

doi:10.11835/j.issn.1000.582X.2024.12.013

TiO₂基光电化学传感器在环境污染物痕量检测中的应用

王闻琦¹, 王士暄^{1,2}

(1. 宿州学院 机械与电子工程学院, 安徽 宿州 234000; 2. 安徽理工大学 力学与光电物理学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 二氧化钛(TiO₂)基材料具有合适的带隙、丰富的表面活性位点以及环境友好等优点, 常用于光电传感器的构建, 并在环境污染物的高效富集及检测中有广阔的应用前景。然而, TiO₂较高的光生电荷复合率和较低的可见光利用效率严重限制了其光电化学(photoelectrochemical, PEC)性能的提升。文中从PEC传感检测机理出发, 分析了影响TiO₂基材料PEC传感性能的因素, 系统地介绍了异质结构建、晶面调节、离子掺杂和染料敏化等改性策略, 综述了TiO₂基PEC传感器在不同环境污染物痕量检测中的应用, 并对TiO₂基材料在环境检测领域的发展进行了总结和展望, 为进一步构建高灵敏度TiO₂基PEC传感器提供了参考。

关键词: 二氧化钛; 光电化学传感器; 痕量检测

中图分类号: X784

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2024)12-137-14

Application of TiO₂-based photoelectrochemical sensors in trace detection of environmental pollutants

WANG Wenqi¹, WANG Shixuan^{1,2}

(1. School of Mechanical and Electronic Engineering, Suzhou University, Suzhou, Anhui 234000, P. R. China;

2. College of Mechanics and Optoelectronic Physics, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, P. R. China)

Abstract: Titanium dioxide (TiO₂)-based materials are commonly used in constructing photoelectrochemical(PEC) sensors due to their advantages, such as an optimal band gap, abundant surface-active sites, and environmental friendliness. These materials hold significant promise for the efficient enrichment and detection of environmental pollutants. However, high recombination rates of photogenerated charges and limited visible light utilization remain challenges that severely restrict the PEC performance of TiO₂-based materials. This paper provides a comprehensive overview of the mechanisms of PEC sensing, key factors affecting PEC sensor performance, as well as various modification strategies such as heterostructure construction, crystal plane adjustment, ion doping, and dye sensitization. Furthermore, the application of TiO₂-based PEC sensors in detecting trace levels of diverse

收稿日期: 2024-01-25

基金项目: 宿州学院 2021 年度科研发展基金项目(2021fzjj21); 安徽省高校自然科学基金项目(2022AH050848); 安徽省自然基金面上基金资助项目(1808085ME130)。

Supported by the Research and Development Fund project of Suzhou University (2021fzjj21), the University Natural Science Research Project of Anhui Province (2022AH050848), and the Anhui Provincial Natural Science Foundation (1808085ME130).

作者简介: 王闻琦(1977—), 教授, 主要从事物理学方向研究, (E-mail)wwq@ahszu.edu.cn。

environmental pollutants is discussed. Finally, the paper presents a summary and outlook on the advancements of TiO_2 -based materials in environmental detection, serving as a reference for developing highly sensitive TiO_2 -based PEC sensors.

Keywords: titanium dioxide; photoelectrochemical sensing; trace detection

随着全球工业化的快速发展,越来越多的污染物被排放到环境中,同时化石燃料的使用也释放出大量的空气污染物,形成重金属、雾霾、酸雨等污染,这些污染不仅会影响社会生产秩序,还会对生态系统和人类健康产生严重的影响。某些污染物(例如,酚类、重金属等),即使在痕量下也会对人体造成不可逆的伤害。因此,检测环境中痕量污染物尤为重要。传统的污染物痕量检测方法有分光光度法、色谱法、荧光法和电化学法等,这些方法普遍具有仪器昂贵、检测过程复杂、精度不高且需要专人操作等缺点。近年来,光电化学(photoelectrochemistry, PEC)检测法因背景信号低、灵敏度高、响应快、环境友好等优点,在生物分析、食品分析、环境污染物监测等领域引起了广泛的关注。相比于传统的电化学法,PEC法基于光电效应,当光照射到传感器表面时会激发材料中价带(valence band, VB)的电子跃迁至导带(conduction band, CB),并在VB留下空穴。 TiO_2 基光电传感器具有能带带隙适中、化学性质稳定和成本低廉等优点,自藤岛昭等^[1]在1972年利用 TiO_2 发现本多-藤岛效应,开发了第一个用于水分解的PEC电池之后, TiO_2 基PEC技术在水的分解、二氧化碳转化、环境污染物痕量检测与降解等领域蓬勃发展。

文中从光电传感检测机理出发,介绍了 TiO_2 晶体结构、形貌等影响性能的因素及提升光电性能的策略,综述了 TiO_2 基PEC传感器在不同环境污染物痕量检测中的应用,并对 TiO_2 基材料在环境检测领域的发展进行了总结和展望。

1 光电化学传感工作原理

光电化学的主要过程是指具有光电活性的电极材料在光的照射下吸收光子产生电子激发和电荷转移,并在电极材料和电解液之间发生氧化还原反应,产生相应的光电流或光电压信号,最终实现从光能向电能的转换,以P型半导体电极材料(如, TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 、 CdS 等)为例,当光照在半导体电极上时,会激发出光生载流子,目标检测物A会与光生空穴发生反应生成 A^+ ,多余的光生电子将沿电极流入回路,形成增强的光生电流信号(见图1(a)),对光生电流大小的变化进行检测和分析,最终实现对目标检测物A痕量检测。或目标物与工作电极结合形成电子受体,改变光生电子传输路径,多数电子不能经回路转移至 A^+ (见图1(b)),从而使得检测到的电流减少,也可实现对目标检测物A痕量检测。另外,可利用分子印迹技术在半导体电极上修饰适当的检测物A的适配体,显著增强传感器的选择性。例如,Ribeiro等^[2]利用钒酸铋(BiVO_4)作为电极材料检测亚硝酸盐,当光照射在 BiVO_4 上时,光生空穴会将 NO_2^- 氧化为 NO_3^- (见图2(a))。通过对不同亚硝酸盐浓度下光电流的检测,得到光电流变化量与 NO_2^- 浓度的线性关系(图2(b)(c)),从而实现对亚硝酸盐的痕量检测。

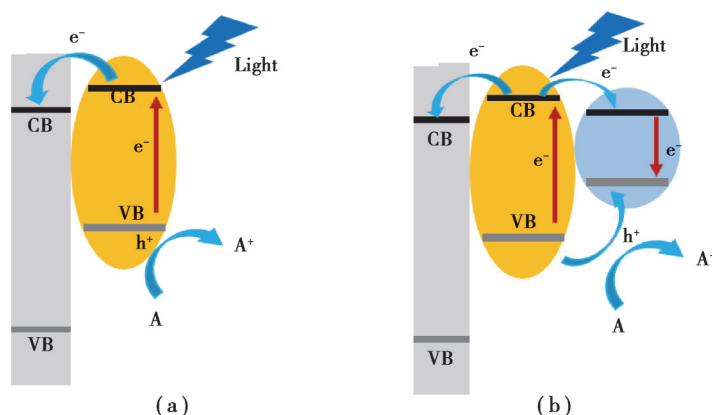


图1 PEC检测原理

Fig. 1 Photoelectrochemical detection principles

对于 PEC 痕量检测,光电活性材料受光照后产生电信号的大小和变化直接决定了 PEC 传感器的检测性能。因此,为了构建更灵敏的 PEC 传感器,需采用不同的调控策略提升光活性材料的光电性能。

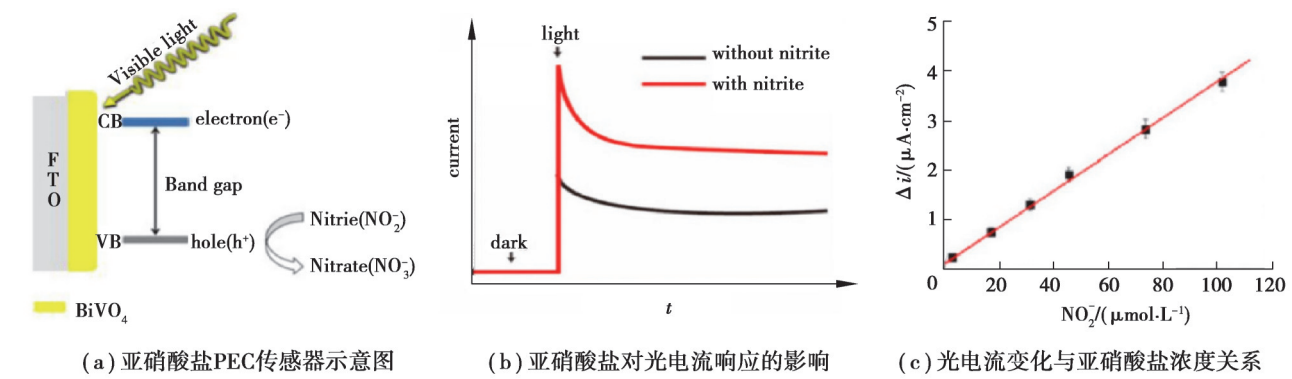


图2 亚硝酸盐检测的光电化学传感器研究

Fig. 2 Research on the photoelectrochemical sensor for nitrite detection

2 TiO₂简介

TiO₂是一种 n 型多晶型化合物半导体,由于其高活性、低毒性和化学稳定性,在 PEC 检测中得到了广泛的应用。

2.1 TiO₂的不同晶相

TiO₂在自然界中通常以金红石型、锐钛矿型和板钛矿型 3 种晶体形态存在。TiO₂的 3 种晶体结构都是由 TiO₆八面体组成,但排列顺序不同(见图 3)。其中,锐钛矿相由 TiO₆八面体共边构成四方结构(见图 3(a)),属于四方晶系;而在金红石相中,TiO₆八面体共(001)平面处的边,形成四方结构(见图 3(b)),属于斜方晶系;在板钛矿相中,TiO₆八面体的共边且共顶点,形成正交的四方结构(见图 3(c)),也属于四方晶系。在 3 种晶相的 TiO₂中,金红石相最为稳定。而 2 个亚稳态相(锐钛矿相和板钛矿相)在 600 °C 或以上的温度热处理时会发生不可逆的相变,在高温下最终变成热力学最稳定的金红石相。然而,纳米尺度锐钛矿相 TiO₂更稳定,当粒径小于 14 nm 时,锐钛矿相 TiO₂的稳定性高于金红石相 TiO₂,这会导致 TiO₂从金红石到锐钛矿的相变^[3]。锐钛矿相 TiO₂具有较强的氧化能力,其表面吸附水、氧气的的能力较强,晶体颗粒具有较小的尺寸和较大的比表面积,这些因素均导致锐钛矿相 TiO₂比其他两相的 TiO₂具有更高的光催化活性。

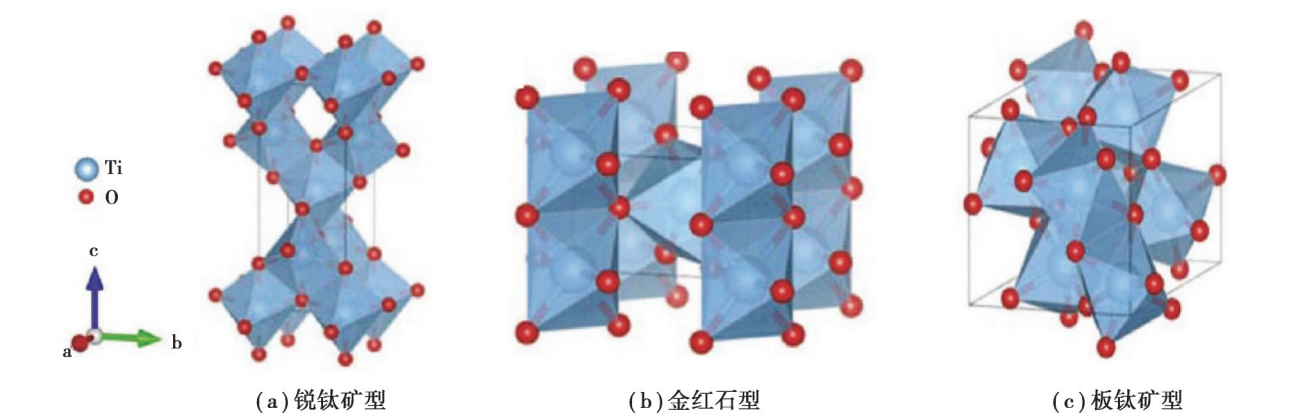


图3 TiO₂晶体结构示意图

Fig. 3 Schematic of TiO₂ crystal structures

2.2 TiO₂不同纳米结构

2.2.1 零维结构

研究表明,利用溶液凝胶法可以制备 TiO₂量子点(QDs),通过控制酸与 TiO₂比例,可以调控量子点的尺

寸,控制酸与 TiO_2 的比例为0.05时,获得 TiO_2 QDs的颗粒尺寸约为5 nm(见图4(a))。将 TiO_2 QDs掺杂于多壁碳纳米管薄膜中,随着 TiO_2 QDs尺寸的增加,薄膜能够吸收波长更长的光。 TiO_2 QDs修饰的NiO纳米片(见图4(b))可以用于改善在室温下NiO的 NO_2 气体的传感性能,该复合材料电极对60 mg/mL的 NO_2 气体灵敏度是单一NiO电极的10倍^[4]。Shoja等通过水热法合成 TiO_2 QDs,并成功合成n-p-p三元 TiO_2 QDs/ BiOBr / BiOCl 复合材料型异质结(见图4(c)),显著增强可见光吸收范围,同时提高光生电荷的分离效率,有效提高PEC活性。Pournemati等^[5]通过水热法成功合成 TiO_2 QDs/ Bi_2S_3 / NaBiS_2 复合材料(见图4(d)),该材料在光照下对氮的固定表现出优异的性能, NH_3 生成速率分别比商用 TiO_2 和 TiO_2 QDs高10.2和3.3倍。

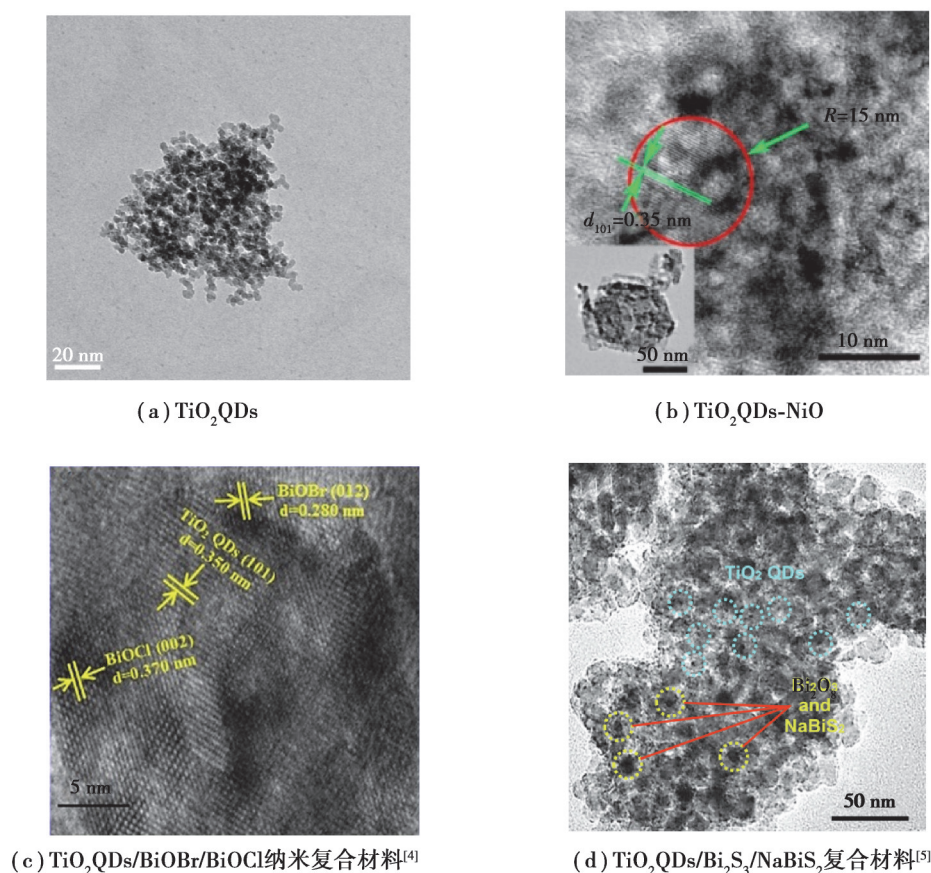


图4 不同 TiO_2 量子点复合材料SEM示意图

Fig. 4 SEM images of different TiO_2 quantum dot composites

2.2.2 一维结构

Hou等^[6]制备了 TiO_2 纳米管,并在 TiO_2 纳米管上沉积了 CeO_2 纳米球(见图5(a)),可以很好地抑制光催化剂制备过程中的团聚现象,该复合材料具有较高的比表面积,PEC产氢性能较好。Liang等^[7]通过水热反应成功制备出 TiO_2 -ZnS核壳复合纳米棒(见图5(b)),对于乙醇的气敏性能优于单一 TiO_2 结构。Jia等^[8]先合成 TiO_2 纳米线(见图5(c)),再通过连续离子层吸附和反应(SILAR)在纳米线上修饰CuS纳米簇,随着CuS纳米簇的负载, TiO_2 纳米线阵列的PEC性能显著增强。Cheng等^[9]利用原位电还原法制备 TiO_2 纳米管,并将 TiO_2 转化为黑色 TiO_2 (B- TiO_2)纳米管(见图5(d)),最后,将Au修饰在B- TiO_2 上,该复合材料在60 min内可以降解82%的罗丹明B。

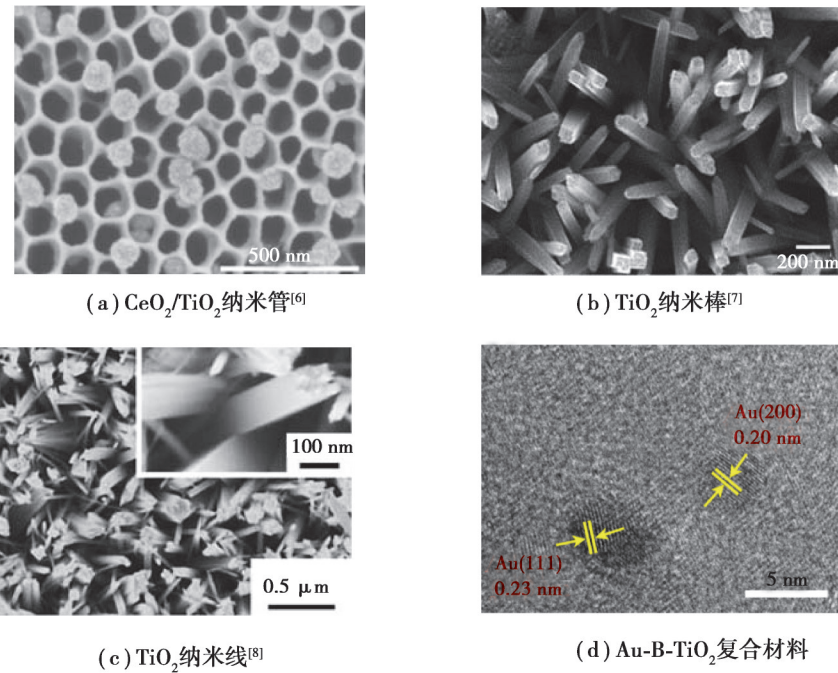


图 5 不同类型 TiO₂基材料的形貌

Fig. 5 Morphologies of various TiO₂-based materials

2.2.3 二维结构

Chen 等^[9]利用钛酸四丁酯和氢氟酸合成了{001}面暴露比近 100%的 TiO₂纳米薄片(见图 6(a)),其超薄的结构(见图 6(b))有效抑制了光生电子和空穴的复合率。Xiang 等^[10]通过水热法制备了具有{001}高暴露面的表面氟化锐钛矿 TiO₂纳米片(见图 6(c)),发现氟钛元素的原子比(RF)对纳米片的结构和光催化活性有明显影响。随着 RF 的增加,相对锐钛矿结晶度、平均晶粒尺寸、孔径比和{001}面暴露比增加(见图 6(d))。与商用 TiO₂相比,超薄 TiO₂纳米片在光催化降解罗丹明 B 方面表现出更好的性能。

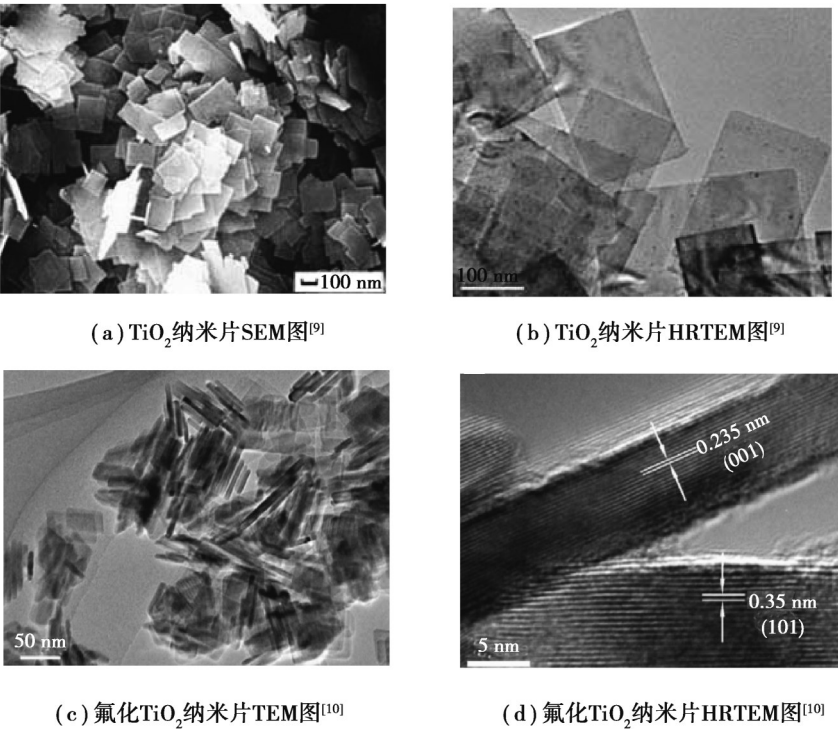


图 6 TiO₂纳米片的SEM表征

Fig. 6 Characterization images of TiO₂ nanosheets

2.3 影响光电性能的因素及改性策略

光电催化中光催化的过程至关重要。光催化可细分为3个步骤,光吸收、光生载流子分离和表面反应,而最终光催化效率 η 是由上述步骤共同决定:

$$\eta = \eta_{\text{LH}} \times \eta_{\text{CS}} \times \eta_{\text{SR}}, \quad (1)$$

式中: η_{LH} 是光吸收效率,由半导体禁带 E_{g} 宽度决定; η_{CS} 是光生载流子分离效率,取决于载流子的扩散、漂移、迁移; η_{SR} 是表面反应效率,体现助催化剂的反应加速效率和选择性调控效率。宽光谱捕光是实现太阳能高效转化的前提和基础。对于光吸收而言,单一 TiO_2 材料无法利用可见光($450 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$)的能量,扩大材料的光响应范围,同时加大比表面积以提高光吸收效率。提高光生载流子分离效率也是关键问题。材料在光激发后会生成光生电子和空穴,电子和空穴分离的同时采取策略抑制复合,从而使其到达材料表面进行反应;通常可通过构筑异质结建立内部电场或构成杂质能级等方法抑制载流子复合。表面反应效率通常由空间位阻效应制约,即分子中某些原子或基团彼此接近而引起的空间阻碍作用使光催化性能降低;一般可以通过制造表面缺陷、金属掺杂等方法增加活性位点的方法提高表面反应效率。

基于上述观点,提出相应的改性策略,包括构筑异质结、晶面调节、离子掺杂、染料敏化和金属负载等,使用其中一种或同时使用多种策略提升材料光催化性能。

2.3.1 形成异质结

半导体复合材料可以通过构建异质结形成阶梯状的能级,提高整体的电荷分离效率,同时拓宽了 TiO_2 的光谱响应范围。图7是六种异质结模型。其中I型异质结能带结构较为特殊,窄带材料的CB和VB都位于宽带材料的禁带中(见图7(a)),故不进一步讨论。

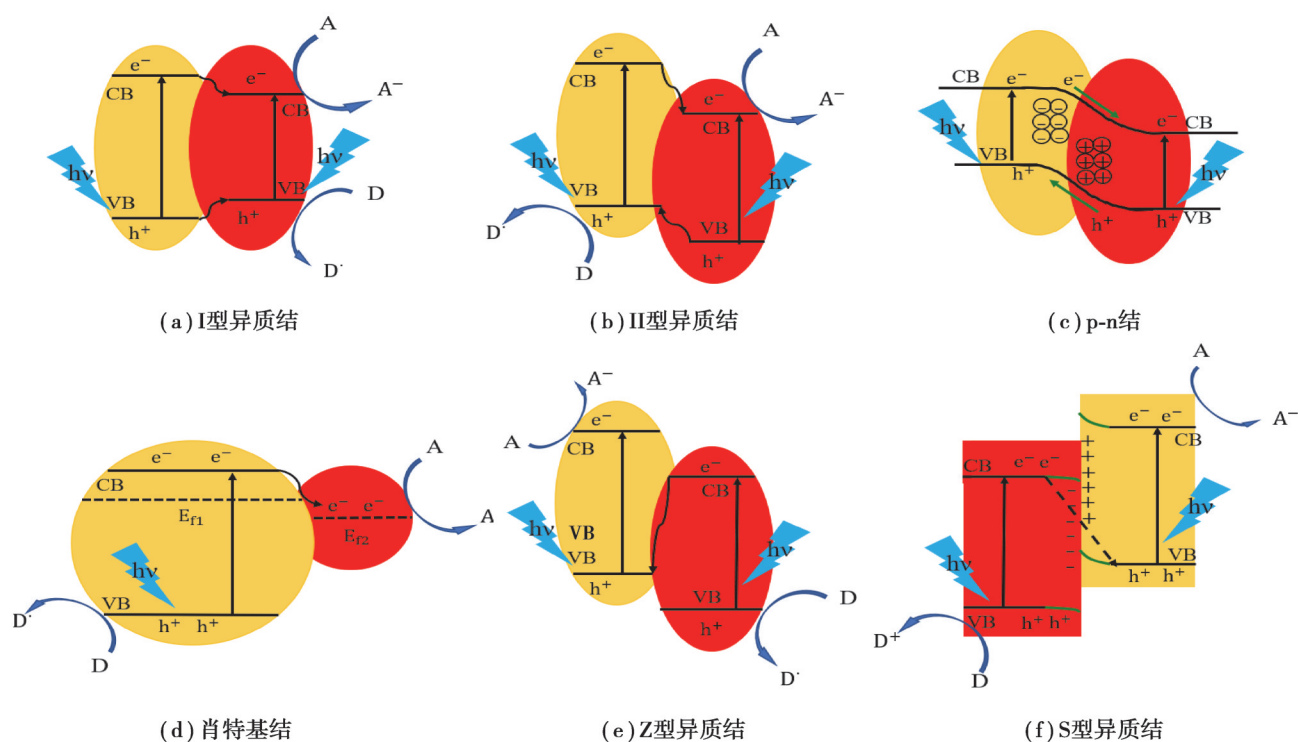


图7 不同类型的异质结示意图

Fig. 7 Schematic of different types of heterojunctions

II型异质结最常见,有光照时半导体1(黄色)中CB的光生电子转移到半导体2(红色)的CB上,而半导体2VB上的光生空穴转移到半导体1的VB上(见图7(b)),在这2种半导体之间的界面处形成内部电场,从而提高光电催化活性。II型异质结通常应用于核壳结构的材料,这种结构可有效避免材料发生团聚,并为光生载流子的快速传输提供了路径。Wang等^[11]设计 $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ 核壳结构纳米线阵列作为电极用于双酚A的PEC降解。由于存在II型异质结,在核壳界面上实现有效的电荷分离。该复合材料的光电流响应较 TiO_2 纳

米线增强了约两倍。

p-n 型异质结是通过半导体接触界面的能带弯曲和内部电场之间共同作用来加速电子空穴对迁移。在光照射之前,n 型半导体上的电子通过 p-n 结界面扩散到 p 型半导体中,与此同时 p 型半导体中的空穴扩散到 n 型半导体中,电子和空穴扩散直到费米能级平衡,在 p-n 结界面处形成内部电场(见图 7(c))。在内部电场和光照射的协同作用下,电子和空穴将以定向方式迁移,从而抑制电子和空穴的复合,提高光催化性能。

肖特基结是通过将半导体光催化剂与适当的助催化剂(如 Au、Ag、Pt、MoS₂和石墨烯)结合而形成的异质结。当形成肖特基结时,作为电荷载流子陷阱的助催化剂可以促进 CB 中的光生电子或 VB 中的光生成空穴快速转移到助催化剂,实现光生成电子和空穴的空间分离(见图 7(d))。

受绿色植物中自然光合作用机制的启发,在 Z 型异质结中,半导体 1 中的光生电子将与半导体 2 中的光生空穴重新结合,从而使相对较高位置的光生离子和较低位置的光生成空穴参与氧化还原反应(见图 7(e))。相较于其他几种异质结,Z 型异质结可以使得光生电子在更高能级累积,光生空穴在更低能级累积,使得光生载流子的氧化还原能力提高。

S 异质结由 2 种类型半导体组成,半导体 1 是具有较大功函数和较低费米能级的氧化型光催化剂,半导体 2 是具有较小功函数和较高费米能级的还原型光催化剂。S 型异质结中来自半导体 1 的 CB 的电子与半导体 2 的 VB 中的空穴重新结合,使具有更强还原和氧化能力的电子和空穴在空间上分离(见图 7(f))。此外,由于 2 种半导体之间费米能级的差异,半导体 1 的电子将继续转移到半导体 2,直至费米能级处于平衡,在这 2 种半导体之间的界面处形成了内部电场。与 Z 型异质结相同,S 型异质结可以保持光生电子和空穴具有更强的还原和氧化能力,并促进光生载流子的分离和转移。

2.3.2 晶面调节

结晶纳米颗粒的性能很大程度上取决于暴露的晶面,可以通过晶面调节的策略提升 TiO₂ 的 PEC 性能,Li 等^[12]在研究中发现,TiO₂ 纳米颗粒主要的暴露晶面为 {101},{010},{001}。通过对甲基橙的光降解实验表明,{001} 晶面的光催化活性分别是 {010},{101} 晶面的 1.79 倍和 3.22 倍。还发现 {001} 晶面具有较高的 Ti⁴⁺ 密度(见图 8),有利于目标分子的吸附,同时 {010} 晶面具有最快的电子转移速率。因此,通过调整 TiO₂ 电极的 {001} 和 {010} 晶面的暴露比,可以提升材料的 PEC 性能。

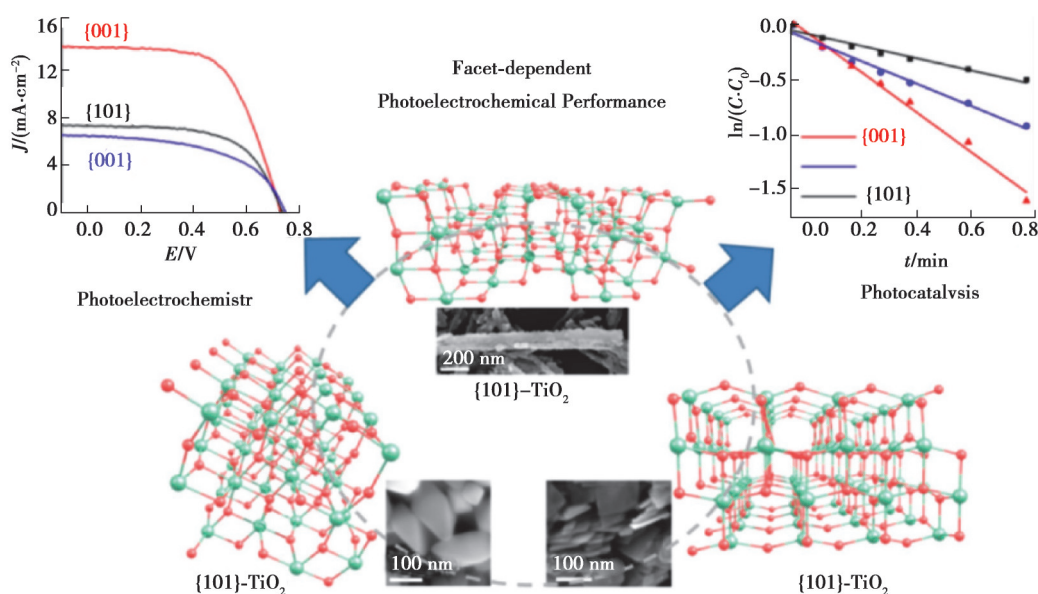


图 8 TiO₂ 的不同晶面及 PEC 性能^[12]

Fig. 8 Different crystal planes and photoelectrochemical properties of TiO₂^[12]

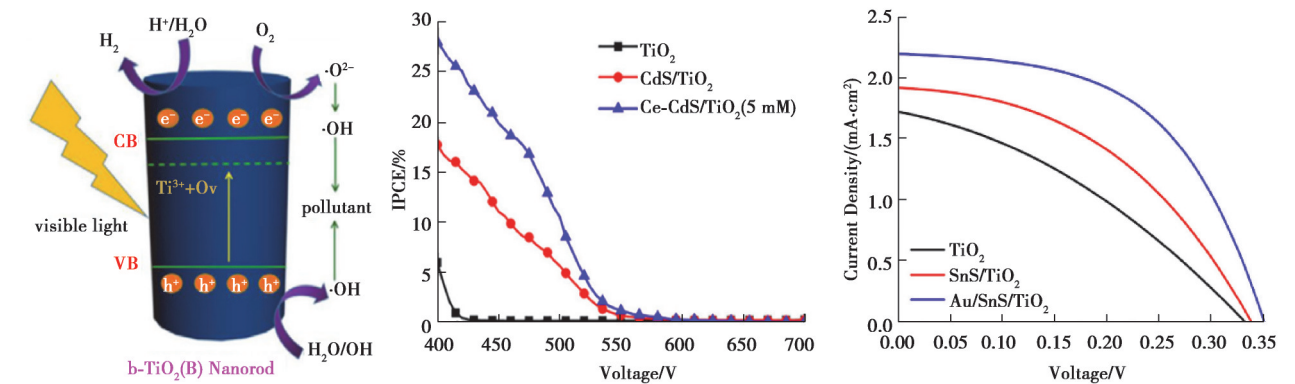
2.3.3 离子掺杂

离子掺杂是利用物理或者化学的方法,将离子引入到TiO₂晶格结构当中,从而引入新的元素,形成缺陷或者改变晶格类型。离子掺杂会影响光生载流子从材料内部到表面的迁移过程,同时调整光生电子-空穴的分布状态,引入杂质能级改变TiO₂的能带大小。

常见掺杂的离子有过渡金属离子、稀土金属离子、非金属离子和无机官能团离子等,其中以金属离子掺杂为主。由于过渡金属存在多个化合价,在TiO₂晶格中掺杂少量的过渡金属离子,即可在表面产生缺陷或改变表面结晶度,成为光生载流子的浅势捕获阱,延长了光生电子与空穴复合时间,降低光生电荷复合概率。例如,zhang等^[13]利用Ti³⁺离子自掺杂蓝色TiO₂。通过离子的掺杂,实现b-TiO₂的能级从3.2eV缩小到2.61eV(见图9(a)),拓展了光响应范围。此外,Liu等^[14]利用稀土元素铈掺杂CdS QDs敏化的TiO₂纳米棒,使光电转化效率(monochromatic incident photon-to-electron conversion efficiency, IPCE)得到显著提升(见图9(b))。

2.3.4 染料敏化

染料敏化是指将一些与TiO₂能带分布类似的有机染料吸附在TiO₂上,利用有机染料在可见光照的条件下会生成激发因子,产生自由电子,从而将电子注入到TiO₂的CB上,进而扩大TiO₂的可见光范围。例如,Miao等^[15]将含有花青素的天然物质与无水乙醇混合形成染料,利用染料敏化Au/SnS/TiO₂复合材料,结果与传统的TiO₂阳光极相比性能得到了提高(见图9(c)),IPCE提高了105%。



(a) 自掺杂的蓝色TiO₂产生·OH机制^[13] (b) TiO₂, CdS/TiO₂和Ce-CdS/TiO₂的IPCE对比^[14] (c) TiO₂、SnS/TiO₂和Au/SnS/TiO₂J-V曲线^[15]

图9 自掺杂TiO₂及其复合材料的光电化学性能分析

Fig. 9 Photoelectrochemical performance analysis of self-doped TiO₂ and its composites

2.3.5 金属负载

由于纳米尺度的贵金属(Au、Ag、Pt等)具有一定可见光响应的表面等离子体共振效应(SPR),同时贵金属本身具有良好的导电性,可以作为PEC过程中复合材料的电子供体,从而提高整个催化体系的光生载流子数量,提升催化效率。

3 污染物痕量检测

PEC传感器有4种检测机制:1)引入空间位阻;2)生物催化产生沉淀;3)产生电子供体或者受体;4)捕获化学敏感物质。本部分主要介绍TiO₂基PEC传感器痕量检测有机和无机污染物中的应用,如表1所示。

表1 TiO₂基PEC传感器在污染物痕量检测中的应用

Table 1 Application of TiO₂ based PEC sensors in trace detection

PEC系统	检测目标	线性范围	检测限	文献
TiO ₂ /CdS	Cu ²⁺	0.005~1 μM	1.3 nM	[16]
MMT/TiO ₂ -ZnO	NO ₂ ⁻	0.04~10 nM	0.12 nM	[17]
g-C ₃ N ₄ /TiO ₂	H ₂ S	1~5 000 nM	0.058 nM	[18]

续表 1

PEC 系统	检测目标	线性范围	检测限	文献
Bi ₂ S ₃ /Vo-TNTAs	氯吡硫磷	0.07~3.0 μM	6.0 nM	[19]
TiO ₂ /BiOI/BiOBr	链霉素	0.05~150 nM	0.05~150 nM	[20]
MI-TiO ₂	双酚 A	10.0 nM~20.0 μM	3.0 nM	[21]
BCN/TiO ₂	双酚 A	0.1 fM~5 nM	0.03 fM	[22]
CsPbBr ₃ /a-TiO ₂	黄曲霉毒素 B1	0.01~15 ng/mL	2.8 pg/mL	[23]
MoS ₂ /TiO ₂	胰岛素	1~1 000 ng/mL	0.82 ng/mL	[24]
WS ₂ /MoS ₂ /B-TiO ₂	甲酰胞嘧啶	0.01~200 nM	2.7 pM	[25]
Ag-TiO ₂	多巴胺	0.1~100 M	23 nM	[26]
BiOI NFs/TiO ₂ NTs	阿特拉津	1~600 pM	0.5 pM	[27]
M-TiO ₂ -CdTe /CdS	氯霉素	1~140 nM	0.14 nM	[28]
Bi ³⁺ /B-TiO ₂ /rGO	妥布霉素	0.001~50 ng/mL	0.33 pg/mL	[29]
NCQD/TiO ₂ /ITO	氯吡硫磷	0.001~1.5 μg/mL	0.07 ng/mL	[30]
Pd@(SC ₃ MI)-TiO ₂	PCB101	0.1~500 pM	0.05 pM	[31]
BiFeO ₃ @TiO ₂	微囊藻毒素 LR	0.05 pM~250 nM	0.016 pM	[32]
BiVO ₄ NPs-TiO ₂ NTs	PCB72	1~500 ng/L	0.23 ng/L	[33]

3.1 检测有机污染物

3.1.1 四环素

Cui 等^[34]提出 TiO₂材料的氧空位调节策略,在研究中合成了具有高 PEC 活性的氧空位调节的 TiO₂纳米管阵列(Ov-TNT),并将其应用于缺陷四环素盐酸盐(TC),氧空位和 Ti³⁺的协同作用使得 Ov-TNT 在窄能带下产生更多的光生载流子,由于空间位阻效应,该传感器的光电流响应随着吸附的 TC 数量增加而降低(见图 10(a))。该系统在 0.1~1 000 nM 范围内具有优异的线性性能,检测限为 0.33 nM(S/N=3)。Sheng 等^[35]使用混合溶剂热法和煅烧法成功合成了 MIL-125(Ti)衍生的具有识别位点蛋糕状 TiO₂(MT450),用于识别四环素。MT450 不仅继承了 MIL-125(Ti)的大比表面积,还引入了许多识别位点,使其能够快速、选择地识别和结合目标物质,从而提高了 PEC 系统痕量检测的选择性和灵敏度。结果表明,MT450/ITO 电极对四环素的检测范围在 0.005~50 μM,检测限为 2.83 nM。

3.1.2 双酚 A(BPA)

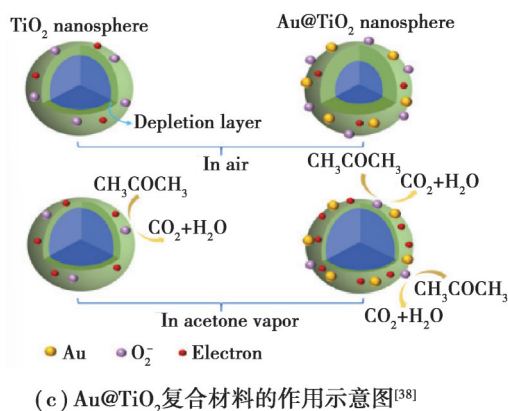
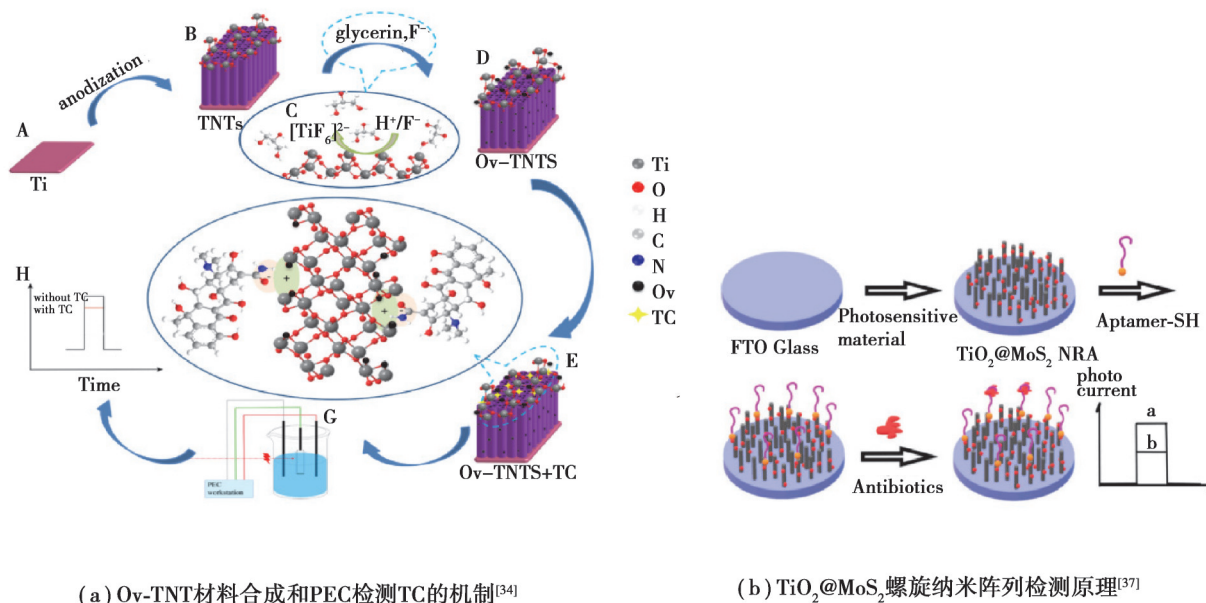
Hu 等^[36]基于二维(2D)TiO₂(001)纳米片制备了一种灵敏的 PEC 传感器,用于双酚 A(BPA)的电化学检测。与其他检测方法相比,在光照射时,2D TiO₂(001)纳米片电极具有较低的 BPA 检测限。检测下限为 -5.37 nmol/L(S/N=3)。此外,得益于光电特性,2D TiO₂(001)纳米片电极表现出良好的再生性。

3.1.3 氯霉素

Sun 等^[37]合成 TiO₂@MoS₂螺旋纳米阵列并将其用于检测抗生素中的氯霉素(CAP)。该纳米阵列直接生长在氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃上,将适配体-SH 通过化学结合固定在 TiO₂@MoS₂纳米阵列上。结果表明,由于适配体对 CAP 具有高度选择性,使得当测试溶液内含有 CAP 时,该 PEC 系统的光电流显著降低(见图 10(b))。进一步使用三电极系统对纳米材料进行测试,发现该材料对氯霉素的检测范围在 0.1 pM~1 μM,检测限为 0.1 pM。

3.1.4 有毒挥发性有机蒸汽

Ren 等^[38]利用金纳米颗粒改性多孔的 TiO₂纳米球(Au@TiO₂)(见图 10(c))。在 220 °C 时,复合材料对 100 mg/L 的甲醛、丙酮、乙醇和异丙醇表现出较高的 PEC 响应。

图 10 TiO_2 基复合材料痕量检测有机物原理Fig. 10 Principles of organic detection using TiO_2 -based composites

3.2 检测无机非金属污染物

3.2.1 亚硝酸盐

Gao 等^[39]基于亚硝酸盐引起的 CdS 蚀刻过程,构建了 CdS 纳米颗粒修饰的 TiO_2 纳米棒阵列,通过蚀刻现象导致可见光照射下光电流响应的明显降低(见图 11(a)),从而对亚硝酸盐进行测定。结果表明,亚硝酸盐测定存在两段线性范围,从 1~100 和 100~500 μM 。PEC 传感器灵敏度分别为 2.91、0.186 $\mu\text{A}\mu\text{M}^{-1}\text{cm}^{-2}$,检测限为 0.56 μM ($S/N=3$),此外,还表现出良好的选择性与优异的稳定性。Mokhtar 等^[40]通过滴注法将商用 TiO_2 P25 纳米颗粒固定在一次丝网印刷碳基板上,制备了一种基于 TiO_2 的 PEC 传感器。该 PEC 传感器已用于 UV(A) 光(LED, 365 nm)下使用计时安培法(CA)和差分脉冲伏安法(DPV)阳极检测和测定亚硝酸盐(NO_2^-)离子。CA 和 DPV 的光电流与 NO_2^- 离子浓度分别在 0.1~5.0 mg/L 和 0.5~10 mg/L 范围内获得线性校准曲线。

3.2.2 SO_2

Thangamani 等^[41]使用溶液浇筑法制备了聚乙烯醇缩甲醛(PVF)/ TiO_2 ,发现 PVF/ TiO_2 在 150 $^\circ\text{C}$ 下对 600 mg/L SO_2 气体表现出 83.75% 的灵敏度,快速的响应时间(66 s)和回复时间(107 s),以及长期稳定性(60 d)。同时,该传感器也具有优异的选择性。

3.3 检测金属污染物

传统的金属污染物检测方法是以 DNA 为代表的生物探针,制作成本高、制备复杂、检测易失活。在 PEC 检测中,重金属能选择性地与阳离子与硫化物交换形成异质结从而改变光电流信号,实现痕量检测。

3.3.1 Cu²⁺

Wang 等^[42]利用 CdS 敏化的氢化 TiO₂ 纳米棒阵列(CdS@HTNRs)用于 Cu²⁺ 的检测,制备的复合材料的光电流密度是纯 HTNRs 膜的 33.7 倍。将 CdS@HTNRs 浸入后能观察到显著的光电流猝灭,这是因为在光照条件下在电极的表面上形成 Cu_xS($x=1,2$)分别减少了光的吸收并促进了电子-空穴的复合(见图 11(b))。该 PEC 传感器的线性的检测范围是 0.8 nM~82.0 μ M,检测限是 0.3 nM。Jia 等^[43]将 Au 纳米颗粒(NP)锚定在 TiO₂ 纳米管阵列(NTA)上,并且将肖特基结成功引入 Ti/TiO₂/Au/壳聚糖异质结构中,该异质结构显示出优异的 Cu²⁺ 传感性能。TiO₂ NTA 的高比表面积为 Au NP 和 Cu²⁺ 提供了更多的结合位点,有效增加了肖特基结的密度,扩展了传感器的有效检测范围。

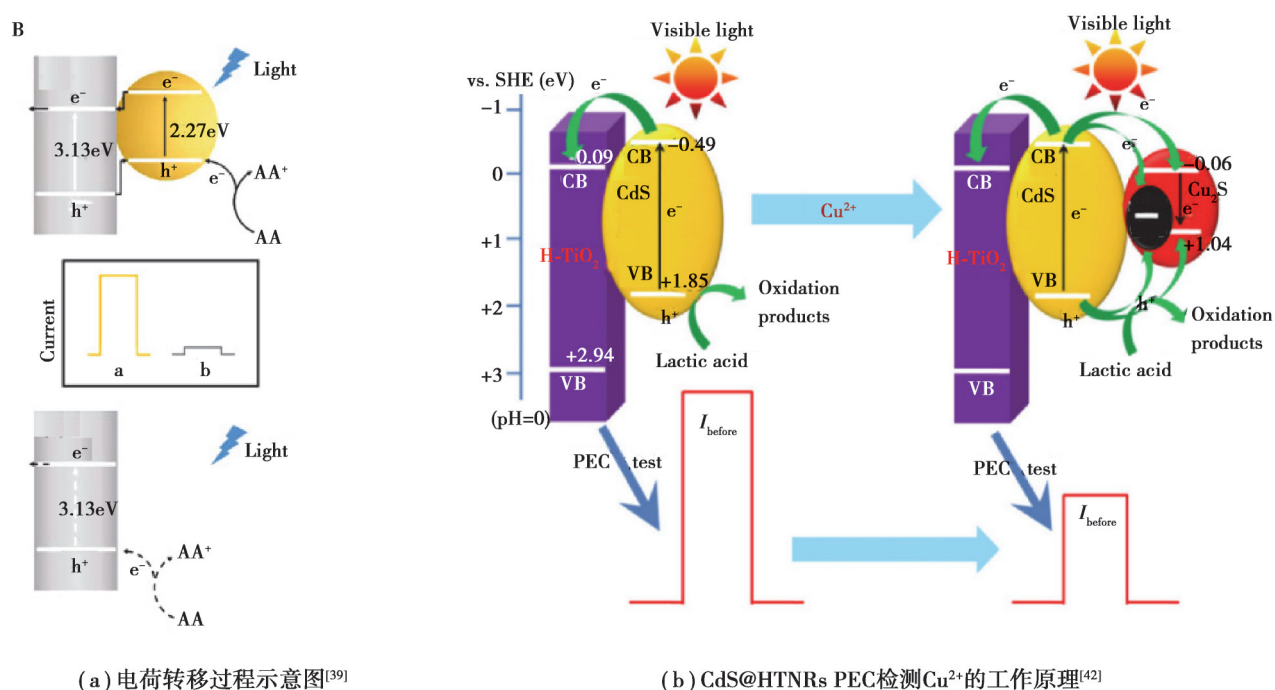


图 11 TiO₂基复合材料检测无机污染物离子

Fig. 11 Trace detection of inorganic pollutant ions using TiO₂-based composites

3.3.2 Hg²⁺与 Hg

Akshaya 等^[44]基于取代巯基三唑官能化 TiO₂ 纳米颗粒(MMT@TiO₂),成功构建测定 Hg²⁺ 离子的荧光探针。Hg²⁺ 离子与复合材料的相互作用使得 MMT@TiO₂ 诱导纳米颗粒聚集,导致整合增强荧光。实验表明,Hg²⁺ 的检测限为 0.218 nM,线性范围在 0.661~100 nM。该方法成功应用于环境样品中 Hg²⁺ 离子的测定。Wang 等^[45]通过简单的水热法制备了 TiO₂ 纳米线,并在其表面负载一层硫化聚苯胺(PANI),进而成功制备检测 Hg 的 PEC 传感器。硫掺杂 PANI/TiO₂ 在室温下对密度范围为 5.57 mg/m³ 至 126.18 mg/m³ 的 Hg 具有高灵敏度。进一步研究了对其他干扰气体(如 NO₂、SO₂ 和 NH₃)的选择性和响应时间。结果表明,硫化 PANI/TiO₂ 复合材料对 Hg 具有良好的选择性。

3.3.3 Cr⁶⁺

Dashtian 等^[46]基于理想的光活性 Pb₅S₂I₆ 晶体是低带隙晶体,设计了一种 PEC 传感器。首先,制备出在 Ti 箔上阳极氧化生长的纳米多孔 TiO₂,再通过原位电聚合的方法将 Pb₅S₂I₆ 涂覆在 TiO₂ 上。由于有效抑制了光

生载流子的复合,这种传感器在 0.01~80 μM 的 Cr(VI) 浓度范围内与光生电流存在线性关系,检测限为 3.0 nM。Bakhshandeh 等^[47]用邻苯二酚紫和石墨烯量子点修饰 TiO_2 纳米颗粒,以便在可见光激发下获得高光电流,同时改善 TiO_2 纳米颗粒的分散和成膜性能。与仅用邻苯二酚紫修饰的 TiO_2 纳米颗粒相比,该 PEC 系统将光电流提高了 5 倍,与用石墨烯量子点修饰的 TiO_2 纳米粒子相比,提高了 60 倍。同时,在 0.08 μM ~100 μM 的 Cr(VI) 浓度范围内与光生电流呈线性关系,在可见光照射下,所制备的传感器对 Cr(VI) 的检测限为 0.04 μM 。

4 结束语

文中以 TiO_2 基材料为例,对 PEC 传感器在污染物痕量检测的应用进行了系统的介绍。 TiO_2 基 PEC 传感器用于污染物痕量检测具有背景信号低、灵敏度高、响应快、环境友好等优点,被广泛应用于各种环境污染物的检测中。然而, TiO_2 基 PEC 传感器目前研究还存在以下问题:1)光谱响应范围窄,光生载流子的分离效率低等问题限制了其性能的提升,离实现工业化生产的目标仍有很大差距;2)痕量检测中 PEC 性能易受到 pH 值影响以及存在光腐蚀的问题亟需解决;3)PEC 机理尚不明确。

针对 TiO_2 基 PEC 传感器现状,将进一步在以下方面深入研究:1)构建新的纳米结构或与其他窄带隙材料复合拓宽 TiO_2 光谱响应;2)开发其他改性方法,促进光生电子-空穴发生定向转移,降低复合率,提高光生载流子的寿命;3)加强理论研究,通过结合密度泛函理论和分子动力学模拟等计算技术,探究 PEC 检测机理。

参考文献

- [1] Fujishima A, Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [2] Ribeiro F W P, Moraes F C, Pereira E C, et al. New application for the BiVO_4 photoanode: a photoelectroanalytical sensor for nitrite[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 61: 1-4.
- [3] Liu G, Yang H G, Pan J, et al. Titanium dioxide crystals with tailored facets[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(19): 9559-9612.
- [4] Wu C Y, Zhang J, Wang X X, et al. Effect of heterointerface on NO_2 sensing properties of in situ formed TiO_2 QDs-decorated NiO nanosheets[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(11): 1628.
- [5] Pournemati K, Habibi-Yangjeh A, Khataee A. Outstanding photocatalytic nitrogen fixation performance of TiO_2 QDs modified by $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{NaBiS}_2$ nanostructures upon simulated sunlight[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 641: 1000-1013.
- [6] Hou J W, Yang H D, He B Y, et al. High photocatalytic performance of hydrogen evolution and dye degradation enabled by CeO_2 modified TiO_2 nanotube arrays[J]. *Fuel*, 2022, 310: 122364.
- [7] Liang Y C, Xu N C. Synthesis of TiO_2 -ZnS nanocomposites via sacrificial template sulfidation and their ethanol gas-sensing performance[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(40): 22437-22446.
- [8] Jia S F, Li X Y, Zhang B P, et al. TiO_2/CuS heterostructure nanowire array photoanodes toward water oxidation: the role of CuS [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 463: 829-837.
- [9] Chen K M, Jiang Z, Qin J L, et al. Synthesis and improved photocatalytic activity of ultrathin TiO_2 nanosheets with nearly 100% exposed (001) facets[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(10): 16817-16823.
- [10] Xiang Q J, Lyu K L, Yu J G. Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO_2 nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(3/4): 557-564.
- [11] Wang Y J, Wu Q H, Li Y, et al. Controlled fabrication of $\text{TiO}_2/\text{C}_3\text{N}_4$ core-shell nanowire arrays: a visible-light-responsive and environmental-friendly electrode for photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(15): 11015-11026.
- [12] Li C H, Koenigsmann C, Ding W D, et al. Facet-dependent photoelectrochemical performance of TiO_2 nanostructures: an experimental and computational study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1520-1529.
- [13] Zhang Y, Xing Z P, Liu X F, et al. Ti^{3+} self-doped blue $\text{TiO}_2(\text{B})$ single-crystalline nanorods for efficient solar-driven photocatalytic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 26851-26859.

- [14] Zhan F Q, Liu W H, Li H, et al. Ce-doped CdS quantum dot sensitized TiO₂ nanorod films with enhanced visible-light photoelectrochemical properties[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 455: 476-483.
- [15] Miao F J, Chu F C, Sun B C, et al. Dye-sensitized solar cells based on Au/SnS/TiO₂ sensitized by natural dye[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 21: 704-711.
- [16] Xia N, Hao Y Q, Zhao L J, et al. Sensitive photoelectrochemical detection of Cu²⁺ using CdS quantum dots decorated TiO₂ nanowires in combination with a chemical reducing reaction[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 11(11): 9462-9470.
- [17] Elfiky M, Salahuddin N. Advanced sensing platform for nanomolar detection of food preservative nitrite in sugar byproducts based on 3D mesoporous nanorods of montmorillonite/TiO₂ - ZnO hybrids[J]. *Microchemical Journal*, 2021, 170: 106582.
- [18] Yu S Y, Chen X, Huang C B, et al. A Cu²⁺-doped two-dimensional material-based heterojunction photoelectrode: application for highly sensitive photoelectrochemical detection of hydrogen sulfide[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(48): 28276-28283.
- [19] Wu J W, Ou P P, Lin Y, et al. Oxygen vacancies and Bi₂S₃ nanoparticles co-sensitized TiO₂ nanotube arrays for enhanced photoelectrochemical sensing of chlorpyrifos [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 911: 116220.
- [20] Luo Y N, Tan X C, Young D J, et al. A photoelectrochemical aptasensor for the sensitive detection of streptomycin based on a TiO₂/BiOI/BiOBr heterostructure[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1115: 33-40.
- [21] Pei D N, Zhang A Y, Pan X Q, et al. Electrochemical sensing of bisphenol A on facet-tailored TiO₂ Single crystals engineered by inorganic-framework molecular imprinting sites[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(5): 3165-3173.
- [22] Jiang D, Du X J, Zhou L, et al. TiO₂ nanoparticles embedded in borocarbonitrides nanosheets for sensitive and selective photoelectrochemical aptasensing of bisphenol A[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 818: 191-197.
- [23] Su L S, Tong P, Zhang L J, et al. Photoelectrochemical immunoassay of aflatoxin B₁ in foodstuff based on amorphous TiO₂ and CsPbBr₃ perovskite nanocrystals[J]. *Analyst*, 2019, 144(16): 4880-4886.
- [24] Kong W S, Li Q, Xia L, et al. Photoelectrochemical determination of trypsin by using an indium tin oxide electrode modified with a composite prepared from MoS₂ nanosheets and TiO₂ nanorods[J]. *Mikrochimica Acta*, 2019, 186(8): 490.
- [25] Li F, Wang S Y, Yin H S, et al. Photoelectrochemical biosensor for DNA formylation detection in genomic DNA of maize seedlings based on black TiO₂-enhanced photoactivity of MoS₂/WS₂ heterojunction[J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(4): 1092-1101.
- [26] Zhang Y, Xu M J, Gao P, et al. Photoelectrochemical sensing of dopamine using gold-TiO₂ nanocomposites and visible-light illumination[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186(6): 326.
- [27] Fan L F, Liang G F, Zhang C Y, et al. Visible-light-driven photoelectrochemical sensing platform based on BiOI nanoflowers/TiO₂ nanotubes for detection of atrazine in environmental samples[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124894.
- [28] Ou P P, Wu J W, Lin Y, et al. Flexible photoelectrochemical sensor for highly sensitive chloramphenicol detection based on M-TiO₂-CdTe QDs/CdS QDs composite[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414(6): 2065-2078.
- [29] Zhang Z Z, Zhang M, Xu Y H, et al. Bi³⁺ engineered black anatase titania coupled with graphene for effective tobramycin photoelectrochemical detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 321: 128464.
- [30] Cheng W J, Zheng Z Y, Yang J Y, et al. The visible light-driven and self-powered photoelectrochemical biosensor for organophosphate pesticides detection based on nitrogen doped carbon quantum dots for the signal amplification[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 296: 627-636.
- [31] Shi H J, Wang Y L, Zhao J Z, et al. Cathodic photoelectrochemical detection of PCB101 in environmental samples with high sensitivity and selectivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 131-138.
- [32] Liao X L, Li T T, Ren H T, et al. Photoelectrochemical aptasensor driven by visible-light based on BiFeO₃@TiO₂ heterostructure for microcystin-LR detection[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 176: 107201.
- [33] Fan L F, Liang G F, Yan W J, et al. A highly sensitive photoelectrochemical aptasensor based on BiVO₄ nanoparticles-TiO₂ nanotubes for detection of PCB72[J]. *Talanta*, 2021, 233: 122551.
- [34] Cui H, Yao C F, Cang Y G, et al. Oxygen vacancy-regulated TiO₂ nanotube photoelectrochemical sensor for highly sensitive and selective detection of tetracycline hydrochloride[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 359: 131564.
- [35] Sheng S C, Zhang Z, Wang M, et al. Synthesis of MIL-125(Ti) derived TiO₂ for selective photoelectrochemical sensing and

- photocatalytic degradation of tetracycline[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 420: 140441.
- [36] Hu S J, Yu Y J, Guan Y, et al. Two-dimensional TiO_2 (001) nanosheets as an effective photo-assisted recyclable sensor for the electrochemical detection of bisphenol A[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(10): 2839-2842.
- [37] Sun Y M, Ma C, Wu M, et al. Sensitivity of photoelectrochemical aptasensor using spiral nanorods for detecting antibiotic levels in experimental and real samples[J]. *Talanta*, 2022, 237: 122930.
- [38] Ren H B, Weng H P, Huang J R, et al. Synthesis of Au nanoparticle-modified porous TiO_2 nanospheres for detection of toxic volatile organic vapors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 919: 165843.
- [39] Gao B W, Zhao X, Liang Z S, et al. CdS/TiO_2 nanocomposite-based photoelectrochemical sensor for a sensitive determination of nitrite in principle of etching reaction[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(2): 820-827..
- [40] Mokhtar B, Kandiel T A, Ahmed A Y, et al. New application for TiO_2 P25 photocatalyst: a case study of photoelectrochemical sensing of nitrite ions[J]. *Chemosphere*, 2021, 268: 128847.
- [41] Thangamani G J, Khadheer Pasha S K. Titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles reinforced polyvinyl formal (PVF) nanocomposites as chemiresistive gas sensor for sulfur dioxide (SO_2) monitoring[J]. *Chemosphere*, 2021, 275: 129960.
- [42] Wang R N, Zu M, Yang S Y, et al. Visible-light-driven photoelectrochemical determination of Cu^{2+} based on CdS sensitized hydrogenated TiO_2 nanorod arrays[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 270: 270-276.
- [43] Jia L B, Tang Y, Li M, et al. TiO_2 -Au NPs heterojunction arrays for sensitive and specific detection of copper ions[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2021, 8(24): 2101169.
- [44] K B A, G R, Sasitharan K, et al. Trace level determination of Hg^{2+} ions in environmental samples with a mercaptotriazole-functionalized TiO_2 nanostructure-based fluorescent probe[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(4): 537-547.
- [45] Wang D, Liu X M, Fang Z X, et al. Preparation of sulfur-doped PANI/ TiO_2 nanowires and its sensing properties to mercury[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2015, 31(4): 581-584.
- [46] Dashtian K, Ghaedi M, Hajati S. Photo-Sensitive $\text{Pb}_3\text{S}_2\text{I}_6$ crystal incorporated polydopamine biointerface coated on nanoporous TiO_2 as an efficient signal-on photoelectrochemical bioassay for ultrasensitive detection of Cr(VI) ions[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 132: 105-114.
- [47] Bakhshandeh F, Saha S, Sakib S, et al. TiO_2 nanoparticles co-sensitized with graphene quantum dots and pyrocatechol violet for photoelectrochemical detection of Cr(VI) [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, 169(5): 057520.

(编辑 陈移峰)