

# 基于Au@BiOBr/MWNTs的光电化学传感器 超灵敏检测过氧化氢

周棋香, 王 锦\*

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: 本研究通过水热法合成金纳米粒子(Au NPs)和溴氧化铋(BiOBr), 采用共价改性法对多壁碳纳米管(MWNTs)进行氧化处理, 制备Au@BiOBr/MWNTs复合材料, 从而对过氧化氢进行光电化学检测。在可见光照射下, Au@BiOBr/MWNTs检测过氧化氢时有明显的光电流响应, 主要的原因是, Au NPs会产生局域表面等离子效应(LSPR)以及BiOBr产生光生电子-空穴对, 能够吸附溶液中的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>到电极表面并对其氧化, 增强光电流。MWNTs具有优异的导电性能, 能够促进电子转移, 有效抑制电子-空穴的复合。该光电传感器检测过氧化氢时的浓度范围5~60 μmol/L, 检出限为1.7 μmol/L, 表明复合材料对过氧化氢有较好的检测效果。该Au@BiOBr/MWNTs光电化学传感器具有稳定性好、灵敏度高等优点, 对过氧化氢的检测具有重要的意义, 期待其在监测细胞内活性氧(ROS)水平方面具有广阔的应用前景。

## 关键词

金纳米粒子, 溴氧化铋, 多壁碳纳米管, 过氧化氢, 光电化学传感器

# The Photoelectrochemical Sensor Based on Multiwall Carbon Nanotubes/Au@BiOBr for Ultra-Sensitive Detection of Hydrogen Peroxide

Qixiang Zhou, Jin Wang\*

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

Received: Jul. 1<sup>st</sup>, 2023; accepted: Jul. 22<sup>nd</sup>, 2023; published: Aug. 1<sup>st</sup>, 2023

\*通讯作者。

## Abstract

**Purpose:** In this study, Au nanoparticles (Au NPs) and bismuth bromide (BiOBr) were synthesized by hydrothermal method and multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) were oxidized by covalent modification method to prepare Au@BiOBr/MWNTs composites, which were used for photoelectrochemical detection of hydrogen peroxide. Under visible light irradiation, Au@BiOBr/MWNTs have a significant photocurrent response when detecting hydrogen peroxide, mainly because Au NPs produce localized surface plasmon effects (LSPR) and BiOBr produces photogenerated electron-hole pairs, which can absorb  $H_2O_2$  in solution to the electrode surface and oxidize  $H_2O_2$ , increasing the photocurrent. MWNTs have excellent electrical conductivity, which can promote electron transfer and effectively inhibit electron-hole recombination. The photoelectric sensor detects hydrogen peroxide in the concentration range of 5~60  $\mu\text{mol/L}$  with a detection limit of 1.7  $\mu\text{mol/L}$ , indicating that the composite material has a good detection effect on hydrogen peroxide. The photoelectrochemical sensor has the advantages of good stability and high sensitivity, which is of great significance to the detection of hydrogen peroxide, and it is expected to have promising applications in monitoring intracellular reactive oxygen species (ROS) levels.

## Keywords

Au NPs, BiOBr, Multiwalled Carbon Nanotubes, Hydrogen Peroxide, 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

过氧化氢( $H_2O_2$ )是生物和环境系统中的重要分子。在生命系统中,  $H_2O_2$  在物理信号通路、细胞生长、分化和增殖中起着重要作用[1] [2]。过氧化氢( $H_2O_2$ )是最重要的活性氧之一, 它参与许多细胞过程, 从信号转导到免疫防御和氧化应激[3]。作为活性氧物种的成员, 过氧化氢( $H_2O_2$ )在氧化应激和细胞信号转导中起着关键作用[4],  $H_2O_2$  水平升高会对活细胞造成严重损害, 被广泛认为是细胞中的细胞毒剂[5]。大量研究表明,  $H_2O_2$  与多种人类疾病密切相关, 如心血管疾病、糖尿病、帕金森病、阿尔茨海默、代谢性疾病和癌症[6]。因此, 寻找一种准确、灵敏的检测方法以实现  $H_2O_2$  的快速检测, 对于进一步研究  $H_2O_2$  在疾病病理方面的作用机制和影响具有重要的意义。到目前为止, 已经开发了许多技术, 如比色、发光、荧光和电化学方法[7] [8]。在众多方法之中, 光电化学检测方法因其快速、灵敏、准确的优点备受关注[9] [10]。

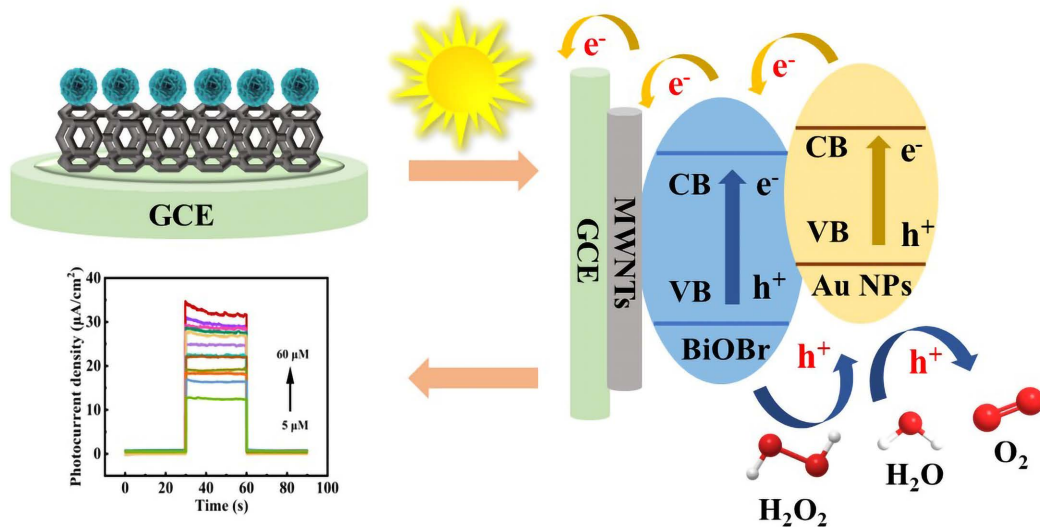
卤氧化铋( $BiOX$ ,  $X = Cl, Br, I$ )因具有层状结构、合适的带隙和环境友好性, 在光电化学应用中越来越受到关注[11]。BiOBr 是一种四方晶相的半导体化合物, 因其呈现花瓣状, 具有较大的比表面积和更多的活性位点, 有助于光生 - 电子空穴分离, 进一步提高光电化学性能。虽然 BiOBr 因其独特的层状结构、合适的禁带宽度而具有相对较好的光电化学活性, 但是在可见光的吸收范围和光生载流子的利用率上仍具有进一步提高的可能。目前常用的提高活性的改性方法有: 元素掺杂、贵金属沉积和半导体复合等[12]。

纳米技术是一个不断发展的领域, 因为它在各种学科中的应用范围更广。金属纳米粒子因其独特的生物亲和性、粒径小、制作方法简便、高导电性而被广泛使用[13]。金纳米材料在不同尺寸、距离、形状、

成分等基底上的生长会产生不同的局域表面等离子共振(LSPR)峰以及显著的传感信号变化, 通过控制颗粒形态和表面等离子体共振来调节和增强金纳米粒子的光学性质能力[14]。对于不加修饰的金纳米粒子(Au NPs)的传感器往往受到其较差的选择性和特异性识别的限制[15]。因此将 Au NPs 和 BiOBr 进行复合, 可以缓解光生-电子易重组的缺点, 两组分协调发挥作用, 可实现对特定分子的检测。

碳纳米材料是指三维空间尺寸中至少有一维处于纳米尺度范围且小于 100 nm 的碳材料, 是 21 世纪主要研究和应用的纳米材料之一[16]。碳纳米管是一类常见的一维纳米材料, 具有良好的导电性和化学稳定性。碳纳米管通常根据碳层数分为单壁(SWNTs)或多壁(MWNTs)碳纳米管[17]。单壁碳纳米管是包裹在管中的单层石墨烯, 多壁碳纳米管由多个缠绕在彼此顶部的石墨层组成, 管壁之间的直径约为 0.34 纳米[18]。在多壁碳纳米管(MWNTs)中, 由于强的范德华引力, 碳纳米管以聚集和纠缠网络的形式存在, 与单壁碳纳米管相比, 多壁碳纳米管由于成本较低而得到了广泛的应用[19]。然而碳纳米管的分散性差, 且表面缺少活性基团, 需要对其进行改性[20]。目前, 对碳纳米管改性的方式主要是通过浓硫酸等氧化剂进行表面修饰从而得到含氧官能团, 另一种活化方式是通过生物分子修饰或者是通过聚合物非共价键的方式活化碳纳米管防止其团聚增强其分散性[21]。

本课题通过水热法合成了 Au NPs, 将其与花状 BiOBr 通过搅拌制备 Au@BiOBr 纳米复合材料, 结合 MWNTs, 制备 Au@BiOBr/MWNTs 复合材料, 应用于对过氧化氢的光电化学检测。如流程图 1 所示, 在可见光照的辅助下, Au NPs 的 LSPR 效应以及 BiOBr 会产生光生电子( $e^-$ )空穴( $h^+$ )对, 能够吸附溶液中的  $H_2O_2$  至电极表面并将其进行氧化, 增强光电流。另一方面, MWNTs 具有优异的导电性能, 传导光生电子以及  $H_2O_2$  被氧化所产生的电子, 有效抑制电子与空穴的复合, 进一步提高光电流, 在这三者的协同作用下, 将实现对  $H_2O_2$  的超灵敏的光电化学检测。



**Scheme 1.** Detection mechanism of the photoelectrochemical sensor  
**流程图 1.** 光电化学传感器的检测机理图

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂

本实验中使用的所有试剂均为分析级。无水柠檬酸钠( $Na_3Cit$ )购买自国药集团化学试剂有限公司; 磷酸二氢钠二水合物( $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ )、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、铁氰化钾( $K_3[Fe(CN)_6]$ )、氯化钾(KCl)、五

水合硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )购买自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水柠檬酸( $\text{H}_3\text{Cit}$ )、多壁碳纳米管(MWNTs)购买自南通飞宇生物科技有限公司; 十二水合磷酸氢二钠( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、硝酸( $\text{HNO}_3$ )、过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )购买自广东省西陇化工股份有限公司; 尿酸( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ )、乙二醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、无水葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )、亚铁氰化钾三水合物( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )购买自上海麦克林生化科技有限公司; 氯金酸( $\text{HAuCl}_4$ )购买自 Sigma-Aldrich 公司。

## 2.2. 实验仪器

实验所用仪器: SEM-300 型扫描电子显微镜, 德国 CARL ZEISS 卡尔蔡司公司生产; UV-3600 型紫外分光光度计, 日本日立有限公司生产; D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 德国布鲁克 AXS 有限公司生产; GY-10 型氙灯, 天津拓普仪器有限公司生产。所有实验均采用传统的三电极系统进行, CHI660E 电化学工作站, 上海晨华仪器公司生产; 3 mm 型玻碳电极(GCE), 10 mm 型铂网电极, 天津艾达科技有限公司生产; RO232 饱和甘汞电极(SCE), 上海 Ruosull 公司生产。

## 2.3. 实验方法

### Au@BiOBr/MWNTs/GCE 的制备

采用热还原法制备金纳米粒子。将 0.9 mL 柠檬酸和 2.1 mL 柠檬酸钠(0.1 mol/L)加入 150 mL 沸水中, 搅拌 15 min。再加入 1 mL (25.4 mmol/L)氯金酸, 搅拌 3 min 后, 放入冰水中淬灭, 用超纯水离心洗涤多次, 将沉淀物分散至 10 mL 超纯水中。

将  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  分散在 30 mL 混合溶液中(超纯水与乙二醇的体积比为 1:5), 超声分散后加入 0.40 g PVP, 搅拌 30 min, 得到无色透明溶液。再加入 0.12 g KBr 继续搅拌 30 min 后得到白色悬浮液。将溶液转移到 160°C 的高压釜中反应 3 h, 得到的溶液用超纯水和乙醇离心洗涤多次, 沉淀物冷冻干燥过夜, 得到 BiOBr 白色粉末。在 Au NPs (2 mL)溶液中加入 BiOBr (5 mg), 搅拌 30 min, 得到 Au@BiOBr 复合材料。

将 1.0 g 多壁碳纳米管分散在 50 mL 浓硝酸(68 wt%)中, 通过超声处理 30 min, 在 150°C 油浴锅内加热回流 5 h [22]。得到的产物用超纯水大量洗涤, 直至 pH 达到 7, 将制备好的样品冷冻干燥后保存待用。

先后滴涂 10  $\mu\text{L}$  MWNTs 和 Au@BiOBr 溶液至 GCE 表面, 置于 50°C 的红外灯下烘干, 制备 Au@BiOBr/MWNTs 复合材料。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. BiOBr、MWNTs 和 Au@BiOBr/MWNTs 的形貌表征

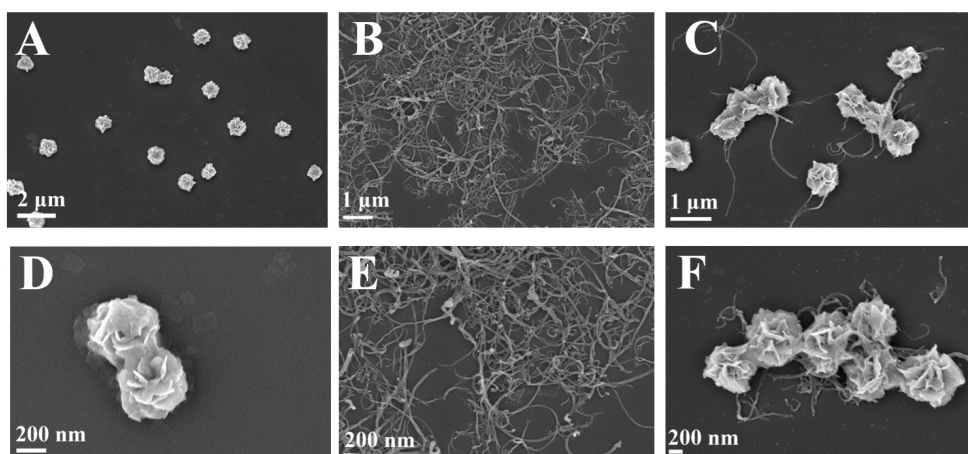
采用扫描电子显微镜(SEM)对样品的形貌进行表征。图 1(A)、图 1(D)为制备的 BiOBr 的样品, BiOBr 是由层层纳米片堆积而成的纳米花结构, 合成的 BiOBr 纳米花大小均一, 尺寸约为 250 nm。图 1(B)、图 1(E)显示了 MWNTs 的 SEM 图, MWNTs 具有相互缠绕、错综交织的管状结构, 这是因为碳纳米管主要是由石墨烯卷曲而形成的一维管状分子。复合材料 Au@BiOBr/MWNTs 的形貌图如图 1(C)、图 1(F), 金纳米颗粒分散在 BiOBr 纳米花上, Au@BiOBr 立体置于 MWNTs 上。

### 3.2. Au、BiOBr、MWNTs 和 Au@BiOBr/MWNTs 的物理表征

采用 X 射线衍射仪对材料的晶体结构进行分析, 如图 2(A)所示, 粉线展示了 Au NPs 的 XRD 峰, 其衍射峰在  $2\theta$  为 38°、44°、65°和 76°分别对应于(111)、(200)、(220)、(311)晶面[23]。蓝线显示了 BiOBr 的衍射峰在  $2\theta$  为 25°、31°、46°、53°、57°、77°处[24]。MWNTs 的典型的衍射峰在  $2\theta$  为 25°和 44°对应

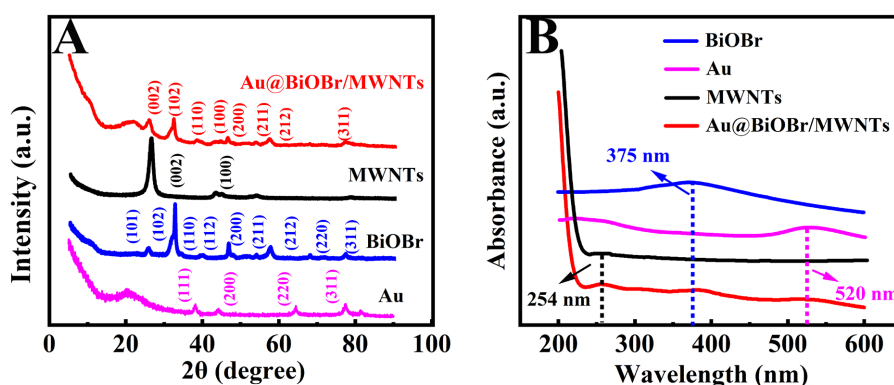
的晶面为(002)和(100) [25] [26]。与 Au@BiOBr 复合之后, 在 Au@BiOBr/MWNTs 复合材料的 X 射线衍射图中能清楚地观察到典型的 Au 的(200)、(311)晶面, BiOBr 的(110)、(211)与(212)晶面和 MWNTs 的(002)晶面, 证实 Au@BiOBr/MWNTs 复合材料制备成功。

通过紫外-可见吸收光谱(UV-vis)对材料吸收光的能力进行表征。如图 2(B)所示 BiOBr 在 375 nm 处有一个吸收峰, 主要是 BiOBr 为间接带隙半导体, 在近紫外区域吸收明显。MWNTs 在 254 nm 处的吸收峰为基底吸收峰, 与碳原子的  $sp^2$  杂化有关。Au NPs 约在 520 nm 出现典型的局域表面等离子共振带的吸收峰, Au@BiOBr/MWNTs 复合材料在 254 和 520 nm 有明显的吸收峰, 在 375 nm 有一个较宽的吸收峰, 分别对应 MWNTs、Au NPs 和 BiOBr 的吸收峰, 证实材料成功复合[27]。



**Figure 1.** (A) (D) SEM images of BiOBr, (B) (E) SEM images of MWNTs, (C) (F) Au@BiOBr/MWNTs at different magnifications

**图 1.** 不同放大倍数下的(A) (D) BiOBr 的扫描电镜图, (B) (E) MWNTs 的扫描电镜图, (C) (F) Au@BiOBr/MWNTs 的扫描电镜图



**Figure 2.** (A) The XRD patterns of Au, BiOBr, MWNTs, Au@BiOBr/MWNTs, (B) Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-vis) of Au, BiOBr, MWNTs, Au@BiOBr/MWNTs

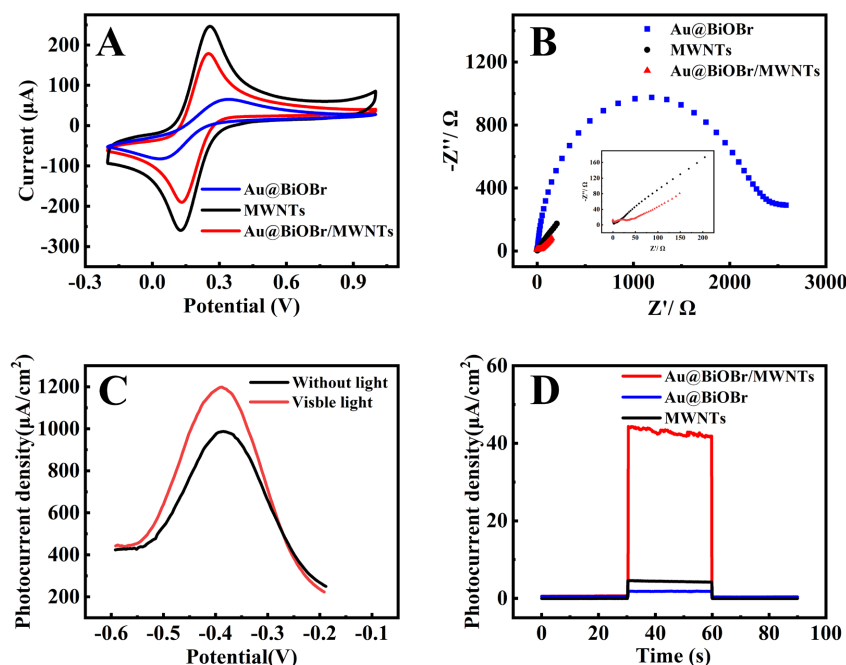
**图 2.** (A) Au、BiOBr、MWNTs 和 Au@BiOBr/MWNTs 的 X 射线衍射图, (B) Au、BiOBr、MWNTs 和 Au@BiOBr/MWNTs 的紫外-可见吸收光谱图

### 3.3. Au@BiOBr、MWNTs、Au@BiOBr/MWNTs 的电化学和光电化学性能

通过循环伏安法研究制备的不同电极在电化学反应中的电荷转移情况, 如图 3(A)在 5 mmol/L  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 溶液中, MWNTs 电极具有最大的氧化峰电流, Au@BiOBr/MWNTs

电极的氧化峰电流略高于 Au@BiOBr 电极, 这主要是因为 MWNTs 具有优异的导电性, 经过 MWNTs 修饰后的电极大大提高了电流。通过 EIS 对不同电极的电荷转移能力进行比较, 图 3(B) 是制备的电极在 5 mM  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  和 0.1 M KCl 溶液中的 EIS 曲线。在 EIS 图中, 半圆的直径可以评估出电极的电荷转移电阻( $R_{ct}$ )的大小, 半圆直径越大, 电荷转移电阻越大。由图可知:  $Au@BiOBr > Au@BiOBr/MWNTs > MWNTs$ , 电子传递能力依次增强, 证明 MWNTs 具有较高的电荷转移能力, 这与循环伏安法的结果一致。

通过差分脉冲法(DPVs)研究了在可见光照射下 Au@BiOBr/GCE、MWNTs/GCE 和 Au@BiOBr/MWNTs/GCE 电极在含有 1 mmol/L  $H_2O_2$  的 PBS 缓冲溶液中的光电化学活性如图 3(C)。Au@BiOBr/MWNTs/GCE 在可见光照射下的氧化峰电流(约为 1196  $\mu A$ )比在无光情况下的氧化峰电流(约为 1118  $\mu A$ )高出 78  $\mu A$ 。从恒定电压下测量的  $i-t$  曲线也可以清楚的观察到这一现象图 3(D), 在光照条件下, Au@BiOBr/MWNTs/GCE 光电流密度急剧增加, 而在黑暗条件下, 光电流密度迅速下降。相比于 Au@BiOBr/GCE 和 MWNTs/GCE, Au@BiOBr/MWNTs/GCE 显示出最强的光电流密度, 这主要是因为 Au@BiOBr 和 MWNTs 之间的协同作用所产生的。一方面, 在光照条件下, Au NPs 会产生局域表面等离子共振效应, 会增强光电流响应, 而 BiOBr 会产生电子空穴对, 吸附溶液中的  $H_2O_2$  到电极表面进行氧化, 光电流进一步提高。另一方面, MWNTs 具有优异的导电性能, 有效抑制电子与空穴的复合, 从而氧化  $H_2O_2$  产生更多的电子, 进而提高光电流密度。



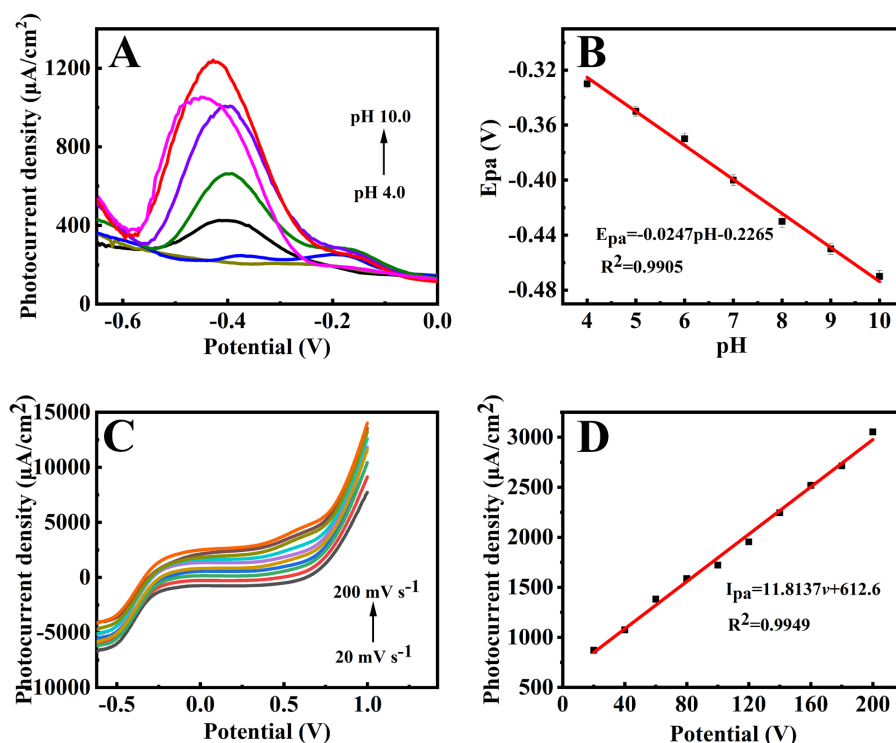
**Figure 3.** (A) CVs and (B) EIS of Au@BiOBr, MWNTs, Au@BiOBr/MWNTs electrodes recorded in 5 mmol/L  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  + 0.1 mol/L KCl solution, (C) DPVs of Au@BiOBr/MWNTs electrode recorded in PBS (pH = 9.0) containing 1 mmol/L  $H_2O_2$  under visible light and dark environment, (D) Transient photocurrent density versus time plotted in PBS (pH = 9.0) containing 1 mmol/L  $H_2O_2$  under visible light illumination. The illumination from a Xe lamp was interrupted every 30 s

**图 3.** (A) Au@BiOBr、MWNTs、Au@BiOBr/MWNTs 修饰电极在 5 mmol/L  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  和 0.1 mol/L KCl 溶液中的循环伏安曲线和(B) 阻抗曲线图, (C) 在有光无光条件下, Au@BiOBr/MWNTs 在含有 1 mmol/L  $H_2O_2$  的 PBS (pH = 9.0) 中的差分脉冲伏安曲线图, (D) Au@BiOBr、MWNTs、Au@BiOBr/MWNTs 在含有 1 mM  $H_2O_2$  的 PBS (pH = 9.0) 中的瞬态光电流和时间曲线, 光源为氙灯, 每 30 s 中断一次

### 3.4. Au@BiOBr/MWNTs 检测 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的条件优化

溶液的 pH 值和工作电极的扫描速率是影响电化学反应过程的关键因素。为了探索 Au@BiOBr/MWNTs 的光化学反应动力学因素, 在可见光照射下研究了扫描速率和溶液的 pH 值对检测过氧化氢的影响。图 4(A)显示了 Au@BiOBr/MWNTs 在不同 pH 溶液中的光电流响应。图中可观察到, 最大的氧化峰电流出现在 pH 为 9.0 处, 因此选择 pH 为 9.0 进行后续的实验。同时, 氧化峰电流密度随 pH 的增加而负移, 说明反应过程中存在质子转移过程[28], 相应的线性方程为  $E_{pa} = -0.0247\text{pH} - 0.2265$ , ( $R^2 = 0.9905$ ) (图 4(B))。

图 4(C)显示了在 1 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 中 Au@BiOBr/MWNTs 在可见光照射下的线性扫描伏安曲线, 扫描速率范围为 20 到 200 mV·s<sup>-1</sup>。可以观察到氧化峰电流随着扫速的增加而增加, 线性回归方程为  $I_{pa} (\mu\text{A}) = 11.8137v + 612.6$ , ( $R^2 = 0.9949$ ), 表明过氧化氢在 Au@BiOBr/MWNTs/GCE 上的电子转移为吸附过程控制[29]。



**Figure 4.** (A) The DPVs of the Au@BiOBr/MWNTs/GCE in PBS solution containing 1 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible light illumination at various pH values from 4 to 10, (B) The linear relationship between oxidation peak potential versus pH values, (C) The LSVs of scan rates of the Au@BiOBr/MWNTs/GCE from 20 to 200 mV·s<sup>-1</sup> in 1 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (D) The linear relationship between oxidation peak current and scanning rate

图 4. (A) 在光照下, Au@BiOBr/MWNTs/GCE 在含有 1 mmol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的 PBS 缓冲液中不同酸碱度下(pH = 4、5、6、7、8、9、10)的差分脉冲伏安曲线图, (B) 相应的氧化峰电位和 pH 之间的线性关系图, (C) 在光照下, Au@BiOBr/MWNTs/GCE 在扫描速率不同(20~200 mV·s<sup>-1</sup>) 时的线性扫描伏安曲线图, (D) 相应的氧化峰电流和扫描速率之间的线性关系图

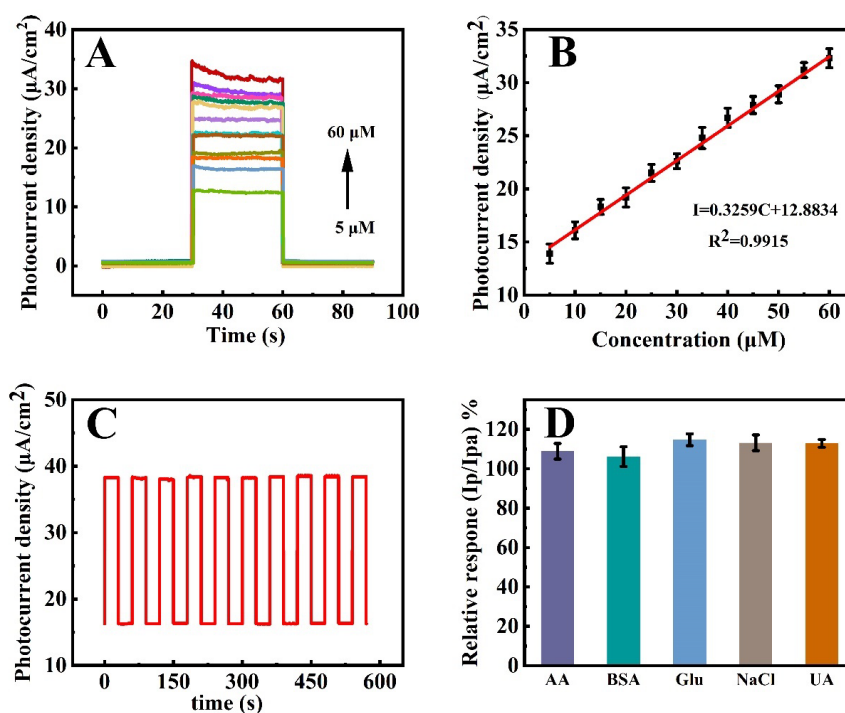
### 3.5. 优化检测限, 稳定性, 抗干扰性的研究

通过瞬态光电流和时间曲(i-t)来探究在可见光照射下 Au@BiOBr/MWNTs 对不同浓度的过氧化氢的 PEC 性能。如图 5(A)所示, 光电流密度随着 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度从 5 μmol/L 增加到 60 μmol/L 而增强。图 5(B)为

氧化峰电流和不同  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度之间的线性关系, 线性回归方程为  $I = 0.3259C + 12.8834$ , ( $R^2 = 0.915$ ), 计算出检出限为  $1.7 \mu\text{mol/L}$ 。

通过  $i-t$  曲线来研究  $\text{Au@BiOBr/MWNTs/GCE}$  在含有  $5 \mu\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  的 PBS 缓冲液中的光电化学性能。如图 5(C) 所示, 氙灯照射情况下,  $\text{Au@BiOBr/MWNTs/GCE}$  电流显著增大, 而关闭氙灯时, 电流迅速下降, 进一步说明在有光照的条件下,  $\text{Au@BiOBr/MWNTs/GCE}$  检测过氧化氢电流响应会增强。在经过多次的开-关之后, 光电流密度几乎保持不变, 表明  $\text{Au@BiOBr/MWNTs/GCE}$  具有优异的稳定性。

抗干扰性也是免疫分析的一个非常重要的标准, 它可能受到非特异性吸附的影响。在抗干扰的实验中, 选取了五种相似的物质作为抗干扰物, 分别是葡萄糖(Glu)、尿酸(UA)、抗坏血酸(AA)、NaCl、牛血清蛋白(BSA)。用 DPVs 来测定  $\text{Au@BiOBr/MWNTs/GCE}$  上光电流响应  $I_p$  和  $I_{pa}$  的相应变化曲线( $I_p/I_{pa}$ ,  $I_p$  是  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液中的氧化峰电流,  $I_{pa}$  为  $\text{H}_2\text{O}_2$  中添加抗干扰物质后的氧化峰电流)。可以观察到, 在加入不同抗干扰物质后,  $\text{Au@BiOBr/MWNTs/GCE}$  的氧化峰电流变化很微小, 表明添加的抗干扰物质对过氧化氢的检测几乎没有影响, 说明  $\text{Au@BiOBr/MWNTs/GCE}$  具有优异的抗干扰性。



**Figure 5.** (A)  $i-t$  curves of  $\text{Au@BiOBr/MWNTs}$  in PBS buffer containing different concentrations of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The illumination from a Xe lamp was interrupted every 30 s, (B) Corresponding calibration curve, (C)  $i-t$  curve of  $\text{Au@BiOBr/MWNTs}$  in PBS buffer containing  $5 \mu\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , (D) Relative analytical response ( $I_p/I_{pa}$ ) for  $5 \mu\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  in presence of compounds. The potential interferences are  $50 \mu\text{mol/L}$  AA, BSA, Glu, NaCl, UA, respectively

**图 5.** (A)  $\text{Au@BiOBr/MWNTs}$  在含有不同浓度  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 PBS 缓冲液中的  $i-t$  曲线图, 光源为氙灯, 每隔 30 s 开关一次, (B) 相应的校准曲线, (C)  $\text{Au@BiOBr/MWNTs}$  在含有  $5 \mu\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  的 PBS 缓冲液中的  $i-t$  曲线图, (D)  $5 \mu\text{mol/L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  和存在干扰物质时的相对对应的光电流值, 干扰物质分别为  $50 \mu\text{mol/L}$  AA (ascorbic acid 抗坏血酸), BSA (bovine serum albumin 牛血清蛋白), Glu (Glucose 葡萄糖), NaCl, UA (Uric Acid 尿酸)

#### 4. 结论

如上所述, 我们构筑了基于  $\text{Au@BiOBr/MWNTs}$  光电化学传感器, 用于对过氧化氢的超灵敏检测。



在可见光照射下, Au NPs 的 LSPR 效应、BiOBr 会产生光生电子( $e^-$ )空穴( $h^+$ )对以及 MWNTs 优异的导电性能, 实现对  $H_2O_2$  的超灵敏检测。Au@BiOBr/MWNTs 电极检测过氧化氢有明显的光电流响应, 检测范围为 5~60  $\mu\text{mol/L}$ , 检出限为 1.7  $\mu\text{mol/L}$ 。因此, 所建立的 PEC 传感器开辟了一个全新的途径来监测细胞内活性氧(ROS)水平, 具有快速、简单、可重复的识别性能。

## 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] Kakeshpour, T., Metaferia, B. and Zarer, N. (2022) Quantitative Detection of Hydrogen Peroxide in Rain, Air, Exhaled Breath, and Biological Fluids by NMR Spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **119**, e2121542119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2121542119>
- [2] Pravda, J. (2020) Hydrogen Peroxide and Disease: Towards a Unified System of Pathogenesis and Therapeutics. *Molecular Medicine*, **26**, Article No. 41. <https://doi.org/10.1186/s10020-020-00165-3>
- [3] Marquitan, M., Clausmeyer, J., Actis, P., et al. (2016) Intracellular Hydrogen Peroxide Detection with Functionalised Nanoelectrodes. *ChemElectroChem*, **3**, 2125-2129. <https://doi.org/10.1002/celec.201600390>
- [4] Wang, S., Zhang, Y., Wang, T., et al. (2022) A Near-Infrared Fluorescent Probe Based on the Hemicyanine Skeleton for the Detection of Hydrogen Peroxide in Vivo. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **266**, Article ID: 120435. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.120435>
- [5] Michael, P.L., Ubaldo, E., et al. (2011) Hydrogen Peroxide Fuels Aging, Inflammation, Cancer Metabolism and Metastasis. *Cell Cycle*, **10**, 2440-2449. <https://doi.org/10.4161/cc.10.15.16870>
- [6] Zheng, D.J., Yang, Y.S. and Zhu, H.L. (2019) Recent Progress in the Development of Small-Molecule Fluorescent Probes for the Detection of Hydrogen Peroxide. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **118**, 625-651. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.031>
- [7] Cho, I.W., Son, S.U., Yang, M.H. and Choi, J. (2020) Preparation of Microporous  $\text{MoS}_2$ @Carbon Nanospheres for the Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **876**, Article ID: 114739. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114739>
- [8] Zhang, M., Chen, M., Liu, Y.X., Wang, Y. and Tang, J.G. (2019) Catalase-Inorganic Hybrid Microflowers Modified Glassy Carbon Electrode for Amperometric Detection of Hydrogen Peroxide. *Materials Letters*, **243**, 9-12. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.01.157>
- [9] Kang, Y., Shang, N., Lan, X., et al. (2022) Preparation of Pt Nanoparticles Embedded on Ordered Mesoporous Carbon Hybrids for Sensitive Detection of Acetaminophen. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **641**, Article ID: 128620. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128620>
- [10] An, S., Shang, N., Chen, B., et al. (2021) Co-Ni Layered Double Hydroxides Wrapped on Leaf-Shaped Copper Oxide Hybrids for Non-Enzymatic Detection of Glucose. *Journal of Colloid and Interface Science*, **592**, 205-214. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.02.046>
- [11] Guo, X.J., Zhen, M., Liu, H.J. and Liu, L. (2015) BiOBr-BiOI Microsphere Assembled with Atom-Thick Ultrathin Nanosheets and Its High Photocatalytic Activity. *RSC Advances*, **5**, 24777-24782. <https://doi.org/10.1039/C5RA01086A>
- [12] Luo, Y., Zhang, C., Zheng, B.B., Geng, X. and Debliquy, M. (2017) Hydrogen Sensors Based on Noble Metal Doped Metal-Oxide Semiconductor: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 20386-20397. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.066>
- [13] Mehdi, K., Saeed, A., Can, H., Saeb, S.P. and Liu, J.F. (2019) Use of *Alcea rosea* Leaf Extract for Biomimetic Synthesis of Gold Nanoparticles with Innate Free Radical Scavenging and Catalytic Activities. *Journal of Molecular Structure*, **1179**, 749-755. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.11.079>
- [14] Peter, P., Hamed, A.S., Romen, H.P., Zhong, Z.Y. and Lopez-Sanchez, J.A. (2016) Anisotropic Gold Nanoparticles: Preparation and Applications in Catalysis. *Chinese Journal of Catalysis*, **37**, 1619-1650. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62475-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62475-0)
- [15] Oh, S.Y., Heo, N.S., Bajpai, V.K., et al. (2019) Development of a Cuvette-Based LSPR Sensor Chip Using a Plasmonically Active Transparent Strip. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, **7**, Article 299. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00299>
- [16] Ladani, R.B., Ravindran, A.R., Wu, S., et al. (2016) Multi-Scale Toughening of Fibre Composites Using Carbon Na-

- nofibres and z-Pins. *Composites Science & Technology*, **131**, 98-109. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.06.005>
- [17] Galassi, T.V., Aatman-Passig, M., Yaari, Z., *et al.* (2019) Long-Term *in vivo* Biocompatibility of Single-Walled Carbon Nanotubes. *PLOS ONE*, **15**, e0226791 <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0226791>
- [18] Lo, A.Y., Yu, N., Huang, S.J., *et al.* (2011) Fabrication of CNTs with Controlled Diameters and Their Applications as Electrocatalyst Supports for DMFC. *Diamond & Related Materials*, **20**, 343-350. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.01.002>
- [19] Koutsououkis, A., Belessi, V. and Georgakilas, V. (2021) Solid Phase Functionalization of MWNTs: An Eco-Friendly Approach for Carbon-Based Conductive Inks. *Green Chemistry*, **23**, 5442-5448. <https://doi.org/10.1039/D1GC01043C>
- [20] Cao, Z.S., Qiu, L., Yang Y.Z., Chen, Y.K. and Liu, X.G. (2014) The Effects of Surface Modifications of Multiwalled Carbon Nanotubes on Their Dispersibility in Different Solvents and Poly (Ether Ether Ketone). *Journal of Materials Research*, **29**, 2625-2633. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.284>
- [21] Roy, D., Tiwari, N., Mukhopadhyay, K. and Saxena, A.K. (2014) The Effect of a Doubly Modified Carbon Nanotube Derivative on the Microstructure of Epoxy Resin. *Polymer*, **55**, 583-593. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.012>
- [22] Ebrahim-Habib, M.B., Zeinali, M. and Soheili, M. (2011) Effect of Crude and Carboxyl-Functionalized Carbon Nanotubes on Protein-Protein Interaction. *Clinical Biochemistry*, **44**, S355-S356. <https://doi.org/10.1016/j.clinbiochem.2011.08.895>
- [23] Yuwen, L., Xu, F., Xue, B., *et al.* (2014) General Synthesis of Noble Metal (Au, Ag, Pd, Pt) Nanocrystal Modified MoS<sub>2</sub> Nanosheets and the Enhanced Catalytic Activity of Pd-MoS<sub>2</sub> for Methanol Oxidation. *Nanoscale*, **6**, 5762-5769. <https://doi.org/10.1039/C3NR06084E>
- [24] Liu, D., Chen, D., Li, N., *et al.* (2020) Surface Engineering of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by Stacked BiOBr Sheets Rich in Oxygen Vacancies for Boosting Photocatalytic Performance. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 4519-4524. <https://doi.org/10.1002/anie.201914949>
- [25] Malikov, E.Y., Aoktay O.H., Muradov, M.B., Eyvazova, G.M., *et al.* (2017) Facile Synthesis Route of Graphene-Like Structures from Multiwall Carbon Nanotubes. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **25**, 540-544. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2017.1360868>
- [26] Ghorannevis, Z., Akbarnehad, E., Aghazadeh, B. and Ghorannevis, M. (2017) Decoration of MWNTs by CdS Nanoparticles Using Magnetron Sputtering Method. *Silicon*, **10**, 709-714. <https://doi.org/10.1007/s12633-016-9516-7>
- [27] Chang, J.L., Tsung, W., *et al.* (2018) Controlled Hydrothermal Synthesis of Bismuth Oxichloride/Bismuth Oxybromide/Bismuth Oxyiodide Composites Exhibiting Visible-Light Photocatalytic Degradation of 2-Hydroxybenzoic Acid and Crystal Violet. *Journal of Colloid and Interface Science*, **526**, 322-336. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.097>
- [28] Xing, R., Yang, H., Li, S., *et al.* (2017) A Sensitive and Reliable Rutin Electrochemical Sensor Based on Palladium Phthalocyanine-MWCNTs-Nafion Nanocomposite. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **21**, 1219-1228. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3447-5>
- [29] Wang, J., Lu, C., Chen, T., *et al.* (2019) Simply Synthesized Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dot (NGQD)-Modified Electrode for the Ultrasensitive Photoelectrochemical Detection of Dopamine. *Nanophotonics*, **9**, 3831-3839. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0418>