

基于Au/BiOBr-ZnIn₂S₄的光电化学传感器对血清素超灵敏检测

郭旭, 蔡燕, 姚勇, 陈婷婷*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2023年7月1日; 录用日期: 2023年7月22日; 发布日期: 2023年8月1日

摘要

目的: 本研究通过溶剂热法制备溴氧化铋(BiOBr)纳米花, 然后用原位生长法, 在BiOBr表面生长一层ZnIn₂S₄, 制备BiOBr-ZnIn₂S₄复合材料。此外, 还通过热还原法制备了尺寸均一的金纳米粒子(Au NPs), 将二者复合后(Au/BiOBr-ZnIn₂S₄)用于血清素(5-hydroxytryptamine, 5-HT)的光电化学检测。Au/BiOBr-ZnIn₂S₄复合物, 在检测血清素时有显著的光电流响应, 这主要原因是: 首先, 在可见光照下, BiOBr能持续的产生光生电子(e⁻)和空穴(h⁺), 电子流动产生光电流, 并且h⁺可以加速待测物溶液中的血清素的氧化, 有效增强光电流强度; 其次, 通过原位生长法合成BiOBr-ZnIn₂S₄复合材料可以提高载流子的分离和转移效率, 从而抑制电子-空穴对的重组, 提高光电流; 接着, Au NPs的局域表面等离子共振效应(LSPR)以及较高的电导率, 可以增加电化学反应速率以及电荷传递速率, 进一步增加光电流响应; 最后, 通过三种材料的协调作用, 实现对血清素的超灵敏检测。该光电传感器检测血清素时的浓度范围在0.1~100 μM之间, 检出限为0.04 μM, 表明基于Au/BiOBr-ZnIn₂S₄复合物的光电化学传感器对血清素具有较好的检测效果。该光电化学传感器还拥有制作简单、稳定性好和灵敏度高等优点, 为今后这类生物小分子检测传感器的构建提供了思路。

关键词

金纳米粒子, 溴氧化铋, 硫化铟锌, 生物小分子, 光电化学传感器

Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ Based Photoelectrochemical Sensor for Ultrasensitive Detection of Serotonin

Xu Guo, Yan Cai, Yong Yao, Tingting Chen*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

*通讯作者。

文章引用: 郭旭, 蔡燕, 姚勇, 陈婷婷. 基于 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 的光电化学传感器对血清素超灵敏检测[J]. 分析化学进展, 2023, 13(3): 330-339. DOI: 10.12677/aac.2023.133036

Abstract

Purpose: In this study, bismuth bromide oxide (BiOBr) nanoflowers were prepared by solvothermal method, and then a layer of ZnIn₂S₄ was grown on the surface of BiOBr by *in situ* growth method to prepare BiOBr-ZnIn₂S₄ composites. In addition, uniformly sized gold nanoparticles (Au NPs) were prepared by thermal reduction, and the two were compounded (Au/BiOBr-ZnIn₂S₄) for the photoelectrochemical detection of serotonin (5-hydroxytryptamine, 5-HT). Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ complex has a significant photocurrent response when detecting serotonin, which is mainly because: first, under visible light, BiOBr can continue to produce photogenerated electrons (e⁻) and holes (h⁺), electron flow generates photocurrent, and h⁺ can accelerate the oxidation of serotonin in the solution to be analyte, effectively enhancing the photocurrent intensity; Secondly, the BiOBr-ZnIn₂S₄ composite synthesized by *in situ* growth can improve the separation and transfer efficiency of carriers, thereby inhibiting the recombination of electron-hole pairs and increasing the photocurrent. Then, the local surface plasmon resonance effect (LSPR) and high conductivity of Au NPs can increase the electrochemical reaction rate and charge transfer rate, and further increase the photocurrent response. Finally, the ultrasensitive detection of serotonin is achieved through the coordinated action of the three materials. The concentration range of serotonin detected by the photoelectric sensor was between 0.1~100 μM, and the detection limit was 0.04 μM, indicating that the photoelectrochemical sensor based on Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ complex had a good detection effect on serotonin. The photoelectrochemical sensor also has the advantages of simple production, good stability and high sensitivity, which provides ideas for the construction of such biological small molecule detection sensors in the future.

Keywords

Au NPs, BiOBr, ZnIn₂S₄, Small Biological Molecules, Photoelectrochemical Sensors

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

血清素, 通过色氨酸由人体合成的一种单胺, 是中枢神经系统里一种已知的神经递质, 主要由人体肠胃道合成(~95%), 用于参与认知、调节情绪、影响睡眠、注意力和疼痛的物质[1]。血清素通过调节神经元的兴奋性和突触的可塑性来调节人的行为, 其浓度异常可能导致多种精神疾病, 例如攻击冲动、抑郁、焦虑等[2]。经研究发现, 例如类癌、抑郁症、糖尿病等许多疾病的发生都伴随着血清素水平的变化, 因此需要一种方便且快捷的方法用于及时监测的血清素水平[3] [4] [5]。到目前为止, 血清素检测中常见的检测方法有高效液相色谱法[6]、光谱法[7]、荧光法[8] [9]、电化学检测法[5] [10]、光电化学检测法[11]等。其中, 电化学检测法因为操作简单、价格低廉且灵敏度高而受到学者们的广泛关注。光电化学检测法是在电化学检测法的基础上发展的, 相较于电化学检测法, 光电化学检测法凭借激发源(光)和检测信号(电)的不同, 将信号分开, 有着更低的背景信号, 所以光电化学检测法有较高的信噪比和灵敏度。然而, 所选取并使用的光电化学材料性能的优劣是影响光电化学检测法的性能关键决定性因素, 因为好的光电

活性材料才能在反应过程中提供高且稳定的检测光电流。

卤氧化铋因为绿色环保、合成成本低、光电化学性能好等特性吸引了许多关注。其中，溴氧化铋(BiOBr)纳米花，因其特别的四方相结构，相关原子和轨道被提供充足的极化空间，可形成内部电场。该电场能使电子和空穴对有效分离。最终，材料不仅拥有较好的可见光利用能力而且还能在光照下产生较高的光电流，应而获得广泛研究[12]。其中，禁带宽度适中(~ 2.7 eV)并且可见光吸收范围较宽，溴氧化铋(BiOBr)有着较好的可见光利用能力。然而，电荷转移速率低以及电荷重组率高，限制了BiOBr在光电化学领域的应用[13]。硫化铟锌(ZnIn_2S_4)理论带隙约为2.35 eV，其中导带在 -0.8 eV，而价带在1.55 eV处[14]。理论上 ZnIn_2S_4 和BiOBr的导带和价带可以交错开，交错的带隙使得电化学反应过程中材料上的光生电子-空穴对有效分离，抑制电荷的重组，从而增加了光电流，所以BiOBr- ZnIn_2S_4 复合物具有较好的光电化学活性。金纳米粒子(Au NPs)有如局域表面等离子共振效应(LSPR)、拉曼效应以及荧光效应等特殊的光电化学性质[15]，以及稳定性高、形貌多样、易于功能化等优点。通过将Au NPs与光电活性材料复合或者用带有特定基团的物质功能化，不仅可以增强材料的光电化学性能还可以赋予材料对检测物质的特异性识别能力，实现高性能的光电化学应用[16]。

本课题通过热还原法合成了均匀的金纳米粒子以及溶剂热法制备了BiOBr纳米花，并通过原位生长法，在BiOBr纳米花表面生长一层 ZnIn_2S_4 ，制备成BiOBr- ZnIn_2S_4 复合物。将BiOBr- ZnIn_2S_4 复合物和Au NPs通过搅拌机磁力搅拌一段时间，制备Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 纳米复合材料，将其修饰到电极上用于光电化学检测血清素。实验结果表明该电极对血清素有较好的检测效果，这可能归因于三种材料之间的协同效应。如图1所示，检测过程中，BiOBr吸收电子发生跃迁所需要的光能，然后电子发生跃迁产生电子-空穴对，其中空穴可将血清素氧化，产生光电流；而电子发生流动产生电信号；通过 ZnIn_2S_4 修饰BiOBr，由于两者带隙错开，可以有效促进电子-空穴对分离，抑制电荷重组；同样的是，Au NPs在可见光照射下发生局域表面等离子效应(LSPR)通过加速电荷传递抑制BiOBr纳米花上电荷复合，在三者的协同作用下，显著提高光电化学检测血清素的能力。

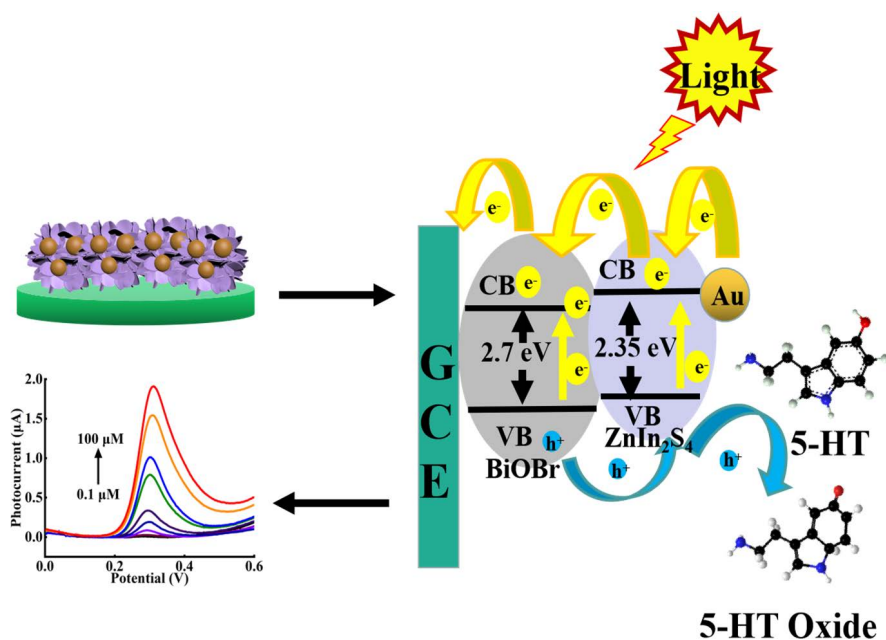


Figure 1. Detection mechanism of Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 photoelectrochemical sensor

图 1. Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 光电化学传感器的检测机理图

2. 实验部分

2.1. 仪器与试剂

四水合四氯金酸($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)购买于西格玛公司, 二水合柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{Cit} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、无水柠檬酸(H_3Cit)购买自国药集团化学试剂有限公司, 铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、多巴胺($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$, DA)、购买自南通飞宇生物科技有限公司, 尿酸($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$, UA)、无水葡萄糖、($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, Glu)、硫代乙酰胺(TAA)、氯化锌(ZnCl_2)、氯化铟(InCl_3)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)购买自上海麦克林生化科技有限公司, 氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, AA)、二水合磷酸二氢钠($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和十二水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 亚铁氰化钾三水合物($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)购买自上海易恩化学技术有限公司。实际本实验中使用的所有试剂均为分析级。铂网电极、饱和甘汞电极(SCE)、玻碳电极(LGC-3mm)购买自天津市艾达恒晟有限公司。

2.2. 实验方法

2.2.1. Au NPs 的制备

Au NPs 的制备参照文献合成方法[17]。首先, 小心地移取王水注入含有搅拌子的烧瓶内, 浸泡去除杂质, 30 min 后将王水小心地倒回盛放王水的容器, 并用超纯水冲洗烧瓶内壁数次以完全去除残留王水, 烧瓶移入烘箱烘干待用; 接着, 量取 150 mL 超纯水并注入到烧瓶中, 烧瓶盖上塞子并置于油浴锅内加热, 提升搅拌子转速可以加快超纯水沸腾; 接着, 用移液枪将 0.9 mL 和 2.1 mL 浓度为 0.1 M 的柠檬酸以及柠檬酸钠溶液, 分别快速滴加到含有沸腾超纯水的烧瓶中搅拌 15 分钟(允许冷凝); 然后, 将浓度为 25.4 mM 的四氯金酸溶液吸取 1 mL 快速注入到上述溶液中, 磁力搅拌 3 分钟后, 去除烧瓶底部硅油并立即转入冰水终止反应, 得到亮红色澄清的 Au NPs 溶液; 之后, 将得到的 Au NPs 离心收集, 用超纯水离心洗涤 3 次, 以去除柠檬酸和柠檬酸钠; 最后, 将产物分散到 12.5 mL 超纯水中, 以备使用。

2.2.2. BiOBr 纳米花的制备

首先, 用 30 mL 超纯水和乙二醇(二者比例是 1:5)的混合溶液溶解 0.485 g 的五水合硝酸铋, 超声分散使溶液变得澄清透明; 其次, 通过搅拌子搅拌 30 min 将 0.400 g 的聚乙烯吡咯烷酮充分分散在混合溶液内; 接着, 加入 0.119 g 溴化钾并搅拌 30 min, 溴化钾的作用是提供 Br 源, 得到分散均匀的白色悬浊液; 然后, 将上述溶液移至高压釜中, 烘箱保持 160°C (3 h); 最终, 待反应釜完全冷却后, 用滴管移出乳白色液体至离心管, 产物分别用乙醇和超纯水离心水洗多次, 最终产物用冷冻干燥机冷冻干燥一夜后保存待用。

2.2.3. BiOBr-ZnIn₂S₄ 复合材料的制备

首先, 在 250 mL 的圆底烧瓶中加入 BiOBr 0.1525 g (0.5 mmol)和 100 mL 的超纯水, 磁力搅拌 20 min; 然后, 依次加入 0.2700 g (2 mmol) ZnCl_2 , 0.4400 g (2 mmol) InCl_3 和 0.3000 g (4 mmol)硫代乙酰胺(TAA), 磁力搅拌 20 min 形成悬浊液; 接着, 混合溶液在连续磁力搅拌的 80°C 的油浴锅中加热 2 h; 最后, 用乙醇和超纯水离心产物数次, 产物在烘箱内 60°C 下干燥一夜。

2.2.4. Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 复合材料的制备

上文制备的 Au NPs 溶液取 0.2 mL 以及称取 3.83 mg BiOBr-ZnIn₂S₄ 粉末, 置于 1.8 mL 超纯水中, 用搅拌子磁力搅拌 40 min, 制备 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 分散液以待使用。

3. 结果与讨论

3.1. BiOBr、BiOBr-ZnIn₂S₄、Au NPs 以及 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 复合材料的形貌表征

材料的微观形貌以及尺寸可以通过扫描电子显微镜(SEM)进行表征。图 2(A)为 BiOBr 样品的 SEM 图

像, 图中可以看出 BiOBr 是尺寸在 500 nm 左右的花状微球, 主要由片层状结构组成的。花状微球状结构使得 BiOBr 相比其他材料有着更大的比表面积以及更多的反应活性位点, 此外片层状结构能有效增加可将光的吸收 [18], 提高材料的光电化学性能, 所以 BiOBr 有着较好的光电化学性能。图 2(B) 是 BiOBr-ZnIn₂S₄ 样品的 SEM 图像。相比于 BiOBr, BiOBr-ZnIn₂S₄ 样品的花瓣更加密集, 而且片状结构表面更加粗糙, 粗糙的表面不仅能在反应过程中提供更多的反应活性位点 [19], 而且有利于材料进行吸附以及也有便于光能的利用, 能增强材料的光电活性。图 2(C) 展示的是 Au NPs, 表明所合成的 Au NPs 具有较好的分散性。图 2(D) 展示的是 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 复合物的微观形貌, 虽然添加的 Au NPs 含量较少, 但是仍然可以在图中红色圆圈中看到 Au NPs 的存在, 由于 Au NPs 的 LSPR 效应以及超高的电导率, 能加速电荷转移, 增强材料的光电化学性能。

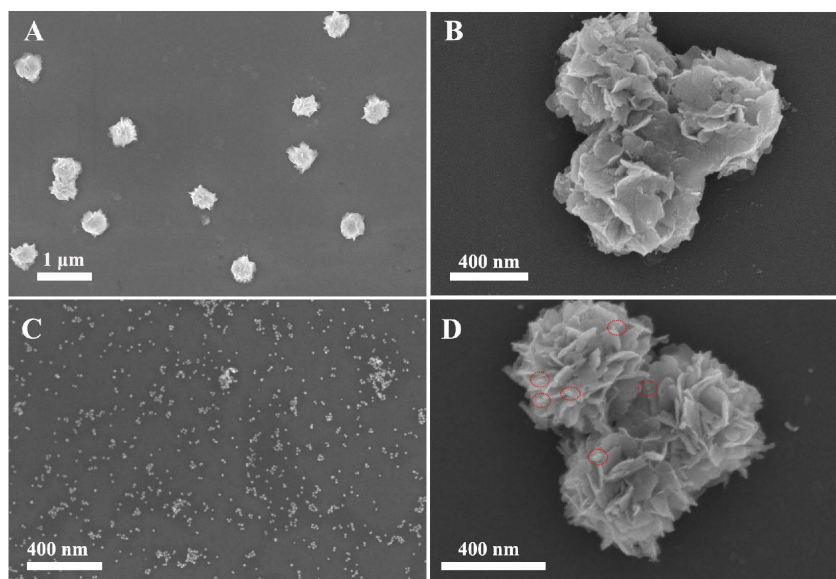


Figure 2. SEM images of (A) BiOBr sample, (B) BiOBr-ZnIn₂S₄ sample, (C) Au NPs sample and (D) Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ sample

图 2. (A) BiOBr 样品, (B) BiOBr-ZnIn₂S₄ 样品, (C) Au NPs 样品和 (D) Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 样品的扫描电镜图

3.2. 材料的物理表征

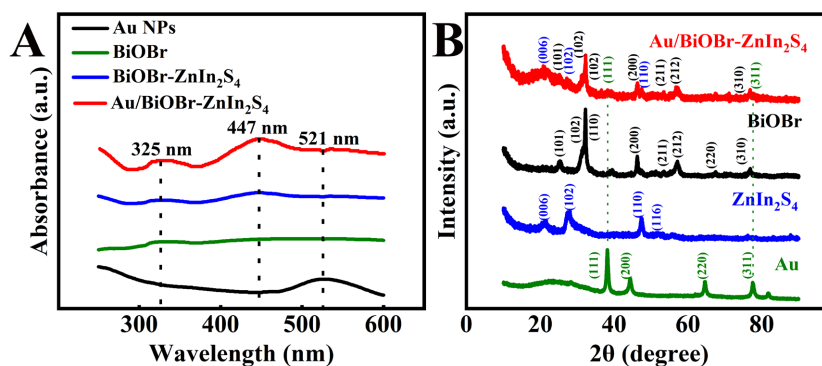


Figure 3. (A) Ultraviolet-visible absorption spectra of Au, BiOBr, BiOBr-ZnIn₂S₄ and Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ samples; (B) X-ray diffraction patterns of Au, ZnIn₂S₄, BiOBr and Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ samples

图 3. (A) Au, BiOBr, BiOBr-ZnIn₂S₄ 和 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 样品的紫外 - 可见光吸收光谱图; (B) Au, ZnIn₂S₄, BiOBr 和 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 样品的 X 射线衍射图

图3通过紫外-可见光(UV-vis)吸收光谱和X射线衍射(XRD)图谱对样品合成以及样品的晶体结构进行了表征。如图3(A)所示,在521 nm处的峰是 Au NPs 典型的表面等离子共振带的特征吸收峰,在325 nm 左右处的峰是 BiOBr 的吸收峰[20],并且当在 BiOBr 表面原位生长一层 ZnIn_2S_4 ,制成 BiOBr- ZnIn_2S_4 复合物,该样品会在约 447 nm 处出现一个新的吸收峰,最后,在红色曲线中能看到所有材料的吸收峰存在,证明了成功合成了 Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 复合材料。通过 XRD 图谱研究材料的晶体结构(图3(B))。出现在 2θ 为 38.48° , 44.58° , 64.95° 和 75.95° 的峰(绿色曲线),分别对应(111)、(200)、(220)、(311)晶面(JCPDS No.06-893697 Au)。蓝色曲线中 21.09° 、 27.22° 、 47.23° 、 52.00° 的衍射峰对应于(006)、(102)、(110)以及(116)晶面,符合 ZnIn_2S_4 标准卡(JCPDS No.65-2023 ZnIn_2S_4)。BiOBr 的衍射峰(黑色曲线)出现在 25.33° , 31.26° , 32.12° , 46.18° , 53.45° , 57.45° , 67.40° , 76.77° 位置,对应 BiOBr 的(101), (102), (110), (200), (211), (212), (220)和(310)晶面(JCPDS No.09-0393 BiOBr)。此外,在图3(B)红色曲线中不仅可以看到 BiOBr 和 ZnIn_2S_4 的部分衍射峰存在,还可以看到 Au NPs 在 53.45° , 76.77° 处的(111)和(311)晶面存在,和预期制备材料的衍射峰位置一致,表明合成了 Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 纳米复合材料。

3.3. 材料的电化学和光电化学性能表征

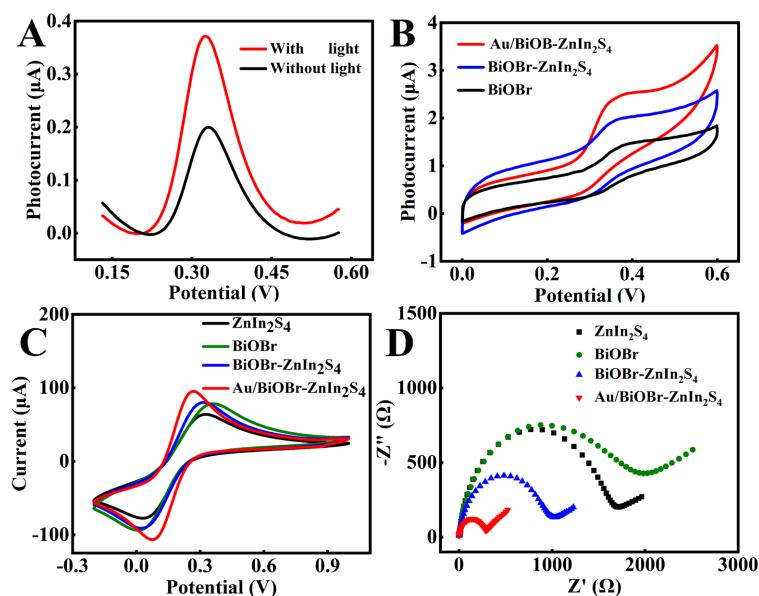


Figure 4. (A) DPVs of Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 /GCE in the presence of 0.05 mM serotonin in 0.1 M PBS solution (pH = 7.0) under visible light irradiation and dark environment; (B) CVs of Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 /GCE, BiOBr- ZnIn_2S_4 /GCE and BiOBr/GCEs in the presence of 0.05 mM serotonin in 0.1 M PBS solution (pH = 7.0) under visible light irradiation; (C) CVs and (D) EIS Nyquist plots of Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 , BiOBr- ZnIn_2S_4 , BiOBr and ZnIn_2S_4 modified electrodes in 0.1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0.1 M KCl solution

图4. Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 电极在含有 0.05 mM 血清素的 0.1 M 浓度的 PBS 缓冲溶液(pH = 7.0)中分别在有光和无光的条件下的差分脉冲伏安曲线图; (B) Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 电极, BiOBr- ZnIn_2S_4 电极和 BiOBr 电极在有光照下在含有 0.05 mM 的血清素的 0.1 M 浓度的 PBS 缓冲溶液(pH = 7.0)中的循环伏安曲线图, Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 , BiOBr- ZnIn_2S_4 , BiOBr 和 ZnIn_2S_4 修饰的电极在 0.1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.1 M KCl 溶液中的循环伏安曲线图(C)和电化学阻抗谱(D)

通过循环伏安曲线(CVs)和差分脉冲伏安曲线(DPVs)探究材料检测血清素的光电化学性能。如图4(A)所示,相比于无光照的情况下,在光照射时 Au/BiOBr- ZnIn_2S_4 /GCE 的光电流,有显著提升,这是由于在可见光照射下, BiOBr 微球吸收光子,产生光生载流子。其中空穴转移到微球表面氧化血清素,产生光电流响应,而电子转移到外电路形成电流。此外,通过 Au NPs 和 ZnIn_2S_4 的协同作用, Au/BiOBr- ZnIn_2S_4

复合物修饰的电极对血清素有最大的光电流响应信号(图 4(B))。这是因为如图 4(C)所示, 在 $K_3[Fe(CN)_6]$ 和 $K_4[Fe(CN)_6]$ 以及 KCl 混合溶液中, $BiOBr$ 有着较好的电化学性能。通过原位生长法制备的 $BiOBr-ZnIn_2S_4$ 有着更好的氧化还原能力, 其氧化峰电流和还原峰电流都比 $BiOBr$ 大, 说明修饰的 $ZnIn_2S_4$ 可以有效增加 $BiOBr$ 的电化学活性表面积, 并且当将 Au NPs 通过搅拌修饰到 $BiOBr-ZnIn_2S_4$ 复合物上时, $Au/BiOBr-ZnIn_2S_4$ 展现出最优秀的电化学性能, 以及最小的氧化峰电位和还原峰电位之差, 这是由于 Au NPs 具有较高的电导率, 可以加速电荷传递, 抑制电子空穴重组, 增强电流[21], 证明 $Au/BiOBr-ZnIn_2S_4$ 材料具有优秀的电化学性能。图 4(D)中可以看到 $BiOBr$ 的阻抗最大, 约为 1980Ω , 而在修饰了 $ZnIn_2S_4$ 后, 材料的阻抗有所降低, 约为 970Ω , 说明 $ZnIn_2S_4$ 的电导率较高, 能有效降低 $BiOBr$ 的阻抗, 此外, 通过 Au NPs 和 $ZnIn_2S_4$ 的协同作用, $Au/BiOBr-ZnIn_2S_4$ 复合物有着最低的阻抗。因此, 图 4(D)结果基本与图 4(C)一致, 从图 4 可以明显看出, 通过将 Au NPs、 $ZnIn_2S_4$ 和 $BiOBr$ 微球复合, 可以有效提升在光照条件下, 检测血清素时的光电流响应。

3.4. 探究 $Au/BiOBr-ZnIn_2S_4$ 复合物检测血清素的电化学机理

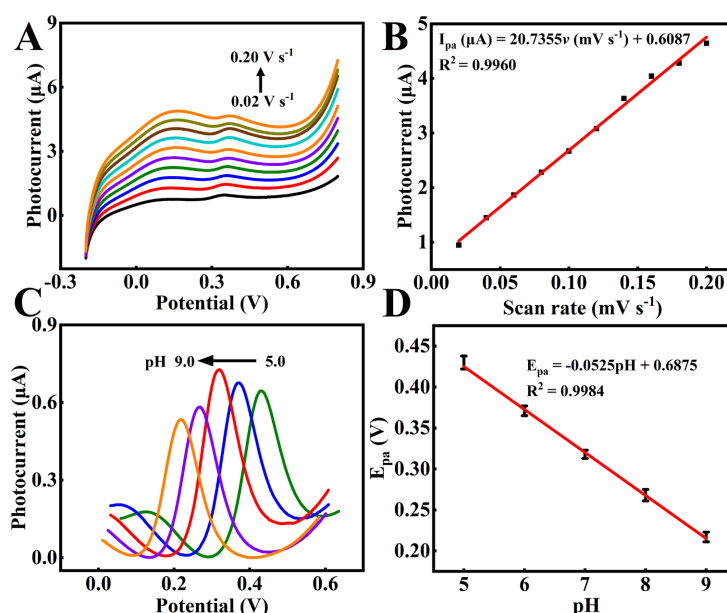


Figure 5. (A) Linear voltammetry curves (LSVs) of $Au/BiOBr-ZnIn_2S_4/GCE$ at a scanning rate from 0.02 to $0.20 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ in 0.1 M PBS solution ($\text{pH} = 7.0$) in the presence of 0.05 mM serotonin under visible light irradiation; (B) The corresponding plots of anodic oxidation peak photocurrent densities versus the scan rates; (C) DPVs of $Au/BiOBr-ZnIn_2S_4/GCE$ in 0.1 M PBS solution in the presence of 0.05 mM serotonin under visible light irradiation at various pH values from 5.0 to 9.0 ; (D) Linear plot of the corresponding oxidation peak potential and pH

图 5. (A) 可见光照射下, $Au/BiOBr-ZnIn_2S_4$ 电极在存在 1 mM 血清素的 0.1 M 的 PBS 溶液($\text{pH} = 7.0$)中扫描速率在 0.02 到 $0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 范围下的线性伏安曲线; (B) 相应的氧化峰电流和扫描速率之间的线性关系图; (C) $Au/BiOBr-ZnIn_2S_4$ 电极在存在 1 mM 血清素的(pH 分别是 5.0 、 6.0 、 8.0 、 9.0)的 0.1 M 的 PBS 溶液中在可见光照射下的差分脉冲伏安曲线; (D) 相应的氧化峰电位和 pH 的线性关系图

通过探究改变扫描速率和缓冲溶液的 pH 值对检测血清素的影响, 研究可见光照射下 $Au/BiOBr-ZnIn_2S_4/GCE$ 在检测血清素时的反应动力学因素。图 5(A)展示了在光照下, 在含有 1 mM 血清素的磷酸盐缓冲溶液中, 当扫描速度的从 $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 开始, 以每次 $0.02 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 的速度增加到 $0.2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 时的 $Au/BiOBr-ZnIn_2S_4/GCE$ 的线性扫描伏安曲线。图 5(B)中可以看出, 随着扫描速度的增加, 氧化峰电流(I_{pa})呈线性增涨($I_{pa}(\mu\text{A}) = 20.7355v + 0.6087$, $R^2 = 0.9960$), 这是因为扫描速率的增加使得反应速率增快, 所以

峰电流随之增加。结果表明 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 在检测血清素时,电子参与了电极上 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 复合物和血清素之间的电荷转移,并且电极与血清素之间的电子转移是吸附过程控制的[22]。此外,当扫速过大时,反应可能会不完全,使得材料利用率下降,造成较大的偏差;当扫速较小时,测出的峰的形状会不明显,所以选择 0.10 V·s⁻¹ (紫色曲线)的扫速作为检测扫速。图 5(C)显示了 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 复合物修饰电极在光照条件下在不同 pH 值溶液中的 DPV 曲线。图中可以看出,随 PBS 溶液的 pH 增加,溶液中的质子浓度不断减少,电极表面上血清素发生氧化所需氧化电势不断降低,所以氧化峰电位发生负偏移,并且图中显示当 pH = 7.0 (红色曲线)光电流响应最大,所以实验选取 pH = 7.0 的 PBS 溶液溶解血清素。如图 5(D)所示,峰电位与溶液 pH 值呈现一个斜率接近能斯特值(-59 mV/pH)的线性关系($E_{pa} = -0.0525 \text{ pH} + 0.6875$, $R^2 = 0.9984$),表明该电化学反应中参与反应的电子和质子数量相等[23]。

3.5. 检测限、稳定性和抗干扰性的研究

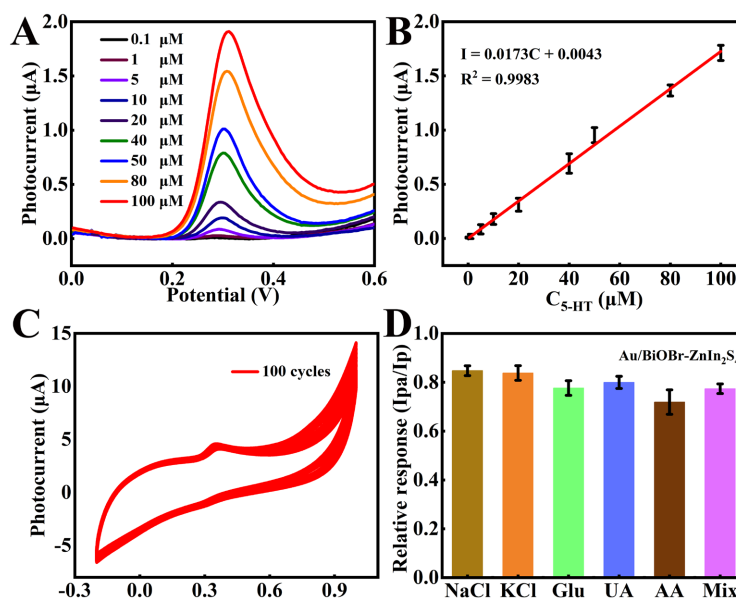


Figure 6. (A) The DPVs of Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE in 0.1 M PBS (pH = 7.0) solution in the presence of different concentrations serotonin (0.1~100 μM) under visible light irradiation; (B) The plots of the oxidation photocurrent versus the concentration of serotonin; (C) CVs (100 cycles) of Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE in 0.1 M PBS (pH = 7.0) solution in the presence of 0.05 mM serotonin under visible light irradiation; (D) Relative analytical response (I_{pa}/I_p) in the presence of 0.1 M PBS (pH = 7.0) solution containing 0.02 mM serotonin and additional potential interferences of 0.1 mM NaCl, KCl, Glu, UA, AA, and the mixture under visible irradiation

图 6. (A) 光照条件下, Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 复合物修饰电极在 0.1 M 浓度的 PBS (pH = 7.0) 缓冲溶液中在含有不同浓度的血清素(0.1~100 μM)时的差分脉冲伏安曲线图; (B) 不同血清素浓度和相应的氧化峰电流之间的线性关系图; (C) Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 复合物修饰电极在含有 0.05 mM 浓度的血清素中连续扫描 100 圈的循环伏安曲线图; (D) 光照条件下, 在 0.1 M 浓度的 PBS (pH = 7.0) 缓冲溶液中在含有 0.02 mM 血清素和存在干扰物质时的相对光电流值(I_{pa}/I_p), 干扰物质分别为 0.1 mM 氯化钠, 氯化钾, 葡萄糖, 尿酸和抗坏血酸以及和五者的混合液体

差分脉冲伏安法被选取用来研究 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 修饰电极在可见光照射下血清素的浓度和光电流响应强度之间的关系。如图 6(A)所示,随着缓冲溶液中血清素的浓度从 0.1 到 100 μM 不断上升,光响应电流也不断增加,光电流强度和血清素浓度呈现一个较好的线性关系($I = 0.0173C + 0.0043$, $R^2 = 0.9983$) (图 6(B))并且检测限为 0.04 μM 。该结果说明 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 在检测血清素有很大的应用潜力,在可见光照射下,对血清素有着较好的检测能力。稳定性和抗干扰性是影响修饰电极光电化学性能的重要因素。通过循环多次的循环伏安曲线来进一步探究 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 在 0.05 mM 的血清素中的光

电化学性能。图 6(C)为 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 在含有 0.05 mM 血清素溶液中的循环伏安曲线,连续扫 100 圈后,第一圈和最后一圈循环伏安曲线只相差少许,证明了该 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 在检测血清素时有较好的稳定性。为了研究 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 检测血清素时的抗干扰性能,我们选择几种人体内常见的小分子作为干扰物质。如图 6(D)所示,我们在 0.02 mM 血清素溶液中,依次加入 0.1 mM 氯化钠、氯化钾、葡萄糖、尿素和抗坏血酸及五者的混合溶液后,通过比较它们相对响应灵敏度(I_{pa}/I_p),研究不同的干扰物质对 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 检测血清素结果的影响。其中 I_p 是 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 电极在只含有血清素的溶液中的光响应电流,而 I_{pa} 是 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 在额外加入干扰物后的溶液中光电流,上述实验其他条件都完全一致。可以看出 I_{pa}/I_p 都接近 80%,说明这几种人体内常见的干扰物质对检测干扰性较小,证明 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 在检测血清素时具有较好的稳定性和抗干扰能力。

4. 结论

综上所述,我们通过 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 复合材料开发了一种用于血清素水平检测的超灵敏光电化学传感器。在可见光照射下,Au/BiOBr-ZnIn₂S₄ 复合材料修饰电极有着最大的光电流响应,这是由于 BiOBr 产生的空穴可以氧化血清素,ZnIn₂S₄ 与 BiOBr 交错的带隙可以使电子空穴有效分离,而 Au NPs 的 LSPR 效应可以加速电荷传递,抑制电子空穴重组,通过三者的协同作用,可实现血清素的高效、灵敏的检测。该传感器对血清素的检测范围是(0.1~100 μ M)。结合 Au/BiOBr-ZnIn₂S₄/GCE 的良好稳定性和灵敏度高的优点,对未来研究生物分子的光电化学检测具有重要意义,期待其分子检测领域中的广阔的应用。

基金项目

本项目由国家自然科学基金(批准号:32101215)。

参考文献

- [1] Fouquet, G., Coman, T., Hermine, O. and Cote, F. (2019) Serotonin, Hematopoiesis and Stem Cells. *Pharmacological Research*, **140**, 67-74. <https://doi.org/10.1016/j.phrs.2018.08.005>
- [2] Salvan, P., Fonseca, M., Winkler, A.M., Beauchamp, A., Lerch, J.P. and Johansen-Berg, H. (2023) Serotonin Regulation of Behavior via Large-Scale Neuromodulation of Serotonin Receptor Networks. *Nature Neuroscience*, **26**, 53-63. <https://doi.org/10.1038/s41593-022-01213-3>
- [3] Khoshnevisan, K., Honarvarfard, E., Torabi, F., Maleki, H., Baharifar, H., Faridbod, F., Larijani, B. and Khorramizadeh, M.R. (2020) Electrochemical Detection of Serotonin: A New Approach. *Clinica Chimica Acta*, **501**, 112-119. <https://doi.org/10.1016/j.cca.2019.10.028>
- [4] van Galen, K.A., Ter Horst, K.W. and Serlie, M.J. (2021) Serotonin, Food Intake, and Obesity. *Obesity Reviews*, **22**, e13210. <https://doi.org/10.1111/obr.13210>
- [5] Wang, Y., Wang, S., Tao, L., Min, Q., Xiang, J., Wang, Q., Xie, J., Yue, Y., Wu, S., Li, X. and Ding, H. (2015) A Disposable Electrochemical Sensor for Simultaneous Determination of Norepinephrine and Serotonin in Rat Cerebrospinal Fluid Based on MWNTs-ZnO/Chitosan Composites Modified Screen-Printed Electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, **65**, 31-38. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.09.099>
- [6] Han, S.L., Zhang, T., Li, T., Kong, L.Y., Lv, Y.N. and He, L.C. (2015) A Sensitive HPLC-ECD Method for Detecting Serotonin Released by RBL-2H3 Cells Stimulated by Potential Allergens. *Analytical Methods*, **7**, 8918-8924. <https://doi.org/10.1039/C5AY02248G>
- [7] Danaceau, J.P., Anderson, G.M., McMahon, W.M. and Crouch, D.J. (2003) A Liquid Chromatographic-Tandem Mass Spectrometric Method for the Analysis of Serotonin and Related Indoles in Human Whole Blood. *Journal of Analytical Toxicology*, **27**, 440-444. <https://doi.org/10.1093/jat/27.7.440>
- [8] Boulghobra, A., Bonose, M., Billault, I. and Pallandre, A. (2022) A Rapid and Sensitive Method for the Quantification of Dopamine and Serotonin Metabolites in Cerebrospinal Fluid Based on UHPLC with Fluorescence Detection. *Journal of Chromatography B*, **1200**, Article ID: 123264. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2022.123264>
- [9] Umeda, S., Stagliano, G.W., Borenstein, M.R. and Raffa, R.B. (2005) A Reverse-Phase HPLC and Fluorescence Detection Method for Measurement of 5-Hydroxytryptamine (Serotonin) in Planaria. *Journal of Pharmacological and Tox-*

- icological Methods*, **51**, 73-76. <https://doi.org/10.1016/j.vascn.2004.07.002>
- [10] Feng, H., Wang, F., Li, J., Wu, Q., Cui, Y., He, L., Liu, X., Liu, Z., Qian, D. and Tong, H.X. (2023) Tuning the Fe/Co Ratio towards a Bimetallic Prussian Blue Analogue for the Ultrasensitive Electrochemical Sensing of 5-Hydroxytryptamine. *Talanta*, **254**, Article ID: 124138. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.124138>
- [11] Guo, Y.W., Dai, X.Y., Zhang, Y., Ma, S.H., Yang, L., Bu, Y.Y. and Hao, Y. (2023) Universal Hydrogen-Treated TiO₂ Nanorod Array/Ti₂CO_x Mxene PEC Aptamer Sensor Modulated by the Transport Characteristic of Photogenerated Holes. *Analytical Chemistry*, **95**, 7560-7568. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c00046>
- [12] Meng, X.C. and Zhang, Z.S. (2018) New Insight into BiOX (X = Cl, Br, and I) Hierarchical Microspheres in Photocatalysis. *Materials Letters*, **225**, 152-156. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.086>
- [13] Liu, Y., Xu, J., Wang, L., Zhang, H., Xu, P., Duan, X., Sun, H. and Wang, S. (2017) Three-Dimensional BiOI/BiOX (X = Cl or Br) Nanohybrids for Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity. *Nanomaterials*, **7**, Article 64. <https://doi.org/10.3390/nano7030064>
- [14] Li, Z., Ng, K.H., Xu, S., Zhang, Y., Lei, Y., Huang, J. and Lai, Y. (2022) Facile Preparation of Tremella-Like TiO₂/Cd:ZnIn₂S₄ Photoanode with Enhanced Photo-Electro-Chemical (PEC) Performance for Energy and Environmental Applications. *Chemosphere*, **307**, Article ID: 135758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135758>
- [15] Wang, C., Nie, X.G., Shi, Y., Zhou, Y., Xu, J.J., Xia, X.H. and Chen, H.Y. (2017) Direct Plasmon-Accelerated Electrochemical Reaction on Gold Nanoparticles. *ACS Nano*, **11**, 5897-5905. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b01637>
- [16] Bi, J.H., Zhou, Z.Y., Chen, M.Y., Liang, S.J., He, Y.H., Zhang, Z.Z. and Wu, L. (2015) Plasmonic Au/CdMoO₄ Photocatalyst: Influence of Surface Plasmon Resonance for Selective Photocatalytic Oxidation of Benzylic Alcohol. *Applied Surface Science*, **349**, 292-298. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.213>
- [17] Wang, J., Zhou, L., Bei, J.L., Xie, M.Y., Zhu, X.T., Chen, T.T., Wang, Y., Du, Y.K. and Yao, Y. (2022) An Specific Photoelectrochemical Sensor Based on Pillar[5]Arenes Functionalized Gold Nanoparticles and Bismuth Oxybromide Nanoflowers for Bovine Hemoglobin Recognition. *Journal of Colloid and Interface Science*, **620**, 187-198. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.04.014>
- [18] Lv, X.C., Yan, D.Y.S., Lam, F.L.Y., Ng, Y.H., Yin, S.M. and An, A.K. (2020) Solvothermal Synthesis of Copper-Doped BiOBr Microflowers with Enhanced Adsorption and Visible-Light Driven Photocatalytic Degradation of Norfloxacin. *Chemical Engineering Journal*, **401**, Article ID: 126012. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126012>
- [19] Zhao, C.H., Liang, Y., Li, W., Chen, X., Tian, Y., Yin, D.Z. and Zhang, Q.Y. (2019) 3DBiOBr/BiOCl Heterostructure Microspheres with Enhanced Photocatalytic Activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**, 1868-1878. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02706-x>
- [20] Wang, J., Bei, J.L., Guo, X., Ding, Y., Chen, T.T., Lu, B., Wang, Y., Du, Y.K. and Yao, Y. (2022) Ultrasensitive Photoelectrochemical Immunosensor for Carcinoembryonic Antigen Detection Based on Pillar[5]Arene-Functionalized Au Nanoparticles and Hollow PANI Hybrid BiOBr Heterojunction. *Biosensors and Bioelectronics*, **208**, Article ID: 114220. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114220>
- [21] Qu, Y., Cheng, R., Su, Q. and Duan, X. (2011) Plasmonic Enhancements of Photocatalytic Activity of Pt/n-Si/Ag Photodiodes Using Au/Ag Core/Shell Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 16730-16733. <https://doi.org/10.1021/ja204383q>
- [22] Guo, S., Dong, S. and Wang, E. (2008) A General Method for the Rapid Synthesis of Hollow Metallic or Bimetallic Nanoelectrocatalysts with Urchinlike Morphology. *Chemistry*, **14**, 4689-4695. <https://doi.org/10.1002/chem.200800077>
- [23] Cui, S., Li, L., Ding, Y., Zhang, J., Yang, H. and Wang, Y. (2017) Mesoporous NiCo₂O₄-Decorated Reduced Graphene Oxide as a Novel Platform for Electrochemical Determination of Rutin. *Talanta*, **164**, 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.109>