

## 光致电化学分析及其传感器的研究进展

张兆霞 赵常志\*

(青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042)

**摘 要** 基于光电化学现象而发展起来的光致电化学分析法具有选择性好、灵敏度高,而且仪器设备简单、易于微型化,已经成为一种极具应用潜力的分析方法。本文综述了近几年来光致电化学分析法及其传感器的研究进展。

**关键词** 光致电化学; 传感器; 综述

### 1 引 言

光致电化学是一些物质与激发态的光电材料之间发生了电子转移而引起光电流变化的光电化学现象<sup>[1]</sup>。光致电化学分析法就是基于这种光电化学现象而发展起来的。它的原理可简单表述为具有光电化学活性物质的分子受到光激发后,其外层电子可从基态跃迁到激发态。由于激发态分子具有很强的活性,能够直接或间接通过电子调节机理将电子转移到半导体电极的导带或其它具有较低能量水平的电极上,从而产生光电流。光电流的产生可能有以下两种机理: (1)如果溶液中存在还原剂分子,反应后产生的受激氧化态分子被还原到基态,继而再次参与光电化学反应,因此产生的光电流不间断; (2)如果溶液中存在猝灭剂分子(通常为电子供体或受体分子),激发态分子可与其发生电子转移反应,生成的氧化态或还原态粒子能够进一步从电极表面得到或失去电子,即可产生光电流,而光电活性分子重新回到基态参与反应<sup>[2]</sup>。光电流的强弱与辐射光的波长和强度、光电活性物质的性质、电极的种类和形状、偏压的大小以及电解质的组成有关。在原理上,光致电化学可以看作是电化学发光的逆过程。电化学发光分析法是基于电致发光检测光强度以达到检测的目的,而光致电化学分析法则利用光激发物质产生电子转移,通过直接或间接检测光电流的强弱实现检测目的。与电化学发光一样,其激发与检测是分步进行的。光致电化学方法是进行电流检测,具有设备简单、成本低廉的优点,可以通过单波长或普通光源与电化学检测设备组装,易于微型化和集成化。相对于电化学方法而言,由于光电流的产生类似于催化过程,加之空白值较低<sup>[3~7]</sup>,其灵敏度高于通常的电化学方法<sup>[8~11]</sup>。近年来,光致电化学分析法和光致电化学传感器已经得到了快速发展,并用于分析多种化合物<sup>[9~16]</sup>。实际上,将光能直接转换为电化学能的太阳能电池的研究已获得了重大进展<sup>[17~20]</sup>。光电材料的光激发电子转移以及电荷分离机理方面的研究也有相关报道,这都为开展光致电化学在分析化学中的研究奠定了坚实基础。在光致电化学分析法中,无机材料(如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdS}$  等半导体纳米粒子<sup>[21~23]</sup>),配合物如三联吡啶合钌及其衍生物<sup>[24,25]</sup>、过渡金属复合物<sup>[2,24~26]</sup>、有机材料(如卟啉类<sup>[27]</sup>、酞菁类<sup>[28,29]</sup>、吩噻嗪类<sup>[30,31]</sup>染料)及高分子导电聚合物<sup>[32]</sup>都可以作为光敏剂。由于复合材料比单一材料具有更高的光电转换效率,所以复合材料经常被用于光致电化学分析系统。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。常见的复合材料体系有  $\text{CdS-TiO}_2$ <sup>[33]</sup>、 $\text{ZnS-TiO}_2$ <sup>[32]</sup>、联吡啶钌类配合物- $\text{TiO}_2$ <sup>[34~37]</sup>等。可见,基于  $\text{TiO}_2$  的复合材料是目前研究最多的一种。也有采用  $\text{ZnO}$ <sup>[38~40]</sup>、 $\text{SnO}_2$ <sup>[41]</sup>、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ <sup>[42]</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[43]</sup>等其它宽禁带的半导体氧化物进行材料复合的报道。近年,研究者利用金纳米粒子或者碳纳米材料的导电性,发展了基于金纳米粒子或者碳纳米材

2012-07-16 收稿; 2012-11-15 接受

本文系山东省自然科学基金(No. 2009ZRB01393)和电分析化学国家重点实验室开放基金(No. SKLEAC201106)资助

\* E-mail: zhaocz@qust.edu.cn

料-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<sup>[44,45]</sup>、碳纳米管/CdS<sup>[22,47]</sup>、碳纳米管/CdSe<sup>[23,48]</sup>、卟啉/富勒烯/金纳米粒子和 CdS/金纳米粒子<sup>[49]</sup>等体系被发现具有较高的光电转换效率。另外,某些生物大分子(如细胞、蛋白质和 DNA)也可能具有参与光致电化学反应的潜力,通过光电流变化可以研究其与相关物质的相互作用。

光致电化学分析法不同于单一的化学发光或电化学分析法,它所依赖的光电化学系统不仅要有类似于光电池的光电效应,更重要的是待测物必须参与或影响系统的光电化学过程。因而,待测物与光电化学活性物质之间的直接或间接的物理、化学及生物作用就变得尤为重要。反之,由于有关化学和生物分子的参与,光致电化学分析法的发展也能促进光电化学和生物光电池的研究。此外,开展光致电化学分析法的研究需要在制备光电极的基础上构建一个光致电化学传感系统,光致电化学分析法与光致电化学传感器是相辅相成的两个侧面。鉴于此,本文对近年来光致电化学分析法及光致电化学传感器的代表性研究和发展前景进行评述。

## 2 基于纳米半导体光敏材料的光致电化学分析法

纳米材料有许多优越的物理特性,如大的表面积、催化活性、超导电性和光电性能。当纳米半导体光敏材料受到能量大于其禁带宽度的光照射时,电子由价带转移到导带,产生电子空穴对。如果采用适宜的方法抑制电子空穴对的复合,使电子转移到外电路的电极或者电子供体/电子受体中,就会产生光电流。基于这一原理,许多纳米半导体光敏材料被用于制备光致电化学传感器,应用于光致电化学分析中。其中,纳米 TiO<sub>2</sub> 和纳米 CdS 是常用的半导体光敏材料。

TiO<sub>2</sub> 是 N 型半导体,禁带宽度为 3.2 eV,属于紫外光(380 nm 以下)的激发范围,TiO<sub>2</sub> 价带上的电子(e<sup>-</sup>)在光的作用下可以被激发跃迁到导带,在价带上产生相应的空穴(h<sup>+</sup>)。所产生的 e<sup>-</sup>-h<sup>+</sup> 对,两者或再复合,或导带上的 e<sup>-</sup> 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 e<sup>-</sup> 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 h<sup>+</sup> 上,则产生阳极光电流;反之,则产生阴极光电流。如果被分析物能作为半导体的电子供体/电子受体或是能与溶液中的电子供体/受体发生反应的第 3 种物质,则均会引起 TiO<sub>2</sub> 电极光电流的改变。以纳米 TiO<sub>2</sub> 为光敏材料的光致电化学分析法及其传感器就是利用这种变化对分析物直接检测或对第 3 种物质进行间接测定的。

基于 TiO<sub>2</sub> 的特性,人们常用纳米 TiO<sub>2</sub> 制备光电极,用于光致电化学分析。Li 等<sup>[50]</sup>利用 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子和丝网印刷电极制备了检测有机磷农药(OP)的光致电化学传感器,线性范围为 0.02 ~ 1.0 μmol/L;检出限为 2.0 nmol/L。这是基于 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子和丝网印刷电极的结合的光致电化学传感器典型实例。

Tu 等<sup>[51]</sup>利用含有羧基的卟啉(TCPP)敏化 ZnO,增强了 ZnO 的光电转化效率,使其成为一个光致电化学的生化监测平台。利用该光电界面,作为电子供体的半胱氨酸捕获激发态 TCPP 的空穴,空穴又将电子注入到 ZnO 的导带中,然后电子转移到 ITO 电极上,导致光电流增加,从而检测生物样品中的半胱氨酸(见图 1)。Liu 等<sup>[52]</sup>为了快速、高通量地检测 DNA 损伤,将低温下烧结得到的 SnO<sub>2</sub> 纳米粒子薄膜固定在塑胶板上作为传感器的半导体电极,设计了一种微型版块结构的光致电化学

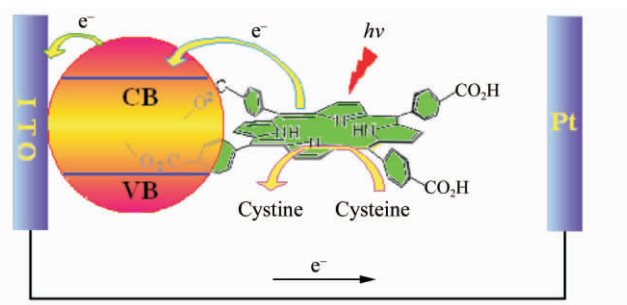


图1 在 TCPP-ZnO 修饰 ITO 电极上半胱氨酸氧化的光致电化学过程<sup>[51]</sup>

Fig 1 Schematic illustration of the photoelectrochemical process for oxidation of cysteine at the meso-tetra(carboxyphenyl)-porphyrin (TCPP)-ZnO-modified indium tin oxide (ITO) electrode (VB = valence band)<sup>[51]</sup>.

阵列传感器,成功地检测了由于化学物质引起的 DNA 损伤。与在导电玻璃上制备的单一传感器比较,这种阵列传感器可以快速、高通量地检测多种化学物质,检测时间只需 14 s。另外,该传感器还可以作为检测生物反应(如 DNA 杂交、抗原抗体反应、配体受体反应等)的高通量平台。Zhang 等<sup>[53]</sup>通过带正

电的 PDDA 和带负电的 CdSe 纳米粒子层层自组装,再用巯基乙酸包裹的方法制备了光活性膜电极, DNA 适体通过本身的胺基与 CdSe 的羧基的相互作用固定到电极上,制备了对 Ramos 细胞有高灵敏度和高特异性的无标记光致电化学传感器。传感器通过识别 DNA 适体实现对 Ramos 细胞进行检测,表现出较高的灵敏度和选择性。

纳米材料有很多形式,有些量子点(QDs)具有独特的光电活性。在生化传感器和生物分子-量子点杂交系统中,QDs 是非常有应用前景的标记试剂或非标记指示剂<sup>[54~61]</sup>。光激发 QDs 中的电子,从价带跃迁到导带,产生电子空穴对。当半导体 QDs 与电极结合时,有更好的光电化学性能。通过修饰 QDs,降低电子空穴对的复合几率,增大了光电流。Wang 等<sup>[63]</sup>利用 CdS 与生物材料的特异性作用,制备了一种无标记的光致电化学免疫传感器。该光电极表面的多层膜是通过带正电的 PDDA 与带负电的包裹有 CdS 量子点的巯基乙酸相互作用,在 ITO 电极上层层自组装而得到的。抗坏血酸(AA)作为电子供体,在介质中消耗光生空穴,使得 CdS 修饰电极在光激发下保持稳定的阳极光电流。为了进行免疫分析,通过包裹有 CdS 的巯基乙酸上的羧基与抗体上的胺基的相互作用,将山羊抗小鼠免疫球蛋白结合到修饰电极上。由于免疫球蛋白使免疫复合体位阻增大,光电流下降,从而测定免疫球蛋白,线性范围为 0.01 ~ 100  $\mu\text{g/L}$ ,检出限为 8.0  $\text{ng/L}$ <sup>[63]</sup>。此后,他们还将 CdS 修饰到 ITO 电极上,与三乙醇胺(TEA)中的  $\text{Cu}^{2+}$  组成  $\text{Cu}_x\text{S}$ -doped CdS 量子点,使其扰乱了 CdS 从导带到 ITO 电极的电子转移,致使光电流下降,成功制备了光致电化学  $\text{Cu}^{2+}$  传感器<sup>[64]</sup>。如图 2 所示,在 CdS 中加入  $\text{Cu}^{2+}$ ,致使  $\text{Cu}^{2+}$  固定在电极表面。当有光照时, $\text{Cu}^{2+}$  迅速转变成  $\text{Cu}^+$ 。由于 CdS 的表面被  $\text{Cu}^+$  取代,产生了  $\text{Cu}_x\text{S}$ ,导致了光电流的下降。这种基于量子点表面状态改变的光致电化学传感器开启了应用量子点制备光致电化学传感器的新途径。

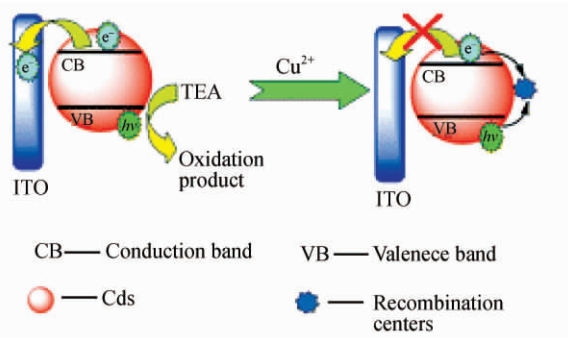


图 2 存在和不存在  $\text{Cu}^{2+}$  时 CdS QDs 的光电化学响应<sup>[64]</sup>

Fig 2 Photophysics of CdS quantum dots (QDs) in the absence and presence of  $\text{Cu}^{2+}$  <sup>[64]</sup>

### 3 以钌(II)-联吡啶配合物为光敏材料的光致电化学分析

Ru(II)-联吡啶配合物在光致电化学传感器中的应用,本质上是光致电化学效应引起的电子转移反应。Haddour 等<sup>[26]</sup>将 Ru(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 Ru(II)-联吡啶配合物固定到电极表面,使 Ru(II)配合物的光激发态能与溶液中的  $\text{CoCl}_3$  反应,转化为 Ru(III)-联吡啶配合物,最后 Ru(III)-联吡啶配合物在电极上接收电子,产生阴极光电流。修饰有 Ru(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  $\text{CoCl}_3$  之间的反应,使光电流降低。利用光电流的降低实现了霍乱毒素抗体的无标记高灵敏度光电化学免疫测定。Zhang 等<sup>[65]</sup>同样应用  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$  作为嵌入剂,测定由聚苯乙烯纳米球(PSNS)引起的 DNA 损伤。双链 DNA 修饰到半导体电极上, DNA 嵌入剂  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$  作为光电化学信号检测装置。当 DNA 修饰电极在 2.0 g/L PSNS 悬浮液中浸泡后,由于 DNA 的化学损伤使嵌入的  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$  分子减少,导致光电流下降。

Zhang 等<sup>[66]</sup>将  $\text{ClPO-H}_2\text{O}_2$ -9,10 二甲氧基蒽发光系统作为光源,激发嵌入到双链 DNA 中的光电活性物质  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$ ,用化学发光反应作为光源,制备了一种新型光致电化学 DNA 传感器。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  被注射进反应器后,化学发光激发了  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})^{2+}$  的光致电化学反应,从而 DNA 的杂交能被光电流所定量,检出限可达  $4.5 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 。该实验的巧妙之处在于利用发光波长与激发光波长的重叠,成功设计了化学发光-光致电化学系统。



## 4 以有机材料为光敏材料的光致电化学分析

Zhou 等<sup>[67]</sup>通过电化学沉积方法制备了纳米分支结构的金电极,在电极上修饰生物酰化聚噻吩衍生物(PTBL)后,产生较强的光电流。由于该电极的特殊形貌,不仅增加了光吸收,而且增强了光生载流子的传递,还提高了光电转换效率。基于这种优点,PTBL/Au 垂直定向纳米电极相比较 PTBL/Au 纳米粒子电极可以更快、更灵敏地检测链霉素和生物素的亲和反应。利用光敏物质卟啉可以制备核苷酸传感器<sup>[68]</sup>,该传感器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,将卟啉作为敏化试剂沉积到 ITO 电极上,作为光电极,检测的核苷酸可达到  $\mu\text{mol/L}$  级。Ikeda 等<sup>[69]</sup>认为核苷引起卟啉光电流降低的原因主要是:(1)核苷与卟啉作用后引起卟啉吸光度的降低;(2)核苷与卟啉衍生物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  $\text{PO}_4^{3-}$  阻碍了卟啉向 ITO 电极的电子传递。

最近,本课题组将吩噻嗪类染料硫堇聚合在 ITO 电极的表面,制备了聚硫堇光电极,该光电极同时具有光敏和电子受体的功能,能与电子供体  $\text{H}_2\text{O}_2$  组成了一个新的光致电化学系统。利用该光电界面耦合葡萄糖氧化酶对葡萄糖的催化反应,直接产生电子供体  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,通过检测由此产生的光电流,实现了对蛋白质活性的检测(见图 3)<sup>[69]</sup>。

$\text{H}_2\text{O}_2$  虽然是非常简单的分子,但它是  $\text{O}_2$  还原和生物体内氧化还原蛋白和酶催化反应的中间产物,通过检测  $\text{H}_2\text{O}_2$  不仅可以测定酶促反应的底物、产物或是酶本身的活性,还对于了解蛋白质在生命体内的生理作用及机制具有十分重要的意义。若以此为基础构建,具有过氧化氢酶功能的光致电化学仿生界面,模拟过氧化氢酶的功能,使其与电子供体  $\text{H}_2\text{O}_2$  组成光致电化学测量系统,可以实现对生物物质的高灵敏度的光致电化学检测和制备新型的生物化学传感器。

Zhao 等<sup>[70]</sup>将胆碱氧化酶( $\text{ChO}_x$ )固定在具有光电活性的聚硫堇光透电极的表面,利用壳聚糖和戊二醛键合胆碱氧化酶制备了光致电化学胆碱传感器。该传感器同时具有光敏和电子受体功能的聚硫堇光电界面,能与胆碱氧化酶对催化胆碱反应产生的电子供体  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生光致电化学反应。在底物胆碱( $\text{Ch}$ )的存在下, $\text{ChO}_x$  催化  $\text{Ch}$  生成电子供体  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,所以在不需要过氧化物酶的情况下,可以简单、灵敏、快速地测定  $\text{Ch}$  的量。该传感器对胆碱的测定范围为  $5.0 \sim 250 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ,灵敏度为  $65.7 \mu\text{A}/(\text{mol/L})$ ,并且应用该传感器检测胆碱,进而测定了商品卵磷脂中磷脂酰胆碱的含量。他们还分别将葡萄糖和鸟嘌呤氧化酶修饰在聚硫堇光电界面上,制备了葡萄糖和鸟嘌呤光致电化学传感器,进一步发展了聚硫堇/ $\text{H}_2\text{O}_2$  这一光致电化学系统在光致电化学分析中的应用<sup>[71,72]</sup>。

## 5 基于复合光电材料的光致电化学分析法

### 5.1 以无机复合物为光电材料的光致电化学分析法

前面介绍的无机光电材料和有机光电材料均属于单一光电材料。它们虽然具有光电转换性质,但是由于多种原因,光电转换效率不高。提高光电转换效率主要是通过两种方式:降低电子空穴对的复合几率和增大可见光区域的吸收。通过修饰量子点或者使量子点与其它大禁带宽度纳米粒子杂交,可以降低电子空穴对的复合几率。另外,运用窄禁带宽度的半导体纳米粒子,使电子从窄禁带宽度转移到大禁带宽度,有利于电荷分离,降低电子空穴对的复合几率。一种简便的增大可见光区域吸收方法就是采用有机染料增加光敏性<sup>[73]</sup>。另一种方法是可以掺杂合适的离子,如 N 掺杂<sup>[74,75]</sup>,S 掺杂等<sup>[76,77]</sup>。无机复合材料一般由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。

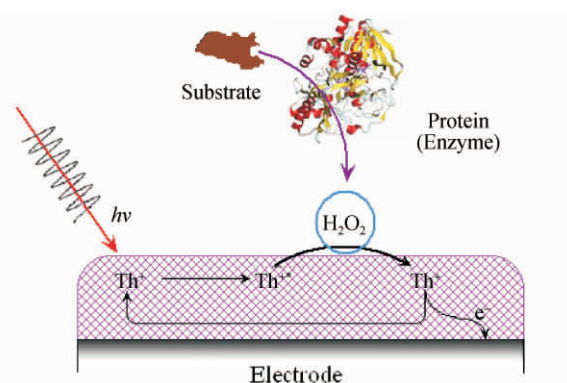


图3 聚硫堇光电界面的光致电化学响应原理<sup>[69]</sup>

Fig 3 Mechanism of photocurrent generation<sup>[69]</sup>

基于对污染水中痕量五氯苯酚 (PCP) 的检测需求, Kang 等<sup>[11]</sup> 制备了一种紫外光激发的无标记免疫传感器, 由修饰有  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列杂交的  $\text{CdSe}_x\text{Te}_{1-x}$  纳米晶体 (NCs) 制成。NCs 沉积到  $\text{TiO}_2$  内部和表面, 使其在可见光下有很高的光电转换效率。由于  $\text{TiO}_2$  大的表面积和生物相容性, 可以与 PCP 抗体发生共轭。因为传感器光电流的大小依赖于  $\text{TiO}_2$  的表面性能, PCP 与抗体的特异性结合可以改变电流大小, 检出限达到  $1 \text{ pmol}$ , 重现性良好, 可以对水样进行直接测定。图 4 显示了在  $\text{CdSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}/\text{TiO}_2\text{NT}$  电极中激发电子和空穴的高效率电子传导的理想能带构造模型, 与二重带的  $\text{CdSe/Te}$  或  $\text{CdTe/TiO}_2$  相比, 三重带的  $\text{CdSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}/\text{TiO}_2$  更有利于电子的注入和空穴的再生, 有利于光电流的提高。由于  $\text{TiO}_2$  的导带相比于  $\text{CdSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$  的导带陷阱更正,  $\text{CdSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$  中的光生电子注入到  $\text{TiO}_2$  的导带, 通过 Ti 基底进入到外电路, 同时  $\text{TiO}_2$  价带中的空穴进入到  $\text{CdSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$  的价带, 在那里积聚, 参与氧化反应。电子和空穴的新的传递路径导致了更高的光电转化效率。基于 PCP 与  $\text{CdSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}/\text{TiO}_2$  上修饰的抗体发生免疫反应, 形成了免疫复合物, 致使内部的光生空穴和分子扩散的位阻增大, 光电流下降, 成功地检测了污染物。

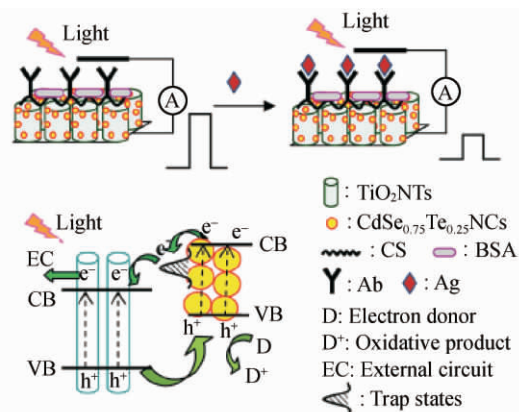


图 4 在  $\text{CdSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}/\text{TiO}_2\text{NT}$  电极中激发电子和空穴的高效率电子传导所构建的免疫传感器和理想的能带构造模型<sup>[11]</sup>

Fig. 4 Diagram of the immunosensor construction and ideal stepwise band edge structures for efficient transport of the excited electrons and holes in  $\text{CdSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}/\text{TiO}_2$  nanotube (NT) electrodes<sup>[11]</sup>

Zhao 等<sup>[78]</sup> 将 HRP 固定到  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  和 4-氯-1-萘酚 (4-CN) 的基质中, 可更灵敏地检测  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。通过  $\text{H}_2\text{O}_2$  HRP 加速了 4-CN 的氧化, 在光电极表面产生非溶解物质, 光电流受到影响, 检出限为  $5.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ 。他们还基于  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  复合材料的光致电化学界面, 利用壳聚糖对电极的修饰, 将  $\alpha$ -甲胎蛋白 (AFP) 抗体修饰在电极表面, 通过检测免疫反应对光电流的影响, 制备了无标记的 AFP 光电化学免疫传感器<sup>[79]</sup>。传感器的线性范围为  $0.050 \sim 50 \mu\text{g/L}$ , 可以用于临床免疫分析。如图 5 所示, 电子从宽禁带隙导带快速转移到窄带隙导带, 宽禁带隙半导体和窄带隙半导体促进了电荷分离。为了得到稳定并且较大和连续的光电流, 电子供体是必须的。有效的电子供体可以捕获光生空穴, 抑制电子空穴的复合。抗坏血酸 (AA) 是有效的电子供体, 氧化电位为  $0.185 \text{ V (vs. SCE)}$ , 可以很容易地被 CdS 产生的空穴 ( $E_0 = 1.38 \text{ V}$ ) 氧化。所以, 该文选择 AA 作为电子供体捕获 CdS 产生的空穴。

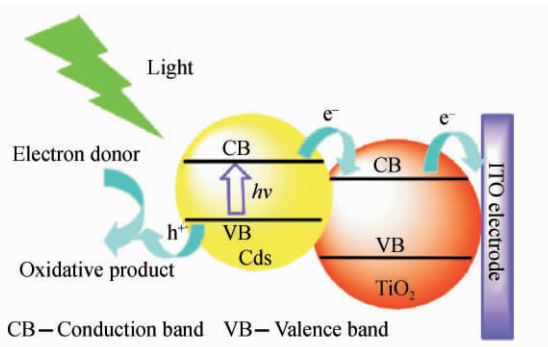


图 5  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  修饰电极的光电流响应机理<sup>[79]</sup>

Fig. 5 Photocurrent generation mechanism of  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  modified electrode<sup>[79]</sup>

An 等<sup>[5]</sup> 利用掺杂 Au 的  $\text{TiO}_2$  纳米管阵列, 设计了一种光电化学免疫传感器, 检测  $\alpha$ -突触核蛋白酶。光电流的大小与核蛋白的浓度呈线性关系, 线性范围为  $0.05 \sim 100 \mu\text{g/L}$ 。此方法灵敏度高, 稳定性和重现性好, 有望成为检测蛋白的先进方法。其检测机理是当  $\text{TiO}_2\text{-Au-Ab1-}\alpha\text{-SYN-}\{\text{Ab2-Au-GOx}\}$  免疫传感器在含有葡萄糖的溶液中进行检测时, 修饰在 Ti 箔上的葡萄糖氧化酶 (GOx) 催化葡萄糖产生葡萄糖酸和  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。  $\text{H}_2\text{O}_2$  作为电子供体消耗电极上光生空穴,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的生成量越大, 消耗的价带空穴也越多, 光电流越强。由于突触核蛋白酶的浓度与 GOx 标记物的量成比例, 通过光电流检测 GOx 催化产生的  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 可间接测定了突触核蛋白酶。

## 5.2 以有机-无机复合物为光电材料的光致电化学分析法

一种简便增大可见光区域吸收的方法就是采用有机染料增加光敏性。许多染料,如赤藓红 B、曙红、玫瑰红、罗丹明 B、甲苯基紫、硫堇、叶绿酸、卟啉和酞菁,都可用做敏化剂。

在有机材料结合无机材料方面, Qian 等<sup>[80]</sup>通过电沉积方法构建 CdS-PAMAM (聚酰胺-胺型树状高分子材料) 纳米复合膜, 制备了检测人类 SMMC-7721 型肝癌细胞的光致电化学传感器。传感器在电子供体 AA 的存在下, 控制偏压为 0 V (vs. Ag/AgCl) 即可产生阳极光电流。膜中的 PAMAM 消除了 CdS 纳米粒子表面的缺陷, 降低了空白电流, 使光电流显著增强。作为共价偶联反应, 伴刀豆球蛋白 (ConA) 经戊二醛连接到 CdS-PAMAM 薄膜上, 通过细胞上甘露糖基团与 ConA 的作用, 实现了对 SMMC-7721 细胞的检测, 线性范围为  $5.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^7$  cells/mL。Long 等<sup>[8]</sup>利用 Nafion 成膜的方法将 MV (甲基紫) 均匀地覆盖在 CdS 量子点表面, 然后通过静电作用将 MV-CdS 量子点固定在 ITO 电极上, 制备光致电化学检测半胱氨酸的光电极。电子从半胱氨酸转移到覆盖有 MV 的 CdS, 然后传递到 ITO 电极。光电流的增大归因于光敏的 CdS 量子点和电子受体 MV 之间的有效电子传递, 使光照下的电子加速转移, 复合几率下降。由于 MV 的中介作用, 使得激发电子从 CdS 的价带迅速转移到导带。同时, 半胱氨酸作为电子供体, 为价带提供电子, 导致电极产生连续的电子转移, 使光电流与半胱氨酸的量成正比。在相似的 CdSQDs-GSH-MV 体系中, 在光照下, CdS 量子点可将电子供体 GSH 的电子转移给  $MV^{2+}$ , 产生  $MV^{+}$ , 其迅速与氧反应, 产生  $MV^{2+}$ , 从而测定溶解氧 (DO) 的浓度。在最优条件下, 线性范围为 0.75 ~ 7.95 mg/L, 检出限为 0.23 mg/L<sup>[81]</sup>。

## 6 生物大分子在光致电化学传感器中的应用

在光致电化学传感器中, 除了上述光电材料, 还可利用某些生物大分子本身的光电流变化, 研究生物分子及其它物质与它们的相互作用。Kang 等<sup>[82]</sup>利用抗体修饰的  $TiO_2$  纳米电极结合修饰有 PAH 抗原和辣根过氧化物酶 (HRP), 制备了紫外光致电化学多环芳族烃 (PAH) 免疫传感器。HRP 催化反应促进电解质和电极之间的电子传递, 导致光催化活性提高。Chen 等<sup>[12]</sup>利用 TNs 修饰的 HRP 作为光活性阳极, 在可见光区检测  $H_2O_2$ 。利用 Ti 基底通过阳极氧化产生的 TNs, 可以提供更大的表面积, 统一性和兼容性更佳<sup>[83,84]</sup>。光致电化学高灵敏度检测小分子, 是基于适体与目标靶细胞-ATP 的识别<sup>[7]</sup>。通过 DNA 条形码的自组装和 DNA 在 Au 纳米粒子上的键合形成生物条形码。通过杂交, 生物条形码与适配体产生共轭。当目标靶分子 ATP 被引入时, 因为适体可以紧密且特异性地连接双链 DNA 目标靶分子, 当 DNA 双螺旋打开, 生物条形码释放到溶液中。同时,  $SnO_2$  修饰 ITO 电极用 APS (氨丙基三乙氧基硅烷) 进行硅烷化, 然后通过席夫基底的形成与交联试剂戊二醛发生反应, 剩余的醛基可以固定胺包裹的适体。然后释放的生物条形码可以被 ITO 电极上的适体捕获。为了形成更多的双链 DNA, 要加入互补 DNA, 然后光电化学活性物质  $Ru(bpy)_3dppz^{2+}$  可以插入到双链 DNA 的双螺旋结构中。光照后, 由于电子供体草酸钠的存在, 产生光电流。因为更多的 ATP 分子可以释放更多的生物条形码, 这些生物条形码可被 ITO 电极捕获, 就会有更多的  $Ru(bpy)_3dppz^{2+}$  被引入, 产生更强的光电流, 间接测定了 ATP。

## 7 光致电化学分析的研究趋势及其发展前景

近几年, 光致电化学分析及其传感器不断发展, 由于其具有光学和电化学方法的共同优点, 引起了广泛关注, 是非常有前景的分析方法。作为一种新的分析方法, 光致电化学分析法的优势及其传感器的性能还有很大的发展空间。对此, 我们认为应从以下几方面开展研究:

(1) 进一步开展光致电化学分析法的方法学研究。虽然光致电化学分析法近年来得到了快速发展, 在检测性能和生物传感研究上也有进步, 但与电化学、光化学分析法或电化学发光分析法相比, 光致电化学分析法的光电响应和电子转移机理还不甚明了, 方法缺乏规律性。因此, 需要从光致电化学分析法检测模式与信号传导机理的基础研究入手, 进行方法学的深入研究。

(2) 发现新的光电化学材料, 制备高光电转换效率的光电极。借助于材料科学和光电池的研究, 有

望发现更高转换效率的光电材料;利用复合材料或对光电极做进一步的修饰,提高光电界面的光电转换效率,也是发展光致电化学分析法和光致电化学传感器的有效途径。

(3) 发现和构建新的光致电化学反应体系。虽然具有光电化学活性的材料种类较多,但用于光致电化学分析的多集中在半导体纳米材料和传统的光电材料,且与分子相互作用构成功能匹配的光致电化学测定体系并不多。所以结合不同的光敏材料的特性以及被分析物的性质,寻找更多的反应平台,构建更多的反应体系,是发展光致电化学分析法的重要内容。

(4) 借鉴仿生催化界面的研究。分子仿生科学的内容之一是研究模拟生物体中蛋白质的催化作用。目前,用电化学方法结合其它技术来模拟研究生物体内的某些重要生化反应,研究仿生界面上的电催化,揭示生物体内的物质代谢和能量转换,发展高灵敏度和高选择性的生化分析方法和生物传感器的研究,已成为生命科学的重要前沿研究领域之一。在光致电化学分析法中,光电流产生的机理类似于电催化反应,并与某些生物催化反应的底物或产物相关联(如  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NADH}$  等),借鉴仿生催化界面的研究,可能是拓展光致电化学分析研究领域和扩大生物分子应用的关键步骤。

(5) 发展与其它分析方法的联用技术。单纯的光致电化学分析法还存在诸多不足,特别是在它的实际应用方面。应借鉴其它研究方法或发展与其它分析方法的联用技术,以利于光致电化学分析法的推广应用。其中关键是构建快速响应的光致电化学反应界面,实现光致电化学分析法与其它方法的衔接。

随着科学工作者的不断努力,在不远的将来,有望构建出更多的光致电化学分析法及其传感器,扩大光致电化学分析法所测定物质的范围,使其在分析检测、环境监测、食品安全、新药研制和医学研究等诸多方面发挥重要的作用。

## References

- 1 Wang G L, Xu J J, Chen H Y. *Sci China Ser B-Chem.*, 2009, 52(11): 1789 – 1800
- 2 Dong D, Zheng D, Wang F Q, Yang X-Q, Wang N, Li Y G, Guo L H, Cheng J. *Anal. Chem.*, 2004, 76(2): 499 – 501
- 3 Tu W, Lei J, Wang P, Huang X J. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17(34): 9440 – 9447
- 4 Chen X, Lee K A, Ha E M, Lee K M, Seo Y Y, Choi H K, Kim H N, Kim M J, Cho C S, Lee S Y, Lee W Z, Yoon J. *Chem. Commun.*, 2011, 47(46): 12515 – 12517
- 5 An Y R, Tang L L, Jiang X L. *Chem. Eur. J.*, 2010, 16(48): 14439 – 14446
- 6 Ding C, Li H, Li X, Zhang S. *Chem. Commun.*, 2010, 46(42): 7990 – 7992
- 7 Zhang X, Zhao Y, Li S, Zhang S. *Chem. Commun.*, 2010, 46(48): 9173 – 9175
- 8 Long Y T, Kong C, Li D W. *Small*, 2011, 7(12): 1624 – 1628
- 9 Sánchez S, Roldán M, Pérez S, Fábregas E. *Anal. Chem.*, 2008, 80(17): 6508 – 6514
- 10 Guo S L, Feng Y, Huang X J. *Anal. Chem.*, 2009, 81(23): 9730 – 9736
- 11 Kang Q, Yang L, Chen Y, Luo S, Wen L, Cai Q, Yao S. *Anal. Chem.*, 2010, 82(23): 9749 – 9754
- 12 Chen D, Zhang H, Li X, Li J H. *Anal. Chem.*, 2010, 82(6): 2253 – 2261
- 13 Pardo-Yissar V, Katz E, Wasserman J, Willner I. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(3): 622 – 623
- 14 Deng M Y, Yao Y M, Zhang Y, Shen Q. *Chem. Commun.*, 2004, (23), 2472 – 2473
- 15 Liang M M, Jia S, Zhu S C, Guo L H. *Sci. Technol.*, 2008, 42(2): 635 – 639
- 16 Tu W, Dong Y, Lei J, Huang J J. *Anal. Chem.*, 2010, 82(20): 8711 – 8716
- 17 Farrow B, Kamat P V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(31): 11124 – 11131
- 18 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(16): 6327 – 6359
- 19 Kongkanand A, Tvrdy K, Takechi K, Kuno M, Kamat P V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(12): 4007 – 4015
- 20 Chanmanee W, Watcharenwong A, Chenthamarakshan C R, Kajitvichyanukul P, Tacconi N R, Rajeshwar K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 965 – 974
- 21 Lee W, Lee J, Lee S, Yi W, Han S H, Cho B W. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(15): 153510 – 153510-3
- 22 Banerjee S, Wong S S. *Chem Commun*, 2004, (16): 1866 – 1867
- 23 Haremsza J M, Hahn M A, Krauss T D. *Nano Lett.*, 2002, 2(11): 1253 – 1258

- 24 Wang L R, Qu N, Guo L H. *Anal. Chem.*, 2008, 80(10): 3910 – 3914
- 25 Liang M M, Liu S L, Wei M Y, Guo L H. *Anal. Chem.*, 2006, 78(2): 621 – 623
- 26 Haddour N, Chauvin J, Gondran C, Cosnier S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(30): 9693 – 9698
- 27 Lu W, Jin Y, Wang G, Chen D, Li J H. *Biosens. Bioelectron.*, 2008, 23(10): 1534 – 1539
- 28 LI Pu, XU Jian-Mei, ZHANG De. *Energy and Environment*, 2007, (4): 52 – 54  
李 甫, 徐建梅, 张 德. *能源与环境*, 2007, (4): 52 – 54
- 29 Choi H G, Min J, Lee W H, Choi J W. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2002, 23(4): 327 – 337
- 30 Dilgin Y, Dursun Z, Nisli G. *Anal. Chim. Acta*, 2005, 542(2): 162 – 168
- 31 Cooper J A, Woodhouse K E, Chippindale A M. *Electroanal.*, 1999, 11(17): 1259 – 1265
- 32 NIU Shu-Yun, PENG Kun, KOU Jin. *J. Liaoning Normal Univ.*, 2003, 26(1): 63 – 67  
牛淑云, 彭 鲲, 寇 瑾. *辽宁师范大学学报*, 2003, 26(1): 63 – 67
- 33 Garza L, Saponjic Z V, Rajh T, Dimitrijevic N M. *Chem. Mater.*, 2006, 18(11): 2682 – 2688
- 34 Lahav M, Heleg-Shabtai V, Wasserman J. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122(46): 11480 – 11487
- 35 Yi X Y, Wu L Z, Tung C H. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(40): 9468 – 9474
- 36 Torres G R, Dupart E, Mingtaud C. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104(40): 9487 – 9490
- 37 YANG Hong-Xun, HUANG Miao-Liang, HAN Peng, JIANG Qi-Wei, WU Zi-Bao, WU Ji-Huai. *Materials Review*, 2006, 20(9): 120 – 127  
杨宏训, 黄妙良, 韩 鹏, 姜奇伟, 吴子豹, 吴季怀. *材料导报*, 2006, 20(9): 120 – 127
- 38 Redmond G, Fitzmaurice D, Grätzel M. *Chem Mater*, 1994, 6(5): 686 – 691
- 39 Rensmo H, Keis K, Lindström H, Södergren S, Solbrand A, Hagfeldt A, Lindquist S-E. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101(14): 2598 – 2601
- 40 Katoh R, Furube A, Tamaki Y, Yoshihara T, Murai M, Hara K, Murata S, Arakawa H, Tachiya M. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, 166(1): 69 – 74
- 41 Chappel S, Zaban A. *Sol Energy Mat And Sol Cells*, 2002, 71(2): 141 – 152
- 42 Lenzmann F, Krueger J, Burnside S, Brooks K, Grätzel M, Gal D, Rühle S, Cahen D. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105(27): 6347 – 6352
- 43 Palomares E, Clifford J N, Haque S A, Lutz T, Durrant J R. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(2): 475 – 482
- 44 Brown P, Kamat P V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(28): 8890 – 8891
- 45 Sheeney-Haj-Khia L, Basnar B, Willner I. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(1): 78 – 83
- 46 Banerjee S, Wong S S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(34): 10342 – 10350
- 47 Robel I, Bunker B, Kamat P V. *Adv. Mater.*, 2005, 17(20): 2458 – 2463
- 48 Hasobe T, Imahori H, Kamat P V, Ahn T K, Kim S K, Kim D, Fujimoto A, Hirakawa T, Fukuzumi S. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(4): 1216 – 1228
- 49 Sheeney-Haj-Ichia L, Pogorelova S, Gofer Y. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, 14(5): 416 – 424
- 50 Li H, Li J, Yang Z. *Anal. Chem.*, 2011, 83(13): 5290 – 5295
- 51 Tu W, Lei J, Wang P, Ju H. *Chem. Eru. J.*, 2011, 17( 34) : 9440 – 9477
- 52 Liu Y, Jia S, Guo L H. *Sensors and Actuators: Chemical*, 2012, 161(1): 334 – 340
- 53 Zhang X, Li S, Jin X, Li X. Zhang S. *Biosens. Bioelectron.*, 2011, 26(8): 3674 – 3678
- 54 Jie G, Liu B, Pan H, Zhu J J, Chen H Y. *Anal. Chem.*, 2007, 79(15): 5574 – 5581
- 55 Eggenberger K, Merkulov A, Darbandi M, Nann T, Nick P. *Bioconjugate Chem.*, 2007, 18, (6): 1879 – 1886
- 56 Hahn M A, Tabb J S, Krauss T D. *Anal. Chem.*, 2005, 77(15): 4861 – 4869
- 57 Hansen J A, Mukhopadhyay R, Hansen J, Gothelf K V. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(12): 3860 – 3861
- 58 Hansen J A, Wang J, Kawde A N, Xiang Y, Gothelf K V, Collins G. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(7): 2228 – 2229
- 59 Wang J, Liu G, Merko A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(11): 3214 – 3215
- 60 Stoll C, Kudera S, Parak W J, Lisdorf F. *Small*, 2006, 2(6): 741 – 743
- 61 Willner I, Patolsky F, Wasserman J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40(10): 1861 – 1864
- 62 Tel-Vered R, Yehzekeli O, Yildiz H B, Wilner O I, Willner I. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2008, 47(43): 8272 – 8276
- 63 Wang G L, Yu P P, Xu J J, Chen H Y. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(25): 11142 – 11148



- 64 Wang G L, Xu J J, Chen H Y. *Nanoscale*, 2010, 2(7): 1112 – 1114
- 65 Zhang B T, Du X, Jia S P, Guo L H. *Sci. China Ser. B-Chem.*, 2011, 54(8): 1260 – 1265
- 66 Zhang X, Zhao Y, Zhou H, Qu B. *Biosens. Bioelectron.*, 2011, 26(5): 2737 – 2741
- 67 Zhou H, Tang Y, Zhai J, Wang S, Tang Z, Jiang L. *Sensors*, 2009, 9: 1094 – 1107
- 68 Ikeda A, Nakasu M, Ogasawara S, Nakanishi H, Nakamura M and Kikuchi J. *Org. Lett.*, 2009, 11(5): 1163 – 1166
- 69 ZHAO Chang-Zhi, YU Jia, ZHAO Gai-Shuang, JIAO Kui. *Scientia Sinica Chimica*, 2011, 41(6): 1075 – 1080  
赵常志, 俞佳, 赵改爽, 焦奎. *中国科学 B 辑: 化学*, 2011, 41(6): 1075 – 1080
- 70 ZHAO Chang-Zhi, YU Jian, ZHAO Gai-Shuang, JIAO Kui. *Chinese J. Anal. Chem.*, 2011, 39(6): 886 – 889  
赵常志, 俞佳, 赵改爽, 焦奎. *分析化学*, 2011, 39(6): 886 – 889
- 71 Zhao C, Zhang Z, Zhao Y, Yu J, *Chin. J. Chem.*, 2012, 30: 1851 – 1856
- 72 ZHAO Chang-Zhi, ZHAO Gai-Shuang, ZHANG Zhao-Xia, LIANG Jun-Yu. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70 (12): 1401 – 1406  
赵常志, 赵改爽, 张兆霞, 梁俊钰. *化学学报*, 2012, 70(12): 1401 – 1406
- 73 Ji P, Takeuchi M, Cuong T-M, Zhang J, Matsuka M, Anpo M. *Res. Chem. Intermed.*, 2010, 36: 327 – 347
- 74 Sakthivel S, Kisch H. *Angew. Chem.*, 2003, 115(40): 5057 – 5060
- 75 Khan S U M, Al-Shahry M, Ingler W B. *Science*, 2002, 297(5590): 2243 – 2245
- 76 Umebayashi T, Yamaki T, Itoh H. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81(3): 454 – 456
- 77 Umebayashi T, Yamaki T, Yamamoto S. *Appl. Phys.*, 2003, 93(9): 5156 – 5160
- 78 Zhao W W, Yu P P, Xu J J, Chen H Y. *Electro Chem. Commun.*, 2011, 13(5): 495 – 497
- 79 Wang G L, Xu J J, Chen H Y, Fu S Z. *Biosens. Bioelectron.*, 2009, 25: 791 – 796
- 80 Qian Z, Bai H J, Wang G L, Xu J J, Chen H Y. *Biosens. Bioelectron.*, 2010, 25: 2045 – 2050
- 81 Kong C, Qin L, Liu J, Zhong X, Zhu L, Long Y T. *Analytical Method*, 2010, 2(8): 1056 – 1062
- 82 Kang Q, Chen Y, Li C, Cai Q, Yao S, Grimes C A. *Chem. Commun.*, 2011, 47(46): 12509 – 12511
- 83 Macak J M, Tsuchiya H, Schmuki P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44(14): 2100 – 2102
- 84 Yoriya S, Paulose M, Varghese O K, Mor G K, Grimes C A. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111(37): 13770 – 13777

## Progress of Photoelectrochemical Analysis and Sensors

ZHANG Zhao-Xia, ZHAO Chang-Zhi\*

(College of Chemistry & Molecular Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

**Abstract** The photoelectrochemical process, an electrochemical process in the light, is the phenomenon of photocurrent change caused by electron transfer between some of the substances and the excited states of photoelectric materials. The photoelectrochemical analysis based on this phenomenon has a great application potential for analytical chemistry because of good selectivity, high sensitivity, simple equipment and easy miniaturization. In the paper, the progress of photoelectrochemical analysis and its sensors is reviewed through 84 literatures in recent years.

**Keywords** Photoelectrochemical; Sensors; Review

(Received 16 July 2012; accepted 15 November 2012)