癌细胞的检测。徐静娟课题组<sup>[40]</sup> 以苯硼酸功能化的卟啉敏化  $TiO_2$  作为光电层, 利用硼酸基团与目标细胞表面的唾液酸残基结合形成的复合物来产生位阻效应, 以抑制法检测目标细胞。

#### 4.3 酶抑制及酶催化法

光电化学分析中基于酶催化活性来实现信号产生和变化也是一类重要的策略。在光电化学分析中常用到的酶主要有乙酰胆碱酯酶(AChE)、辣根过氧化物酶(HRP)、葡萄糖氧化酶(GOx)、碱性磷酸酶(ALP) 等。

在光电化学分析中, 电极光电层表面固定的 AChE 可以催化硫代乙酰胆碱生成胆碱, 胆碱具有一定的电活性, 在被空穴氧化后, 两分子的胆碱可以通过 S-S 结合形成没有电活性的二聚体, 同时产生光电流。该过程需要利用固定在电极上的 AChE 的酶催化反应来完成。当有 AChE 酶抑制剂存在时, AChE 的活性就会降低, 进而会导致生成的胆碱量减少和光电流降低<sup>[103]</sup>。通过这种策略既可以分析 AChE 酶的活性, 也可以对抑制剂进行定量<sup>[104,105]</sup>。如 Wang 等<sup>[78]</sup> 和 Gong 等<sup>[106]</sup> 分别用 AChE 修饰 CdS/GR 和 BiOI 光电层, 利用有机磷农药对 AChE 酶活性的抑制作用, 以光电流抑制法实现了对有机磷农药的检测。

HRP 的应用主要有两个方面, 一是与  $H_2O_2$  一起用于生物催化沉积(BCP)。徐静娟课题组<sup>[107]</sup> 利用固定有 HRP 的 CdS/ $TiO_2$  修饰电极, 通过 HRP 在



$\text{H}_2\text{O}_2$  存在下催化氧化 4-氯-1-萘酚(4-CN),在电极表面的沉积物,阻碍电子供体传质过程,使光电流降低,并以此建立起对  $\text{H}_2\text{O}_2$  的光电化学检测。该课题组<sup>[108]</sup>还基于生物催化沉积(BCP)构建了连有 HRP 的三明治结构的光电化学免疫分析阵列,并考察了对鼠 IgG(抗原 Ag)的协同超灵敏检测。HRP 在该体系中主要有三个作用:(1) HRP 标记的二抗( $\text{Ab}_2$ )通过生物结合后可以增强空间位阻,(2) HRP 与  $\text{H}_2\text{O}_2$  共同催化促进 BCP 过程,进一步增强位阻效应,(3) HRP 可以吸收部分光子,使信号降低。综合 BCP-PEC 免疫分析阵列的多信号协同结果,该电极表现出对抗原较好的分析性能。HRP 应用的第二个方面是催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解,该方面在信号传感中又可以以两种形式实现。第一种是 HRP 直接催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解,促进电极与电解质溶液之间的电子传递和光电流的产生<sup>[34]</sup>。第二种是通过 HRP 标记的待测分子与未标记的待测分子之间的竞争和 HRP 催化共同实现的。如 Kang 等<sup>[109]</sup>使用抗体(Anti-PAH)修饰的  $\text{TiO}_2$  纳米管( $\text{TiO}_2$  NTs)与多环芳香化合物(PAH)和 HRP 双功能化的纳米金(BGNPs)复合,用于 PAH 超灵敏光电化学免疫分析。在不加入 PAH 时,Anti-PAH 的表面被 BGNPs 所饱和,BGNPs 上的 HRP 可以催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  的还原,促进电极和电解质之间的电荷传递,从而产生光电流;而在加入 PAH 后,PAH 会与 BGNPs 竞争与 Anti-PAH 的结合位点,使 BGNPs 的结合减少,并导致光电流降低。除了不参与 BCP 外,GOx 与 HRP 的应用基本类似<sup>[110,111]</sup>。

ALP 是生物体内广泛存在的一种酶,可以催化水解生物体内的许多磷酸酯。最近,徐静娟课题组<sup>[112]</sup>提出了以 ALP 标记二抗并通过纳米金扩增,催化底物中的抗坏血酸磷酸酯(AAP)原位产生抗坏血酸作为电子供体,以光电流信号增加的方式免疫检测了前列腺癌抗原(PSA)。随后他们<sup>[113]</sup>又报道了将 ALP 固定到  $\text{TiO}_2$  层,催化 AAP 产生抗坏血酸盐,利用抗坏血酸盐与  $\text{TiO}_2$  表面的缺陷形成配体-金属电荷转移复合物,使得  $\text{TiO}_2$  在可见光区域有了较强的吸收带,进而产生光电流响应,并在此基础上考察了 2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)对 ALP 酶活性的抑制作用。

此外在光电化学分析中应用到的酶还有肌氨酸氧化酶<sup>[114]</sup>以及类酶<sup>[115]</sup>等,如利用 FePt 的类过氧化物酶活性检测  $\text{H}_2\text{O}_2$ <sup>[116,117]</sup>;某些 DNA 酶也具有类过氧化物酶活性,可以通过 BCP 或基于  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解

引起的信号产生用于光电化学分析<sup>[49]</sup>。除了直接对酶活性进行分析以外,也可以通过间接法进行分析,如 Willner 课题组<sup>[118]</sup>曾报道过间接法测定酪氨酸酶(Tyrosinase)活性的方法。

#### 4.4 贵金属纳米粒子的局域表面等离子体效应(LSPR)与激子-等离子体激元反应(EPI)

贵金属(Au、Ag、Pt 等)在分析化学中有着广泛的应用。LSPR 是入射光的电磁场频率与金属自由电子的集体振荡频率发生共振时产生的一种物理光学现象,该现象与纳米粒子的形状、大小、间距、介电性能以及周围环境等有关<sup>[119]</sup>。利用 LSPR 的性质,目前已经发展了基于散射、消光等技术的 LSPR 光学传感器<sup>[120]</sup>。基于  $\text{TiO}_2$  或 ITO 电极负载的 Au、Ag 等贵金属纳米粒子的 LSPR 光电化学性质,可以开发新的光电化学分析方法。在可见光的照射下,负载在电极表面的金属纳米粒子由于表面 LSPR 的存在而引起电荷分离,当电极基底材料的导带态密度比金属纳米粒子的更高时,就会有金属纳米粒子的光激发电子向电极转移<sup>[121]</sup>,氧化态的金属纳米粒子从溶液中捕获电子,从而产生光电流。Zhao 等<sup>[122]</sup>以液相沉积  $\text{TiO}_2$  为基底,以 Au NPs 为 LSPR 产生源,考察了  $\text{H}_2\text{O}_2$  对 Au NPs 在  $\text{TiO}_2$  表面的生长调控,并结合 GOx 催化氧化葡萄糖促进电荷转移,以信号增强的方式检测了葡萄糖。

陈洪渊课题组<sup>[123,124]</sup>在研究了 CdS QDs 与贵金属纳米粒子(Au NPs、Ag NPs)光电化学过程的基础上还提出了激子-等离子体激元(EPI)相互作用的信号产生模式,并以此策略实现了对 DNA 的检测。以 CdS QDs 与 Au NPs 之间的作用为例,其作用原理如图 2 所示。在一定能量光子激发下(过程 1),量子点价带上的电子发生跃迁至导带上(过程 2),产生电子-空穴对。如果电极处在合适的溶液中并且材料与电极能级合适,溶液中的电子供体就会捕获空穴(过程 3),导带上的电子也会向电极方向转移(过程 4),就会有光电流的产生,这种情况和前面讨论的情况一致。但是激发产生的载流子难免会发生复合(过程 5 和 6)。在复合过程中,经过弛豫之后的辐射跃迁会发射出荧光;如果所发射的荧光与 Au NPs 的吸收谱发生重叠,就可以引起 Au NPs 的 LSPR 将这部分能量吸收(过程 7)。同时,LSPR 所产生的局域电场会反过来加强过程 6 的进行(过程 8),从而建立起 CdS QDs(激子)与 Au NPs(等离子体)之间的能量传递(总和为过程 9),使得光电材料的效率降低。将 Au NPs 换成 Ag NPs 也有类似的过

程。目前, 基于这种策略的研究还比较少。

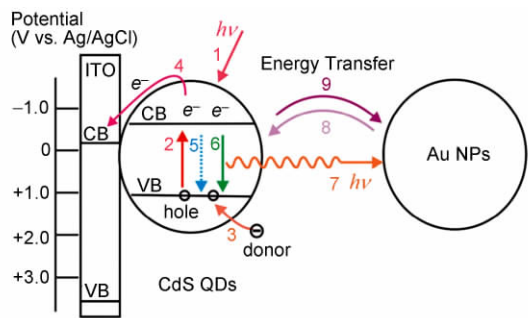


图2 CdS QDs 与 Au NPs 之间电荷与能量转换原理示意图<sup>[123]</sup>

Fig. 2 Schematic mechanism of the charge and energy transfer between CdS QDs and Au NPs<sup>[123]</sup>

#### 4.5 其他传感模式

除了以上传感模式外, 基于电极表面原位沉积导致的光电流变化策略、基于分子印迹识别的光电分析策略(MIP-PEC)、光电活性物质-dsDNA 嵌合策略、化学发光激发的光电化学检测体系及某些 signal-on 策略也得到很多关注。

基于电极表面原位沉积导致的光电流变化策略主要用于某些金属离子和阴离子的检测。电极表面的原位沉积一般是指通过一定方法在修饰电极表面形成新光电活性中心的过程。新光电化学活性中心的生成主要是利用电极表面已有的光电材料与溶液中的某种待测离子发生离子交换, 或是借助一定的辅助物与被测金属离子作用形成沉积。Shchukin 等<sup>[125]</sup> 首先将新制的 CdO 修饰电极放入含  $S^{2-}$  的溶液中, 在 CdO 表面形成 CdS 沉积; 然后将 CdO/CdS 修饰电极在另一不含空穴捕获剂的电解质中检测其光电流响应, 来检测  $S^{2-}$ 。该检测策略用于检测的金属离子比较多的是  $Cu^{2+}$  和  $Cd^{2+}$ 。由于 CuS 的溶度积常数比 CdS 的小, 当把以 CdS 或其复合物作为光电层的修饰电极浸入含有  $Cu^{2+}$  的溶液中, 通过离子交换会在 CdS 的表面生成  $Cu_xS$ 。所生成的  $Cu_xS$  在 CdS 表面相当于是一个激子阱 (exciton trapping), 由于它的形成使得载流子易于在激子阱中复合, 从而导致光电流的降低, 以此可以实现对  $Cu^{2+}$  的定量分析<sup>[126~128]</sup>。对于  $Cd^{2+}$  的检测一般是采用在电极表面沉积 CdS 或 CdSe 的方式来进行。田阳课题组<sup>[129]</sup> 将  $TiO_2$  NTs 电极浸入含有  $H_2SO_4$  和  $SeO_2$  的体系中, 随着  $Cd^{2+}$  加入量的增多, 在  $TiO_2$  NTs 上原位电沉积出 CdSe 纳米簇, 对  $TiO_2$  起到敏化作用, 使光电流增加, 以此实现对  $Cd^{2+}$  的定量分

析。基于类似的方法, 该课题组<sup>[130]</sup> 还在  $TiO_2$  NTs 和  $CdSO_4$  溶液体系中, 利用  $H_2S$  与  $Cd^{2+}$  反应生成的 CdS 在  $TiO_2$  NTs 上沉积敏化来检测  $H_2S$ 。

对于某些非电活性的被测物, 可以选择分子印迹(MIP) 与光电化学分析相结合的方法来实现高选择性检测的目的。Shi 等<sup>[131]</sup> 首次在  $TiO_2$  NTs 负载吡咯基聚合物作为增强光电层和 MIP 识别单元, 以信号增加的方式实现了对 2,4-D 的灵敏检测。同一课题组的 Chen 等<sup>[132]</sup> 和 Lu 等<sup>[133]</sup> 分别利用类似的方法实现了对微囊藻毒素(Microcystin-LR) 和双酚 A 的检测。于京华课题组<sup>[134, 135]</sup> 先后报道了利用聚邻苯二胺分子印迹膜修饰  $TiO_2$  NTs 构建光电化学传感器, 并用于毒死蜱(Chlorpyrifos) 和林丹(Lindane) 的特异性识别和检测。

在与 DNA 分析有关的检测中, 比较常用的方法是基于 Ru-联吡啶配合物与双链 DNA 的嵌合作用。郭良宏课题组在这方面做了很多工作。如果先将 Ru-联吡啶配合物固定在电极表面作为光电活性中心, 当溶液中加入未损伤的双链 DNA 时, 双链 DNA 就会键合在电极表面, 使光电流降低<sup>[136]</sup>; 而当 DNA 受到损伤后, 损伤的 DNA 会将 Ru-联吡啶配合物暴露出来, 使光电流响应增强<sup>[137, 138]</sup>。另一方面, 如果先将双链 DNA 固定在电极表面, 当 DNA 以双链完整形式存在时, 具有光电化学活性的 Ru-联吡啶配合物就可以嵌入到 DNA 双螺旋结构的凹槽中, 会产生较大的光电流; 当 DNA 受到损伤后, Ru-联吡啶配合物就会从 DNA 中脱离出来, 光电流降低。通过对比前后的光电流变化就可以对双链 DNA 损伤进行检测<sup>[139, 140]</sup>。随后, 该课题组将 Ru-联吡啶配合物与双链 DNA 的嵌合作用推广到了  $Hg^{2+}$ <sup>[141]</sup>、DNA 8-oxodGuo 损伤<sup>[142]</sup> 和 DNA 甲基化损伤检测<sup>[32]</sup> 等方面。

除了外加物理光源为激发源的检测过程外, 以化学发光(CL) 作为激发源, 并与光电化学检测结合起来的方法也有报道。张书圣课题组<sup>[143]</sup> 报道了以异鲁米诺- $H_2O_2$ - $Co^{2+}$  化学发光体系为光源, 通过间接法检测了癌细胞中的巯基化合物。Willner 课题组<sup>[144]</sup> 以 Hemin/G-四联体- $H_2O_2$  化学发光共振能量转移(CRET) 体系为激发源, 实现了对 GOx 酶活性和 DNA 的分析。

此外, 为了提高光电化学检测的灵敏度, 通过其他途径实现 signal-on 检测的策略也引起了人们的研究兴趣。张书圣课题组先后报道了基于 aptamer 与目标分子的识别反应间接 signal-on 检测癌细胞



中的三磷酸腺苷(ATP)<sup>[145]</sup>和基于溶菌酶与 aptamer 之间识别反应的反位阻效应 signal-on 检测溶菌酶<sup>[146]</sup>。类似地,Zhang 等<sup>[147]</sup>先将可以与双酚 A 特异识别的 aptamer 固定在光电层上,当在体系中加入双酚 A 后,双酚 A 与 aptamer 的识别反应使 aptamer 脱离光电层,实现了 signal-on 检测双酚 A。

## 5 光电化学传感器的发展前景

目前光电化学传感器中光电活性材料选择主要集中在 TiO<sub>2</sub>、ZnO、CdX(S、Se、Te)、Ru 金属配合物、有机染料等。为了促进电荷分离和电子传递,构建多级电荷分离体系、光电材料-电子传输介质复合等手段在光电化学体系的设计上得到了一些应用;在信号识别和传感模式上也有了多种实现方式。近年来,随着流动注射系统、微流控系统等的快速发展,将这些技术与光电化学分析结合起来,共同开发可用于多组分、多样品、高通量阵列检测系统逐渐引起了人们的关注<sup>[148,149]</sup>。此外,一种廉价、可快速制备的纸基光电分析体系也引起了人们的研究兴趣<sup>[150~152]</sup>。

总体来说,光电化学传感器仍处于起步阶段。首先,光电化学分析的原理主要借鉴于光电池、光电催化等过程的一般机理,光电化学分析的理论研究还比较零散,缺乏较为系统完备的理论体系;并且针对不断出现的新的目标物,仍需引入和开发新的信号识别模式。其次,目前广泛研究和应用的 TiO<sub>2</sub> 和量子点等材料仍存在一些不足,需要进一步拓展可用于光电化学分析的高活性和高稳定性的材料。第三,目前光电化学分析所用的检测设备大部分是实验室自制组装的,在不同研究中存在较大的差异;并且选用的光源信号一般较弱,检测灵敏度较低。因此需要进一步开发方便、灵敏、高稳定性的光电化学分析仪器。第四,基于光电化学分析的应用开发也是刚刚起步,如何在结合理论研究和仪器开发的基础上推动光电化学分析的实际应用也是今后研究的一个重要课题。

随着光电化学分析技术的不断发展,可以预期,光电化学传感器将会在分子测定、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,并展现出广阔的应用前景。

## 参考文献

- [1] Becquerel A E. C. R. Acad. Sci. 1839, 9: 145.
- [2] Brattain W, Garrett C. Bell Syst. Tech. J., 1955, 34: 129.
- [3] Dewald J. J. Phys. Chem. Solids, 1960, 14: 155.
- [4] Gerischer H. J. Electrochem. Soc., 1966, 113: 1174.
- [5] Kolb D, Przasnyski M, Gerischer H. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 1974, 54: 25.
- [6] Fujishima A, Honda K. Nature, 1972, 238: 37.
- [7] Gratzel M. Nature, 2001, 414: 338.
- [8] Zhang X, Guo Y, Liu M, Zhang S. RSC Adv., 2013, 3: 2846.
- [9] Ham M H, Choi J H, Boghossian A A, Jeng E S, Graff R A, Heller D A, Chang A C, Mattis A, Bayburt T H, Grinkova Y V, Zeiger A S, Van Vliet K J, Hobbie E K, Sligar S G, Wraight C A, Strano M S. Nat. Chem., 2010, 2: 929.
- [10] 张兆霞(Zhang Z X), 赵常志(Zhao C Z). 分析化学(Chin. J. Anal. Chem.), 2013, 41: 436.
- [11] Tan M X, Laibinis P E, Nguyen S T, Kesselman J M, Stanton C E, Lewis N S. Prog. Inorg. Chem., 1994, 41: 21.
- [12] 柳闽生(Liu M S), 杨迈之(Yang M Z). 化学通报(Chemistry), 1997, 20.
- [13] Lin Y, Yuan G, Liu R, Zhou S, Sheehan S W, Wang D. Chem. Phys. Lett., 2011, 507: 209.
- [14] Cohen C B, Weber S G. Anal. Chem., 1993, 65: 169.
- [15] Licht S. Colloids Surf. A, 1998, 134: 231.
- [16] 门洪(Men H), 胡德建(Hu D J), 穆胜伟(Mu S W), 靳继勇(Jin J Y), 王伟广(Wang W G). 传感器与微系统(Transducer and Microsystem Technologies), 2008, 27: 12.
- [17] 彭芳(Peng F), 朱德荣(Zhu D R), 司士辉(Si S H), 肖辉(Xiao H). 化学进展(Progress in Chemistry), 2008, 20: 586.
- [18] Liang M, Jia S, Zhu S, Guo L H. Environ. Sci. Technol., 2008, 42: 635.
- [19] 王光丽(Wang G L), 徐静娟(Xu J J), 陈洪渊(Chen H Y). 中国科学: 化学(Scientia Sinica Chimica), 2009, 39: 1336.
- [20] Sun B, Zhang K, Chen L, Guo L, Ai S. Biosens. Bioelectron., 2013, 44: 48.
- [21] Wang G L, Xu J J, Chen H Y. Biosens. Bioelectron., 2009, 24: 2494.
- [22] Wang K, Wu J, Liu Q, Jin Y, Yan J, Cai J. Anal. Chim. Acta, 2012, 745: 131.
- [23] Zhao X, Zhou S, Shen Q, Jiang L P, Zhu J J. Analyst, 2012, 137: 3697.
- [24] Tang J, Kong B, Wang Y, Xu M, Wang Y, Wu H, Zheng G. Nano Lett., 2013, 13: 5350.
- [25] Wang G L, Xu J J, Chen H Y, Fu S Z. Biosens. Bioelectron., 2009, 25: 791.
- [26] An Y, Tang L, Jiang X, Chen H, Yang M, Jin L, Zhang S, Wang C, Zhang W. Chem. Eur. J., 2010, 16: 14439.
- [27] Li Q W, Luo G A, Feng J, Cai D W, Ouyang Q. Analyst, 2000, 125: 1908.
- [28] Willner I, Patolsky F, Wasserman J. Angew. Chem. Int. Ed., 2001, 40: 1861.
- [29] Gao Z, Tansil N C. Nucleic Acids Res., 2005, 33: e123.
- [30] Lu W, Jin Y, Wang G, Chen D, Li J. Biosens. Bioelectron., 2008, 23: 1534.
- [31] Zhang X, Xu Y, Zhao Y, Song W. Biosens. Bioelectron., 2014, 26(5): 834~845.

- 2013, 39: 338.
- [32] Wu Y, Zhang B, Guo L H. Anal. Chem., 2013, 85: 6908.
- [33] Zhu Y, Cao H, Tang L, Yang X, Li C. Electrochim. Acta, 2009, 54: 2823.
- [34] Chen D, Zhang H, Li X, Li J. Anal. Chem., 2010, 82: 2253.
- [35] Du J, Yu X, Wu Y, Di J. Mater. Sci. Eng. C, 2013, 33: 2031.
- [36] Haddour N, Chauvin J, Gondran C, Cosnier S. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128: 9693.
- [37] Yao W J, Le Goff A, Spinelli N, Holzinger M, Diao G W, Shan D, Defrancq E, Cosnier S. Biosens. Bioelectron., 2013, 42: 556.
- [38] Zhao W W, Dong X Y, Wang J, Kong F Y, Xu J J, Chen H Y. Chem. Commun., 2012, 48: 5253.
- [39] Qian Z, Bai H J, Wang G L, Xu J J, Chen H Y. Biosens. Bioelectron., 2010, 25: 2045.
- [40] Zhao W W, Zhang L, Xu J J, Chen H Y. Chem. Commun., 2012, 48: 9456.
- [41] Zhao X, Zhou S, Jiang L P, Hou W, Shen Q, Zhu J J. Chem. Eur. J., 2012, 18: 4974.
- [42] Liu F, Zhang Y, Yu J, Wang S, Ge S, Song X. Biosens. Bioelectron., 2014, 51: 413.
- [43] Zen J M, Song Y S, Chung H H, Hsu C T, Senthil Kumar A. Anal. Chem., 2002, 74: 6126.
- [44] Wang C, Wu J, Wang P, Ao Y, Hou J, Qian J. Anal. Chim. Acta, 2013, 767: 141.
- [45] Zhang S, Li L, Zhao H. Environ. Sci. Technol., 2009, 43: 7810.
- [46] Mu Q, Li Y, Wang H, Zhang Q. CrystEngComm, 2011, 13: 6258.
- [47] Kang Q, Yang L, Chen Y, Luo S, Wen L, Cai Q, Yao S. Anal. Chem., 2010, 82: 9749.
- [48] Zhou Q, Zhang S, Yang X, Wu Q, Zhao H, Wu M. Sens. Actuators B, 2013, 186: 132.
- [49] Han D M, Ma Z Y, Zhao W W, Xu J J, Chen H Y. Electrochem. Commun., 2013, 35: 38.
- [50] Chamier J, Leaner J, Crouch A M. Anal. Chim. Acta, 2010, 661: 91.
- [51] Li H, Li J, Wang W, Yang Z, Xu Q, Hu X. Analyst, 2013, 138: 1167.
- [52] Li H, Li J, Yang Z, Xu Q, Hu X. Anal. Chem., 2011, 83: 5290.
- [53] Sun B, Chen L, Xu Y, Liu M, Yin H, Ai S. Biosens. Bioelectron., 2013, 51: 164.
- [54] Gill R, Zayats M, Willner I. Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47: 7602.
- [55] Wang G, Xu J, Chen H. Science China: Chemistry, 2009, 52: 1789.
- [56] Weber S G, Morgan D M, Elbicki J M. Clin. Chem., 1983, 29: 1665.
- [57] Dong D, Zheng D, Wang F Q, Yang X Q, Wang N, Li Y G, Guo L H, Cheng J. Anal. Chem., 2004, 76: 499.
- [58] Gao Z, Tansil N C. Nucleic Acids Res., 2005, 33: e123.
- [59] Raymond J E, Bhaskar A, Goodson T, Makiuchi N, Ogawa K, Kobuke Y. J. Am. Chem. Soc., 2008, 130: 17212.
- [60] Wang W, Shan D, Yang Y, Wang C, Hu Y, Lu X. Chem. Commun., 2011, 47: 6975.
- [61] Ikeda A, Nakasu M, Ogasawara S, Nakanishi H, Nakamura M, Kikuchi J. Org. Lett., 2009, 11: 1163.
- [62] Yamada H, Tanabe K, Nishimoto S. Org. Biomol. Chem., 2008, 6: 272.
- [63] Pandey P C, Weetall H H. Anal. Chem., 1994, 66: 1236.
- [64] Hu Y, Xue Z, He H, Ai R, Liu X, Lu X. Biosens. Bioelectron., 2013, 47: 45.
- [65] Tran T T, Li J, Feng H, Cai J, Yuan L, Wang N, Cai Q. Sens. Actuators B, 2013, 190: 745.
- [66] Shankar K, Basham J I, Allam N K, Varghese O K, Mor G K, Feng X, Paulose M, Seabold J A, Choi K S, Grimes C A. J. Phys. Chem. C, 2009, 113: 6327.
- [67] Su J, Feng X, Sloppy J D, Guo L, Grimes C A. Nano Lett., 2010, 11: 203.
- [68] Tu W, Dong Y, Lei J, Ju H. Anal. Chem., 2010, 82: 8711.
- [69] Cai J, Sheng P, Zhou L, Shi L, Wang N, Cai Q. Biosens. Bioelectron., 2013, 50: 66.
- [70] Li H, Li J, Xu Q, Hu X. Anal. Chem., 2011, 83: 9681.
- [71] Yang Y, Wen J, Wei J, Xiong R, Shi J, Pan C. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5: 6201.
- [72] Li X, Hu C, Zhao Z, Zhang K, Liu H. Sens. Actuators B, 2013, 182: 461.
- [73] Yue Z, Lisdar F, Parak W J, Hickey S G, Tu L, Sabir N, Dorfs D, Bigall N C. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2013, 5: 2800.
- [74] Sheeney-Haj-Ichia L, Basnar B, Willner I. Angew. Chem. Int. Ed., 2005, 44: 78.
- [75] Morozov S, Novoselov K, Katsnelson M, Schedin F, Elias D, Jaszczak J, Geim A. Phys. Rev. Lett., 2008, 100: 016602.
- [76] Wei L, Tezuka N, Uneyama T, Imahori H, Chen Y. Nanoscale, 2011, 3: 1845.
- [77] 王娟( Wang J ), 刘颖( Liu Y ), 张伟德( Zhang W D ). 化学进展( Progress in Chemistry ), 2011, 23: 1583.
- [78] Wang K, Liu Q, Dai L, Yan J, Ju C, Qiu B, Wu X. Anal. Chim. Acta, 2011, 695: 84.
- [79] Zhao X, Zhou S, Shen Q, Jiang L P, Zhu J J. Analyst, 2012, 137: 3697.
- [80] Li Y J, Ma M J, Yin G, Kong Y, Zhu J J. Chem. Eur. J., 2013, 19: 4496.
- [81] Yan J, Wang K, Liu Q, Qian J, Dong X, Liu W, Qiu B. RSC Adv., 2013, 3: 14451.
- [82] Zheng H, Ou J Z, Strano M S, Kaner R B, Mitchell A, Kalantar Zadeh K. Adv. Funct. Mater., 2011, 21: 2175.
- [83] Luo J, Hepel M. Electrochim. Acta, 2001, 46: 2913.
- [84] Zhang X, Li L, Peng X, Chen R, Huo K, Chu P K. Electrochim. Acta, 2013, 108: 491.
- [85] Peter L M, Wijayanthan K G U, Riley D J, Waggett J P. J. Phys. Chem. B, 2003, 107: 8378.

- [86] 王艳( Wang Y) , 黄剑锋( Huang J F) , 曹丽云( Cao L Y) , 吴建鹏( Wu J P) , 贺海燕( He H Y) . 陶瓷( Ceramics) , 2010 , 19.
- [87] Yin H , Sun B , Zhou Y , Wang M , Xu Z , Fu Z , Ai S. Biosens. Bioelectron. , 2013 , 51: 103.
- [88] Zhou Y , Xu Z , Wang M , Sun B , Yin H , Ai S. Biosens. Bioelectron. , 2014 , 53: 263.
- [89] Wang M , Yin H , Shen N , Xu Z , Sun B , Ai S. Biosens. Bioelectron. , 2014 , 53: 232.
- [90] Hu C , Zheng J , Su X , Wang J , Wu W , Hu S. Anal. Chem. , 2013 , 85: 10612.
- [91] Xu L , Xia J , Xu H , Qian J , Yan J , Wang L , Wang K , Li H. Analyst , 2013 , 138: 6721.
- [92] Lu Y , Xu J , Liu B , Kong J. Biosens. Bioelectron. , 2007 , 22: 1173.
- [93] Cooper J A , Woodhouse K E , Chippindale A M , Compton R G. Electroanalysis , 1999 , 11: 1259.
- [94] Tu W , Lei J , Wang P , Ju H. Chem. Eur. J. , 2011 , 17: 9440.
- [95] Hao Q , Wang P , Ma X , Su M , Lei J , Ju H. Electrochem. Commun. , 2012 , 21: 39.
- [96] Li H , Li J , Xu Q , Yang Z , Hu X. Anal. Chim. Acta , 2013 , 766: 47.
- [97] Cooper J A , Wu M , Compton R G. Anal. Chem. , 1998 , 70: 2922.
- [98] Haddour N , Cosnier S , Gondran C. Chem. Commun. , 2004 , 2472.
- [99] Wang G L , Yu P P , Xu J J , Chen H Y. J. Phys. Chem. C , 2009 , 113: 11142.
- [100] Zhang X , Li S , Jin X , Li X. Biosens. Bioelectron. , 2011 , 26: 3674.
- [101] Zhang X , Li S , Jin X , Zhang S. Chem. Commun. , 2011 , 47: 4929.
- [102] Zhao X , Zhou S , Jiang L P , Hou W , Shen Q , Zhu J J. Chem. Eur. J. , 2012 , 18: 4974.
- [103] Pardo-Yissar V , Katz E , Wasserman J , Willner I. J. Am. Chem. Soc. , 2002 , 125: 622.
- [104] Zhu W , An Y R , Luo X M , Wang F , Zheng J H , Tang L L , Wang Q J , Zhang Z H , Zhang W , Jin L T. Chem. Commun. , 2009: 2682.
- [105] Huang Q , Chen H , Xu L , Lu D , Tang L , Jin L , Xu Z , Zhang W. Biosens. Bioelectron. , 2013 , 45: 292.
- [106] Gong J , Wang X , Li X , Wang K. Biosens. Bioelectron. , 2012 , 38: 43.
- [107] Zhao W W , Yu P P , Xu J J , Chen H Y. Electrochem. Commun. , 2011 , 13: 495.
- [108] Zhao W W , Ma Z Y , Yu P P , Dong X Y , Xu J J , Chen H Y. Anal. Chem. , 2012 , 84: 917.
- [109] Kang Q , Chen Y , Li C , Cai Q , Yao S , Grimes C A. Chem. Commun. , 2011 , 47: 12509.
- [110] Li Y J , Ma M J , Zhu J J. Anal. Chem. , 2012 , 84: 10492.
- [111] Wang W , Bao L , Lei J , Tu W , Ju H. Anal. Chim. Acta , 2012 , 744: 33.
- [112] Zhao W W , Ma Z Y , Yan D Y , Xu J J , Chen H Y. Anal. Chem. , 2012 , 84: 10518.
- [113] Zhao W W , Ma Z Y , Xu J J , Chen H Y. Anal. Chem. , 2013 , 85: 8503.
- [114] Riedel M , Gobel G , Abdelmonem A M , Parak W J , Lisdat F. ChemPhysChem , 2013 , 14: 2338.
- [115] Li H , Hao W , Hu J , Wu H. Biosens. Bioelectron. , 2013 , 47: 225.
- [116] Khalid W , El Helou M , Murböck T , Yue Z , Montenegro J M , Schubert K , Göbel G , Lisdat F , Witte G , Parak W J. ACS Nano , 2011 , 5: 9870.
- [117] Yue Z , Zhang W , Wang C , Liu G , Niu W. Mater. Lett. , 2012 , 74: 180.
- [118] Yildiz H B , Freeman R , Gill R , Willner I. Anal. Chem. , 2008 , 80: 2811.
- [119] Kelly K L , Coronado E , Zhao L L , Schatz G C. J. Phys. Chem. B , 2003 , 107: 668.
- [120] Ghosh S K , Pal T. Chem. Rev. , 2007 , 107: 4797.
- [121] Wu X , Thrall E S , Liu H , Steigerwald M , Brus L. J. Phys. Chem. C , 2010 , 114: 12896.
- [122] Zhao W W , Tian C Y , Xu J J , Chen H Y. Chem. Commun. , 2012 , 48: 895.
- [123] Zhao W W , Wang J , Xu J J , Chen H Y. Chem. Commun. , 2011 , 47: 10990.
- [124] Zhao W W , Yu P P , Shan Y , Wang J , Xu J J , Chen H Y. Anal. Chem. , 2012 , 84: 5892.
- [125] Shchukin D G , Sviridov D V , Kulak A I. Sens. Actuators B , 2001 , 76: 556.
- [126] Wang G L , Xu J J , Chen H Y. Nanoscale , 2010 , 2: 1112.
- [127] Shen Q , Zhao X , Zhou S , Hou W , Zhu J J. J. Phys. Chem. C , 2011 , 115: 17958.
- [128] Wang P , Ma X , Su M , Hao Q , Lei J , Ju H. Chem. Commun. , 2012 , 48: 10216.
- [129] Liang Y , Kong B , Zhu A , Wang Z , Tian Y. Chem. Commun. , 2012 , 48: 245.
- [130] Li H , Tian Y , Deng Z , Liang Y. Analyst , 2012 , 137: 4605.
- [131] Shi H , Zhao G , Liu M , Zhu Z. Electrochem. Commun. , 2011 , 13: 1404.
- [132] Chen K , Liu M , Zhao G , Shi H , Fan L , Zhao S. Environ. Sci. Technol. , 2012 , 46: 11955.
- [133] Lu B , Liu M , Shi H , Huang X , Zhao G. Electroanalysis , 2013 , 25: 771.
- [134] Wang P , Dai W , Ge L , Yan M , Ge S , Yu J. Analyst , 2013 , 138: 939.
- [135] Wang P , Ge L , Li M , Li W , Li L , Wang Y , Yu J. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. , 2013 , 23: 703.
- [136] Liu S , Li C , Cheng J , Zhou Y. Anal. Chem. , 2006 , 78: 4722.
- [137] Liang M , Guo L H. Environ. Sci. Technol. , 2007 , 41: 658.
- [138] Liang M , Jia S , Zhu S , Guo L H. Environ. Sci. Technol. , 2008 , 42: 635.



- [139] Jia S , Liang M , Guo L H. J. Phys. Chem. B , 2008 , 112: 4461.
- [140] Liu Y , Jia S , Guo L H. Sens. Actuators B , 2012 , 161: 334.
- [141] Zhang B , Guo L H. Biosens. Bioelectron. , 2012 , 37: 112.
- [142] Zhang B , Guo L H , Greenberg M M. Anal. Chem. , 2012 , 84: 6048.
- [143] Ding C , Li H , Li X , Zhang S. Chem. Commun. , 2010 , 46: 7990.
- [144] Golub E , Niazov A , Freeman R , Zatsepin M , Willner I. J. Phys. Chem. C , 2012 , 116: 13827.
- [145] Zhang X , Zhao Y , Li S , Zhang S. Chem. Commun. , 2010 , 46: 9173.
- [146] Zhang X , Xu Y , Yang Y , Jin X , Ye S , Zhang S , Jiang L. Chem. Eur. J. , 2012 , 18: 16411.
- [147] Zhang Y , Cao T , Huang X , Liu M , Shi H , Zhao G. Electroanalysis , 2013 , 25: 1787.
- [148] Dilgin Y , Dilgin D G , Dursun Z , Gökçel H ? , Gligor D , Bayrak B , Ertek B. Electrochim. Acta , 2011 , 56: 1138.
- [149] Wang Y , Zang D , Ge S , Ge L , Yu J , Yan M. Electrochim. Acta , 2013 , 107: 147.
- [150] Wang P , Ge L , Ge S , Yu J , Yan M , Huang J. Chem. Commun. , 2013 , 49: 3294.
- [151] Wang Y , Ge L , Wang P , Yan M , Ge S , Li N , Yu J , Huang J. Lab Chip , 2013 , 13: 3945.
- [152] Ge L , Wang P , Ge S , Li N , Yu J , Yan M , Huang J. Anal. Chem. , 2013 , 85: 3961.