

基于柱芳烃功能化金纳米材料和花状BiOBr异质结的构筑及其对咖啡酸的光催化

卑佳丽, 谢梦源, 张雨婷, 张月生, 周琳, 郭旭, 朱西挺*, 姚勇*, 王锦*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

Email: *17612650@qq.com, *yaoyong1986@ntu.edu.cn, *wangjin107@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年8月4日; 录用日期: 2021年8月18日; 发布日期: 2021年9月3日

摘要

目的: 本研究通过水热法合成了花状溴氧化铋(BiOBr)和金纳米粒子(Au NPs), 利用超声复合法制备Au@WP5(水溶性柱[5]芳烃)功能化BiOBr复合材料(Au@WP5/BiOBr), 将其应用与对咖啡酸的超灵敏性检测。在可见光照射下, Au@WP5/BiOBr检测咖啡酸时有显著的光电流响应, 这主要是由于在可见光照下WP5和咖啡酸之间的主客体络合可提高咖啡酸分子在Au@WP5/BiOBr上的吸附, Au NPs产生的局域表面等离子效应(LSPR)、BiOBr产生的光生空穴可以加速咖啡酸分子的氧化, 同时产生的高浓度的高能载流子既可以抑制电子-空穴对的复合又能提高氧化峰电流, 最终实现对咖啡酸的超灵敏性检测。该光电传感器检测咖啡酸时的浓度范围在1.74~190 μmol/L之间, 检出限为0.58 μmol/L, 表明Au@WP5/BiOBr对咖啡酸具有较好的催化效果。该光电化学传感器具有高效、响应迅速和重复性好等优点, 对酚类化合物的检测具有重要意义, 在生物小分子光催化方面具有广阔的应用前景。

关键词

柱[5]芳烃, 溴氧化铋, 金纳米粒子, 光催化, 生物小分子

Fabrication of Pillar[5]arene Functional Au NPs and Flowers Likely BiOBr Heterojunction for Photocatalysis of Caffeic Acid

Jiali Bei, Mengyuan Xie, Yuting Zhang, Yuesheng Zhang, Lin Zhou, Xu Guo, Xiting Zhu*, Yong Yao*, Jin Wang*

*通讯作者。

文章引用: 卑佳丽, 谢梦源, 张雨婷, 张月生, 周琳, 郭旭, 朱西挺, 姚勇, 王锦. 基于柱芳烃功能化金纳米材料和花状BiOBr异质结的构筑及其对咖啡酸的光催化[J]. 分析化学进展, 2021, 11(4): 217-228. DOI: 10.12677/aac.2021.114023

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu
Email: *17612650@qq.com, *yaoyong1986@ntu.edu.cn, *wangjin107@ntu.edu.cn

Received: Aug. 4th, 2021; accepted: Aug. 18th, 2021; published: Sep. 3rd, 2021

Abstract

Purpose: In this study, flower-like bismuth bromide oxide and gold nanoparticles (Au NPs) were synthesized by hydrothermal method, using ultrasonic method to obtain Au@WP5 (water-soluble column [5] aromatic hydrocarbon) and BiOBr heterojunction composite materials. The photochemical platform for the ultra-sensitive detection of caffeic acid was established based on Au@WP5/BiOBr. The photocurrent response of Au@WP5/BiOBr in caffeic acid photocatalysis under visible light irradiation was obviously enhanced because the host-guest complexation between WP5 and caffeic acid can improve the adsorption of caffeic acid on the Au@WP5/BiOBr under visible light, the localized surface plasmon resonance (LSPR) effect of Au NPs as well as the BiOBr was benefitted to assist the oxidation of the caffeic acid molecules, and inhibit the recombination of electron-hole pairs and enhance the oxidation current by the high-energy carriers, thus leading to the excellent detection of caffeic acid. The detection range of the photoelectrochemical sensor for caffeic acid was between 1.74 μmol/L and 190 μmol/L, and the detection limit was 0.58 μmol/L, indicating that Au@WP5/BiOBr had a good detection for caffeic acid. The photocatalysis has the advantages of high efficiency, prompting response and good stability, and has potential significance in the analysis of phenolic compounds in organisms. It is expected to have a broad application prospect in photocatalysis of small biomolecules.

Keywords

Pillar[5]arene, BiOBr, Au NPs, Photocatalysis, Biomolecules

Copyright © 2021 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

咖啡酸(CA)是一种酚类化合物的衍生物，主要分布在红酒、绿茶、咖啡、苹果酱、食用油等物质中[1] [2]，可以用于抗氧化、抗菌、消炎药物等[3]。近年来，咖啡酸在临床治疗和保健方面表现出了良好的药理作用[4] [5]。据报道，咖啡酸在现代医学中广泛应用于止血和治疗白细胞减少、血小板减少症，最适宜的剂量为0.3~0.9 g/d [6]。然而，过量食用酚酸也会对人体有害。例如，绿原酸摄入超过7 mg/kg 体重的剂量限制，可导致过敏、氧化应激、呕吐、炎症反应和皮炎等疾病[7]。Ursula Lutz等人报道，饮食中2%的CA会诱发老鼠和小鼠的肾脏肿瘤和前胃癌变[8]，并且CA容易在体内累积，实验表明它在体液中的含量会随着红酒等饮料摄入的增加而增加[9] [10]。因此，建立有效的咖啡酸的定性定量分析机制已成为平衡健康和饮食的重要任务[11] [12]。迄今为止，已有许多方法用于咖啡酸的定量检测，包括液相色谱法、流动注射法、紫外分光光度法、毛细管电泳法和电化学法等[13] [14]。在上述检测技术中，电化学方法因其灵敏度高、响应快、选择性好、成本低、可靠性好、操作简单等

优点而倍受青睐[15]。

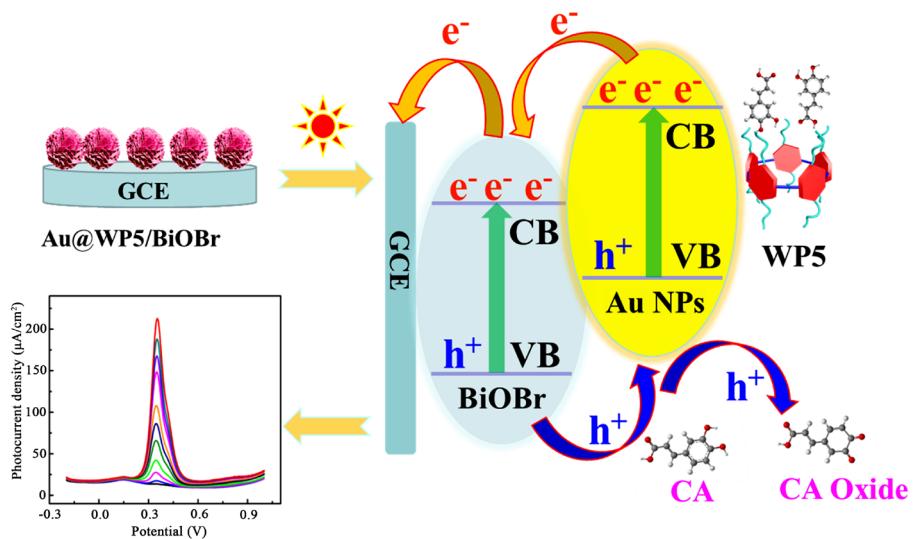
光电化学分析检测是在电化学检测的基础上逐渐发展起来的一种新型的检测技术。光电化学生物传感器作为一种新兴的生物标志物检测技术，具有操作简单、响应速度快、小型化等优点[15]。其传感的原理是在一定强度的光照射下，利用修饰的无机材料如贵金属、半导体、量子点等具有的局域表面等离子体共振效应、光生电子-空穴、量子效应等与待分析物发生氧化还原反应，从而进一步提高检测效果。光电化学分析传感主要分为两步：光能转化为电信号、电信号转化为化学信号，从而实现待测分子的灵敏性检测[16] [17]。因此，开发生物相容性好、光电化学性能高的光电材料是研制光电化学传感器的关键因素。

溴卤氧化铋(氯氧化铋、溴氧化铋、碘氧化铋)是一类新型的半导体材料，具有良好的电子结构和光学性能，近年在光电化学领域受到广泛应用[18]。然而 BiOCl 带隙较大，主要吸收紫外光，对可见光响应不够显著，BiOI 对可见光的响应能力良好，但其较小的禁带宽度限制了电子与空穴的分离，且纯 BiOI 自身并不稳定，这些因素使得其在实际运用中受到阻碍。相较之下，具有合适的带隙且可见光响应能力强的 BiOBr 更受到人们的青睐[19]。而球状的 BiOBr 由于比表面积较小，限制了其应用范围。若将其设计成二维片状结构、三维花状结构、空心微球和球形微花等，将极大增加其比表面积，进而提高光电化学活性。但是 BiOBr 作为半导体材料，电子传导率较低，且光生空穴和电子易于复合，限制了它在光电化学中的应用。

贵金属如金纳米粒子，除了电子传递能力高、生物相容性好、在一定强度的光照下，还具有局域表面等离子体共振效应(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)，被广泛应用于生物传感、光催化、光电器件、细胞标记、医学治疗和表面增强拉曼散射等。LSPR 效应是指当入射光照射到由贵金属构成的纳米粒子上时，贵金属纳米粒子传导电子的整体振动频率和入射光的频率相匹配，使得纳米粒子对入射光的能量产生很强的吸收作用，在纳米粒子的表面会产生高强度的电磁场和高浓度的光生载流子与光生空穴，形成电子-空穴对[20]。光生电子-空穴对在光电传感时可与待检测分子发生氧化还原反应，提高光电流响应，实现待测分子的快速检测。此外，将 Au NPs 和 BiOBr 复合可减缓 BiOBr 上光生电子-空穴对的结合。因此由于具有上述优势，BiOBr 和 Au NPs 在光电化学领域被广泛应用[21]，但是该复合材料在特异性检测方面明显不足[22]。

柱芳烃具有空腔结构，可以与生物分子产生主客体络合作用，柱芳烃上的特定基团在一定条件下可以和生物分子发生化学作用，可以实现对生物分子的特异性检测，因此其在自组装体系、分子探针、生物传感和相转移催化剂等方面受到较多关注[23]。Ogoshi 等报道了羧酸盐柱[5]芳烃与紫精分子的主客体结合，且相比全羟基柱[5]芳烃，水溶性柱[5]芳烃对客体有更好的络合作用[24]，这是由于静电作用力、电荷转移、亲疏水相互作用、氢键作用等多种作用产生的。柱芳烃也可以作为金属和半导体材料的保护剂。例如，Yao 等制备了柱[5]芳烃修饰的 CdTe 量子点，添加紫罗碱客体分子可减缓柱[5]芳烃修饰的量子点聚合[25]。结合溴氧化铋、金纳米粒子和柱[5]芳烃的特点，若将这三者有效复合，将得到高光电化学性能、高特异性的光电活性材料[26]。而且，许多生物应用和实际日常应用都要求以水作为溶剂。因此发展水溶性的柱芳烃是必要的，具有重要的实际意义。

本课题通过水热法合成了均匀的 Au NPs，将其与柱五芳烃(pillar[5]arene)超声复合得到核壳状柱芳烃功能化金纳米材料(Au@WP5)，再将其与花状 BiOBr 超声制备 Au@WP5/BiOBr 纳米复合材料，该 Au@WP5/BiOBr 应用于咖啡酸的特异性光电化学检测。如流程图 1 所示，检测过程中，WP5 与咖啡酸发生的主客体络合作用、金纳米粒子产生的 LSPR 效应及 BiOBr 在可见光照下产生的光生空穴可氧化咖啡酸分子，在这三者的协同作用下，将实现对咖啡酸的高灵敏度和强特异性光电催化。



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. 仪器与试剂

无水柠檬酸钠(Na_3Cit)、谷氨酸($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$)购买自国药集团化学试剂有限公司，磷酸二氢钠二水合物($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、咖啡酸($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$)、铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、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(H_3Cit)购买自南通飞宇生物科技有限公司，多巴胺($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$)购买自上海市艾览化工科技有限公司，十二水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、磷酸(H_3PO_4)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(NaCl)、无水葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、亚铁氰化钾三水合物($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、丙烯酸($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$)购买自上海麦克林生化科技有限公司，铂网电极、饱和甘汞电极(SCE)、玻碳电极(Glass Carbon Electrode, 型号: 3 mm-L)购买自上海市楚今实业有限公司。

2.2. 实验方法

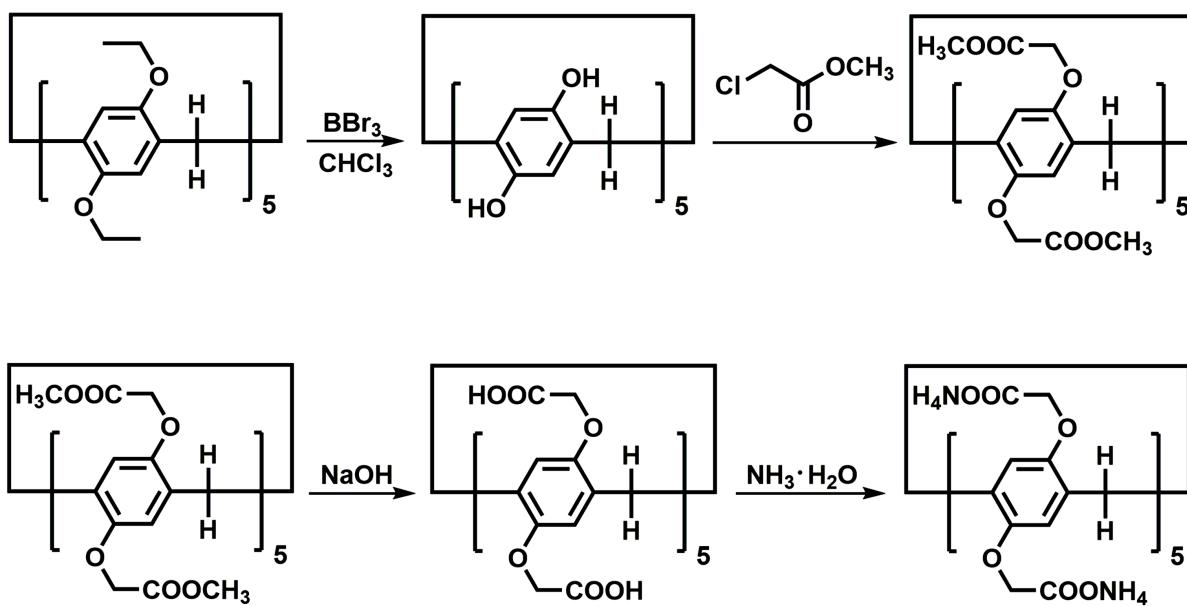
2.2.1. Au@WP5 的制备

以氯金酸为原料，柠檬酸和柠檬酸钠为还原剂，利用热还原法制备了球状金纳米粒子。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 氯金酸，搅拌 3 min 后，放入冰水中冷却，得到的沉淀物用超纯水和乙醇清洗，清洗若干次以后将沉淀物分散至 10 mL 水溶液中。

通过文献合成了水溶性柱[5]芳烃，合成步骤如流程图 2 [27] [28]。再利用超声法超声 Au (2 mL)与 WP5 (5 mg)合成核壳结构状的 Au@WP5 纳米粒子。

2.2.2. BiOBr 的制备

花状 BiOBr 的制备：首先将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 混合溶液(水:乙二醇 = 1:5)中，超声分散后得到透明溶液。随后在磁力搅拌下，将 0.40 g 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)加入混合溶液中，持续搅拌 30 min。将上述溶液移至 50 mL 高压釜中，160°C 加热 3 小时，之后在室温下冷却，得到的沉淀物用超纯水和乙醇清洗 8 次，然后将制备好的样品冷冻干燥后保存待用。



Scheme 2. Synthesis of WP5
流程图 2. WP5 的制备

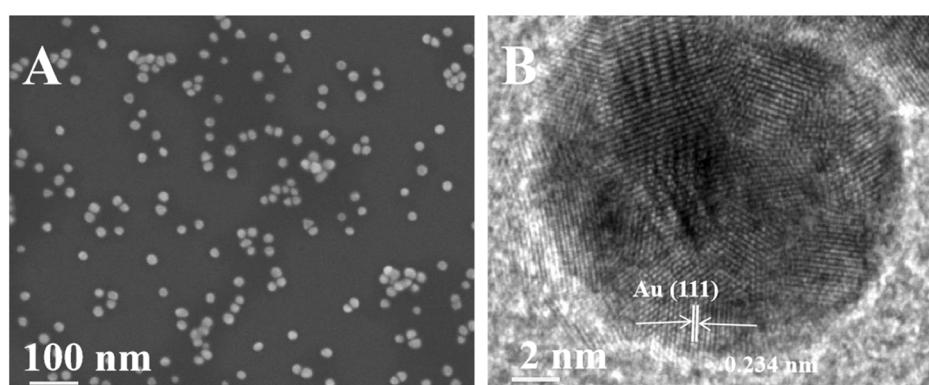
2.2.3. Au@WP5/BiOBr 的制备

为了保持 BiOBr 的花状结构，采用物理吸附法在 BiOBr 上接入 Au@WP5：取 10.20 mg 溴氧化铋加入 2 mL 的 Au@WP5 中，搅拌 30 分钟，使 Au@WP5 均匀负载在 BiOBr 的表面，制备 Au@WP5/BiOBr。

3. 结果与讨论

3.1. 制备材料的形貌表征

利用透射电子显微镜(TEM)表征了金纳米粒子的形貌。如图 1(A)所示，金纳米粒子的粒径极小，尺寸约为 18 nm，均匀分散。从图 1(B)中可以看出，晶格条纹清晰，表明球形的金纳米粒子具有良好的结晶度，晶格间距约为 0.234 nm，这与金纳米粒子的(111)面一致。利用扫描电子显微镜(SEM)表征了溴氧化铋和 Au@WP5/BiOBr 的微观形貌。如图 1(C)所示，溴氧化铋是由片层状结构组成的纳米花，表面粗糙，尺寸约为 250 nm。花状结构使其具有较大的比表面积，这不仅有利于增加活性中心还有利于捕获更多的光，进而提高溴氧化铋的光电化学活性。从图 1(D)中可以观察到，Au@WP5/BiOBr 纳米花的尺寸在 250 nm 左右，Au@WP5 粒子负载在 BiOBr 纳米花表面。



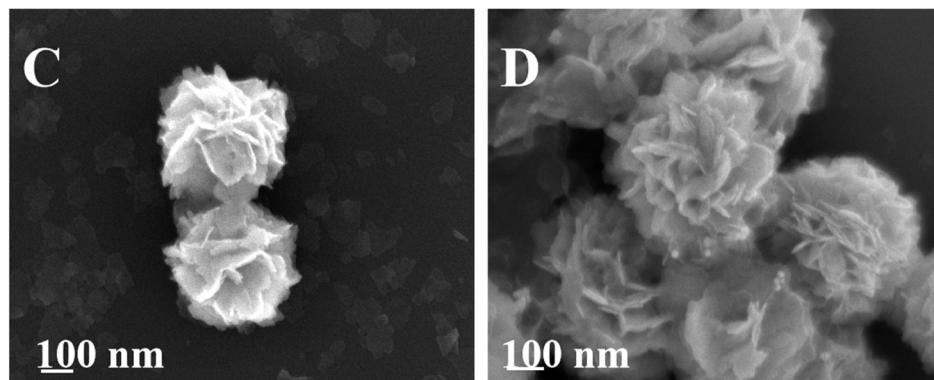


Figure 1. (A) (B) TEM images of AuNPs at different magnifications, (C) SEM images of BiOBr and (D) Au@WP5/BiOBr
图 1. (A) (B) 不同放大倍数下的金纳米粒子的透射电镜图, (C) 溴氧化铋的扫描电镜图, (D) Au@WP5/BiOBr 的扫描电镜图

3.2. 制备材料的物理表征

通过紫外 - 可见漫射光谱对修饰材料 BiOBr、Au、WP5 和 Au@WP5/BiOBr 吸收光的能力进行了表征。如图 2(A)所示, BiOBr 在 350~450 nm 之间有一个宽峰, Au 在 520 nm 处出峰, WP5 在 280 nm 处有一个尖峰。BiOBr、Au 和 Au@WP5/BiOBr 三者的吸收峰都很宽。从图中可以观察到, Au@WP5/BiOBr 在约 400 nm 处有一个较宽的吸收峰, 在 520 nm 处有一个吸收峰, 说明了 BiOBr 和 Au 已成功复合, 除此之外, Au@WP5/BiOBr 在 289 nm 处有明显的吸收峰, 相较于 PANI 有稍许红移, 可能是由于 BiOBr 的宽峰导致。综上所述, Au@WP5 和 BiOBr 成功复合为 Au@WP5/BiOBr。通过 X 射线衍射(XRD)对 Au、BiOBr 和 Au@WP5/BiOBr 的晶体结构进行了表征。从图 2(B)中可以观察到, Au 典型的衍射峰出现在 2θ 为 38° 、 44° 、 64° 、 77° 处, 分别对应于它的(111)、(200)、(220)、(311)晶面。BiOBr 的衍射峰在 2θ 为 30° 、 38° 、 46° 、 57° 、 77° 处。Au@WP5/BiOBr 的 X 射线衍射图中包含了 Au 的(111)、(200)、(220)、(222)的特征峰和 BiOBr 的(110)、(212)、(310)晶面的特征峰, 表明 Au 和 BiOBr 成功复合。

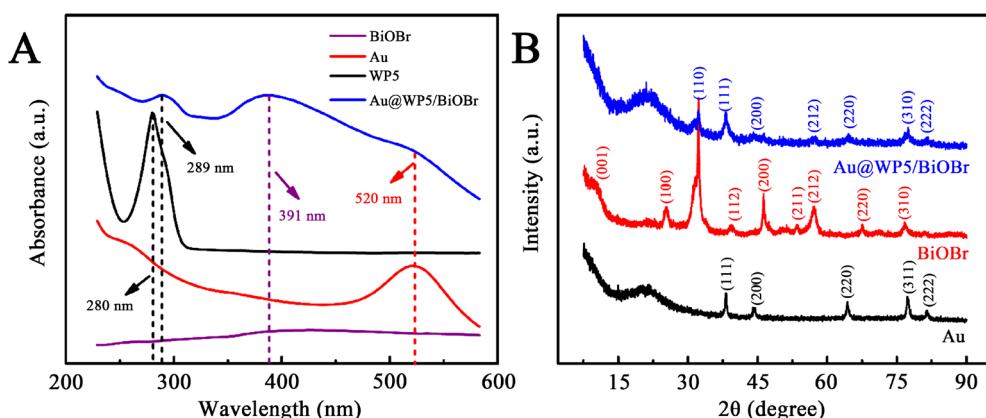


Figure 2. (A) Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectra (UV-vis) of Au, WP5, BiOBr, Au@WP5/BiOBr; (B) The XRD patterns of Au@WP5/BiOBr
图 2. (A) Au、WP5、BiOBr、Au@WP5/BiOBr 的紫外 - 可见漫反射光谱图; (B) Au、BiOBr、Au@WP5/BiOBr 的 X 射线衍射图

3.3. Au、BiOBr、Au@WP5、Au@WP5/BiOBr 的电化学和光电化学性能

利用电化学阻抗技术探究了修饰电极在 $1 \text{ mmol/L K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 的标准溶

液中电荷的转移情况。图 3(A)是 Au/GCE、BiOBr/GCE、Au@WP5/GCE、Au@WP5/BiOBr/GCE 在 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 的标准溶液中的阻抗图谱(EIS)。如图所示，曲线上低频率时出现的直线是由电极反应过程中的扩散过程产生的，高频率时的半圆表示电子传递受阻过程，其半圆弧直径等于电子传递阻抗值(Rct)。半圆圆弧越小，表明界面电荷运输越快。根据电路拟合图计算得知，Au/GCE、BiOBr/GCE、Au@WP5/GCE、Au@WP5/BiOBr/GCE 的阻抗值(Rct)分别为 266 Ω , 1445 Ω , 3256 Ω , 3494 Ω ，说明它们的电子传递能力依次减弱，而 Au NPs 电子传递速度最快。

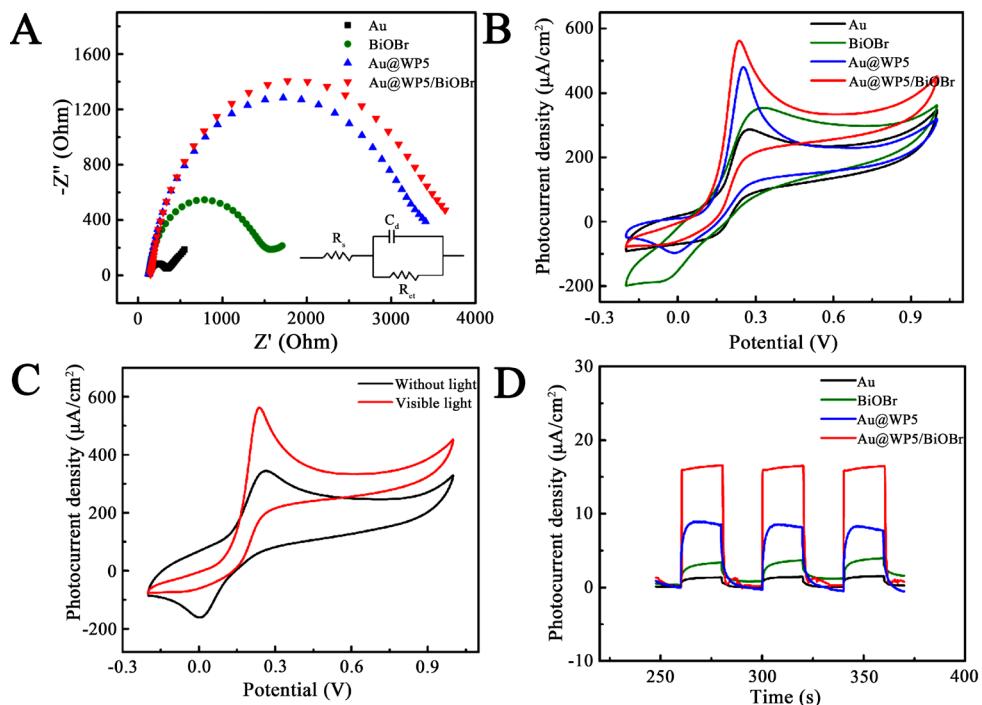


Figure 3. (A) EIS of Au, BiOBr, Au@WP5 and Au@WP5/BiOBr electrodes recorded in 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ + 0.1 mol/L KCl solution and (B) CVs record in 0.1 mol/L PBS (pH = 2.0) containing 0.5 mmol/L caffeic acid, (C) CVs of Au@WP5/BiOBr electrode recorded in 0.1 mol/L PBS (pH = 2.0) containing 0.5 mmol/L caffeic acid under visible light and dark environment, (D) Transient photocurrent density versus time plotted in 0.1 mol/L PBS containing 0.5 mmol/L caffeic acid under visible light illumination. The illumination from a Xe lamp was interrupted every 20 s

图 3. (A) Au、BiOBr、Au@WP5、Au@WP5/BiOBr 在 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 的标准溶液中的阻抗图和(B) 含有 0.5 mmol/L 咖啡酸的 PBS 缓冲溶液中的循环伏安曲线图，(C) 在有光和无光的条件下，Au@WP5/BiOBr 在含有 0.5 mmol/L 咖啡酸的 PBS 缓冲溶液中的循环伏安曲线图，(D) 在含有 0.5 mmol/L 咖啡酸的 PBS 缓冲溶液中的瞬态光电流和时间曲线，光源为氙灯，每 20 s 中断一次

通过循环伏安曲线法(CV)来探究 Au/GCE、BiOBr/GCE、Au@WP5/GCE、Au@WP5/BiOBr/GCE 在 1 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 和 0.1 mol/L KCl 的标准溶液中的电化学反应。如图 3(B)所示，Au/GCE、BiOBr/GCE、Au@WP5/GCE、Au@WP5/BiOBr/GCE 的氧化峰电流密度逐渐地增大，且 Au@WP5/GCE 和 Au@WP5/BiOBr/GCE 的氧化峰电流远大于 Au/GCE 和 BiOBr/GCE 的氧化峰电流。Au@WP5/BiOBr/GCE 对咖啡酸的检测具有最大的光电流，氧化峰电流密度约为 $562.29 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这可能是由于制备的复合材料结合了三种材料的优势，在检测咖啡酸时展示了最高的电化学性能。虽然复合材料的阻抗最大，但是由于材料的复合提供了更大的比表面积，并且由于材料上 Au 以及 BiOBr 产生的电子的转移，减少了 BiOBr 电子 - 空穴对的复合，WP5 对于咖啡酸的主客体络合作用吸附了咖啡酸，有利于咖啡酸被 BiOBr 和 Au 表面正电荷氧化。因此复合材料在检测咖啡酸时有更好的光电流响应。利用循环伏安曲线法(CV)探究了在有光和无光的条件下，Au@WP5/BiOBr/GCE 在含有 0.5 mmol/L 咖啡酸的 PBS 缓冲溶液中的光电化学活性。从

图 3(C)中可以观察到，在检测咖啡酸时，Au@WP5/BiOBr/GCE 在有光条件下的氧化峰电流高于无光条件下的氧化峰电流。在有可见光照射的情况下，Au@WP5/BiOBr/GCE 的光电流密度为 $562.69 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，在无光的情况下，光电流密度为 $334.31 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。该曲线图表明在可见光照射下，Au@WP5/BiOBr/GCE 有优异的光电化学性能，可用于可见光照射下咖啡酸的光电化学检测。图 3(D)是在含有 0.5 mmol/L 咖啡酸的 PBS 缓冲溶液中的瞬态光电流和时间曲线，从图中可以发现，Au/GCE、BiOBr/GCE、Au@WP5/GCE、Au@WP5/BiOBr/GCE 的电流密度逐渐地增大，Au@WP5/BiOBr/GCE 对咖啡酸的检测具有最大的光电流，氧化峰电流密度约为 $16.34 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。该结果和图 3(B)结果一致，表明 Au@WP5/BiOBr 电极结合了三种材料的优势，在可见光照下催化咖啡酸时有最优的光电化学性能。

3.4. Au@WP5/BiOBr 光催化咖啡酸的条件优化

通过优化 pH 和扫描速率等实验参数，进而高效地使用光电化学方法催化咖啡酸。利用循环伏安曲线法研究了 PBS 缓冲溶液的 pH 值对 Au@WP5/BiOBr/GCE 检测咖啡酸的影响。如图 4(A)所示，探究了在溶液 pH 介于 2.0 到 7.0 范围内，Au@WP5/BiOBr/GCE 在含有咖啡酸的溶液中 pH 值对相应光电流密度的影响。结果表明在 pH 为 4.0 时有最大光电流密度，因此选择该 pH 进行后续实验。从图中可以看到，pH 值在 2.0~7.0 之间，氧化峰电流密度呈负向迁移，说明反应过程中涉及质子转移过程。氧化峰电势(E_{pa})和 pH 之间的线性关系如图 4(B)所示，该线性方程如下： $E_{pa} = -0.0564 \text{ pH} + 0.6584 (R^2 = 0.9867)$ ，方程中的斜率为 56.4，该值与能斯特方程中在 25°C 时的 59 mV/pH 相近，说明该电化学反应中参与反应的电子和质子转移的数量相等[29]。

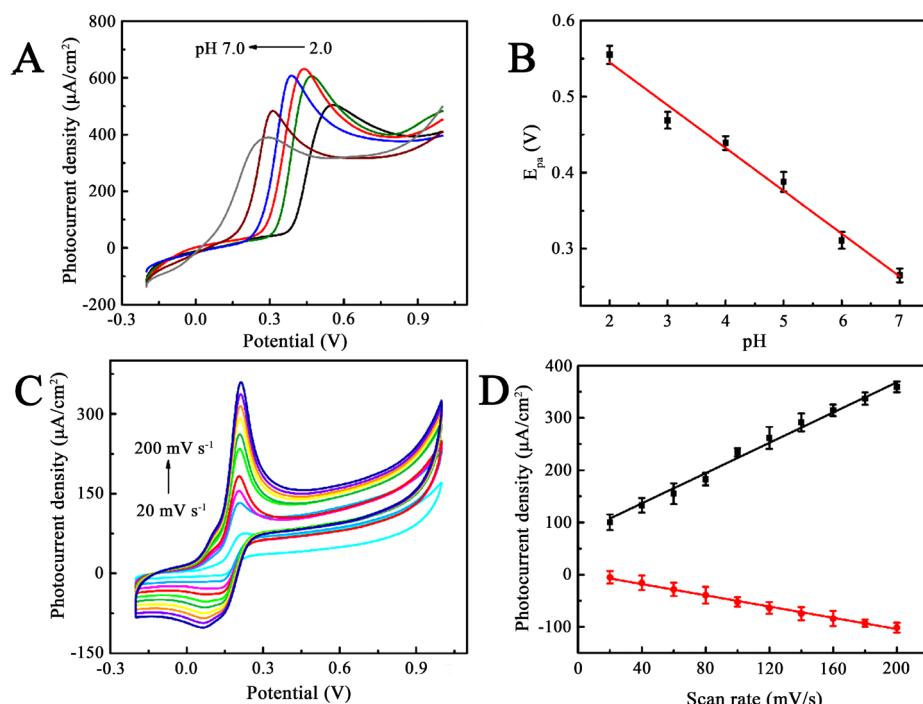


Figure 4. (A) The CVs of the Au@WP5/BiOBr/GCE in 0.1 mol/L PBS solution containing 0.5 mM caffeic acid under visible-light illumination at various pH values from 2 to 7; (B) Peak potential versus pH values; (C) CVs of scan rates from 20 to 200 mV s^{-1} in 0.5 mM caffeic acid; (D) The corresponding plots of anodic and cathode oxidation peak photocurrent densities versus the scan rates

图 4. (A) 光照时，Au@WP5/BiOBr/GCE 在含有 0.5 mmol/L 咖啡酸的 PBS 缓冲溶液中不同酸碱度下(0.1 mol/L PBS pH = 2、3、4、5、6、7) 的循环伏安曲线图；(B) 氧化峰电流和 pH 的线性关系图；(C) 扫描速率不同时的循环伏安曲线图；(D) 相应的氧化峰电流和扫描速率之间的线性关系图

如图4(C)所示, 利用循环伏安曲线法研究了有光条件下在含有0.5 mmol/L咖啡酸的缓冲溶液中扫描速率对Au@WP5/BiOBr/GCE检测咖啡酸光电流密度的影响。氧化峰电流密度随着扫速的增加而呈线性增加, 还原峰电流密度随着扫速的增加而呈线性减少, 氧化峰电势也逐渐正向转移。图4(D)为氧化峰电流以及还原峰电流与扫描速率的线性关系。氧化峰电流和扫描速度的线性回归方程为: $I_{pa}(\mu\text{A}) = 1.4897v (\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}) + 73.067$ ($R^2 = 0.9911$), 还原峰电流和扫描速度的线性回归方程为: $I_{pc}(\mu\text{A}) = -0.5463v (\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}) + 4.24$ ($R^2 = 0.9965$)上述线性回归方程说明Au@WP5/BiOBr和咖啡酸之间的电子转移过程是电子参与的电化学反应, 该反应由吸附过程控制[30]。

3.5. 优化检测限, 稳定性, 抗干扰性的研究

通过差分脉冲伏安法(DPV)探究了在可见光照射下咖啡酸的浓度和Au@WP5/BiOBr/GCE的氧化峰电流之间的关系。从图5(A)中可以观察到, 从图中可以观察到氧化峰电位大约是0.35 V, Au@WP5/BiOBr/GCE的氧化峰电流随着咖啡酸浓度的增加而增大。图5(B)为氧化峰电流和不同浓度咖啡酸之间的线性关系。氧化峰电流和咖啡酸浓度之间的线性回归方程为: $I_{pa} = 0.0732C + 0.8116$, $R^2 = 0.9997$, 咖啡酸的检测限为0.58 $\mu\text{mol/L}$, 检测范围在1.74 $\mu\text{mol/L}$ 和190 $\mu\text{mol/L}$ 之间。Au@WP5/BiOBr/GCE在检测咖啡酸时的线性回归方程说明Au@WP5/BiOBr/GCE在检测咖啡酸时具有优良的光电化学活性, 在可见光照射下检测咖啡酸有很大的应用潜力。

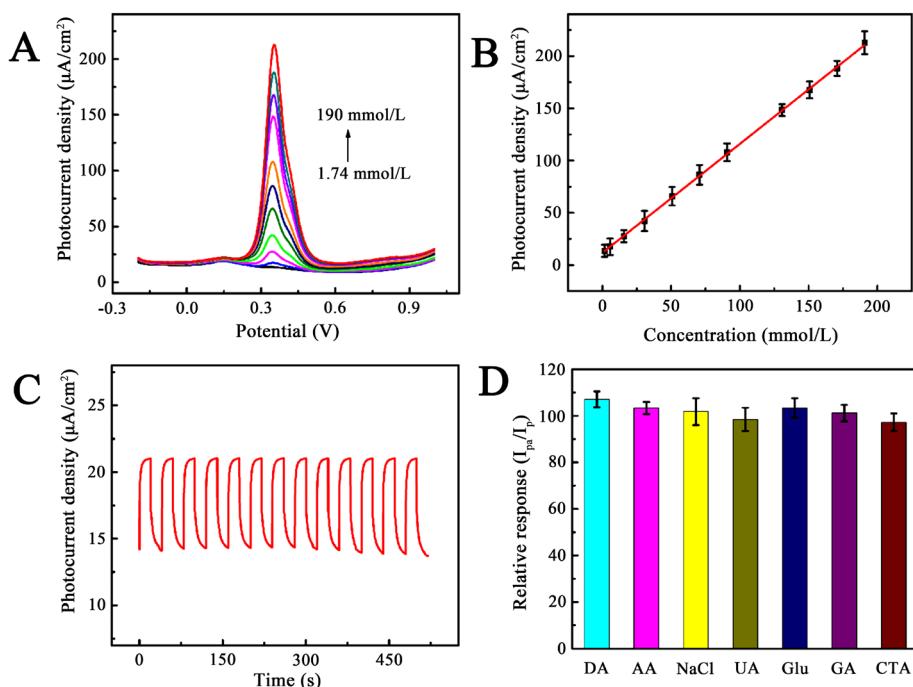


Figure 5. (A) The DPVs of Au@WP5/BiOBr in 0.1 mol/L PBS (pH = 4.0) solution containing different concentrations of caffeic acid from 1.74 to 190 $\mu\text{mol/L}$; (B) the plots of the oxidation photocurrent densities versus the concentration of caffeic acid; (C) Time based photocurrent response of the immunoassay duplicated for every 20 s with several on/off illumination cycles for 500 s; (D) Relative analytical response (I_{pa}/I_p) for 0.1 mmol/L CA in presence of compounds. The potential interferents are DA, AA, NaCl, UA, Glu, GA, CTA, respectively

图5. (A) 关照条件下,Au@WP5/BiOBr在0.1 mol/L PBS缓冲溶液中含有不同浓度咖啡酸时的差分脉冲伏安曲线图; (B) 相应的氧化峰电流和不同咖啡酸浓度之间的线性关系图; (C) 在有光的条件下, Au@WP5/BiOBr在含有0.1 mmol/L咖啡酸的PBS缓冲溶液中的*i-t*曲线图, 光源为氘灯, 每隔20秒开-关一次; (D) 0.1 mmol/L咖啡酸和存在干扰物质时的相对光电流值, 干扰物质分别为0.5 mmol/L DA (dopamine 多巴胺), AA (ascorbic acid 抗坏血酸), NaCl, UA (Uric Acid 尿酸), Glu (Glucose 葡萄糖), GA (Gallic acid 没食子酸), CTA (Catechinic 儿茶素)

通过多次开关循环的光电流 - 时间曲线($i-t$)来进一步探究 Au@WP5/BiOBr/GCE 在含有 0.5 mmol/L 咖啡酸的 PBS 缓冲溶液中的光电化学性能。每隔 20 秒开、关一次氙灯来获得有光和无光的实验条件。如图 5(C)所示, 当打开氙灯时, Au@WP5/BiOBr/GCE 上的光电流显著增大, 当关闭氙灯时, 光电流迅速减小。这表明有光条件下 Au@WP5/BiOBr/GCE 检测咖啡酸的光电流响应会增强, 该结论与图 3(C)的循环伏安曲线图的检测结果相吻合。从图中可以观察到多次循环开 - 关时的光电流密度几乎不变, 表明 Au@WP5/BiOBr/GCE 具有优良的稳定性。

在抗干扰性实验中, 选取了七种结构类似的物质作为干扰物, 分别为在检测血液中咖啡酸含量时会出现的干扰物多巴胺(DA)、抗坏血酸(AA)、氯化钠(NaCl)、尿酸(UA)和葡萄糖(Glu); 以及检测食物中咖啡酸含量时会出现的干扰物葡萄糖、没食子酸(GA)和儿茶素(CTA)。通过差分脉冲伏安法(DPV)探究了可见光照下溶液中不同的干扰物对 Au@WP5/BiOBr/GCE 氧化峰电流的影响。实验中先配置了含有 0.5 mmol/L 咖啡酸的 PBS 缓冲溶液, 再加入同样含量的干扰物。图 5(D)中 I_p 为 Au@WP5/BiOBr/GCE 电极在加入干扰物前的氧化峰电流密度, I_{pa} 为 Au@WP5/BiOBr/GCE 电极在加入干扰物后的氧化峰电流密度, 上述其他实验条件都完全一致。可以看出测出的 I_{pa}/I_p 均接近 100%, 表明七种不同的干扰物质对咖啡酸的检测几乎没有影响。该结果表明 Au@WP5/BiOBr/GCE 检测咖啡酸时特异性较高、干扰性较小, 具有优良的抗干扰性能。

4. 结论

综上所述, 我们研发了一种基于 Au@WP5/BiOBr 超灵敏性的光电化学传感器, 用于咖啡酸的光电化学催化。在可见光照射下, 利用 Au@WP5/BiOBr 异质结中 Au NPs 的局域表面等离子共振效应、WP5 和咖啡酸的主客体络合作用、BiOBr 产生的光生空穴可氧化咖啡酸及电子有效抑制光生电子 - 空穴复合, 实现咖啡酸的高灵敏、特异性检测。该光电传感器对咖啡酸的检测范围为 1.74~190 $\mu\text{mol/L}$ 。结合 Au@WP5/BiOBr 异质结具有特异性强、稳定性好和灵敏度高等优点, 且对生物分子中酚类化合物的催化具有潜在的意义, 期待其在生物小分子的催化中具有广阔的应用前景。

基金项目

本项目由国家自然科学基金(批准号: 21801139, 32101215), 江苏省自然科学基金(批准号: BK20180942) 和南通大学博士科研启动基金支持。

参考文献

- [1] Cai, N., Li, Y., Chen, S.F. and Su, X.G. (2016) A Fluorometric Assay Platform for Caffeic Acid Detection Based on the G-Quadruplex/Hemin DNAzyme. *Analyst*, **141**, 4456-4462. <https://doi.org/10.1039/C6AN00543H>
- [2] Shahidi, F. and Ambigaipalan, P. (2018) Omega-3 Polyunsaturated Fatty Acids and Their Health Benefits. *Annual Review of Food Science and Technology*, **9**, 345-381. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-111317-095850>
- [3] Rasouli, H., Farzaei, M.H. and Khodarahmi, R. (2017) Polyphenols and Their Benefits: A Review. *International Journal of Food Properties*, **20**, 1700-1741. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1354017>
- [4] Demirkol, D.O., Gulsunoglu, B., Ozdemir, C., Dincer, A., Zihnioglu, F. and Timur, S. (2012) Caffeic Acid Detection Using an Inhibition-Based Lipoxygenase Sensor. *Food Analytical Methods*, **5**, 244-249. <https://doi.org/10.1007/s12161-011-9226-0>
- [5] Diaconu, M., Litescu, S.C. and Radu, G.L. (2011) Laccase-MWCNT-Chitosan Biosensor—A New Tool for Total Polypheopholic Content Evaluation from *In Vitro* Cultivated Plants. *Sensors & Actuators B: Chemical*, **145**, 800-806. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.01.064>
- [6] Ogawa, M., Shirasago, Y., Tanida, I., Kakuta, S., Uchiyama, Y., Shimojima, M., et al. (2021) Structural Basis of Antiviral Activity of Caffeic Acid against Severe Fever with Thrombocytopenia Syndrome Virus. *Journal of Infection and Chemotherapy*, **27**, 397-400. <https://doi.org/10.1016/j.jiac.2020.10.015>

- [7] Hernandes, L.C., Machado, A.R.T., Tuttis, K., Luís Ribeiro, D., Ferro Aissa, A., Pícoli Dévoz, P. and Antunes, L.M.G. (2020) Caffeic Acid and Chlorogenic Acid Cytotoxicity, Genotoxicity and Impact on Global DNA Methylation in Human Leukemic Cell Lines. *Genetics and Molecular Biology*, **43**, Article ID: e20190347. <https://doi.org/10.1590/1678-4685-GMB-2019-0347>
- [8] Kokulnathan, T., Raja, N., Chen, S.M. and Liao, W.C. (2017) Nanomolar Electrochemical Detection of Caffeic Acid in Fortified Wine Samples Based on Gold/Palladium Nanoparticles Decorated Graphene Flakes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **501**, 77-85. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.042>
- [9] Gambini, J., Gimeno-Mallench, L., Olaso-Gonzalez, G., Mastaloudis, A., Traber, M.G., Monleón, D., Borrás, C. and Viña, J. (2021) Moderate Red Wine Consumption Increases the Expression of Longevity-Associated Genes in Controlled Human Populations and Extends Lifespan in *Drosophila melanogaster*. *Antioxidants*, **10**, Article No. 301. <https://doi.org/10.3390/antiox10020301>
- [10] Govindasamy, M., Wang, S.F., Kumaravel, S., Jothi Ramalingam, R. and Al-Lohedan, H.A. (2019) Facile Synthesis of Copper Sulfide Decorated Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for High Sensitive Detection of Toxic Antibiotic in Milk. *Ultrasonics Sonochemistry*, **52**, 382-390. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.015>
- [11] Matejczyk, M., Swislocka, R., Golonko, A., Lewandowski, W. and Hawrylik, E. (2018) Cytotoxic, Genotoxic and Antimicrobial Activity of Caffeic and Rosmarinic Acids and Their Lithium, Sodium and Potassium Salts as Potential Anticancer Compounds. *Advances in Medical Sciences*, **63**, 14-21. <https://doi.org/10.1016/j.advms.2017.07.003>
- [12] Medina-Plaza, C., García-Cabezón, C., García-Hernández, C., Bramorski, C., BlancoVal, Y., Martín-Pedrosa, F., Kawai, T., de Saja, J.A. and Rodríguez-Méndez, M.L. (2015) Analysis of Organic Acids and Phenols of Interest in the Wine Industry Using Langmuir—Blodgett Films Based on Functionalized Nanoparticles. *Analytica Chimica Acta*, **853**, 572-578. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.10.046>
- [13] Yan, Y., Bo, X. and Guo, L. (2020) MOF-818 Metal-Organic Framework-Reduced Graphene Oxide/Multiwalled Carbon Nanotubes Composite for Electrochemical Sensitive Detection of Phenolic Acids. *Talanta*, **218**, Article ID: 121123. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121123>
- [14] Erady, V., Mascarenhas, R.J., Satpati, A.K., Bhakta, A.K., Mekhalif, Z., Delhalle, J. and Dhason, A. (2020) Carbon Paste Modified with Bi Decorated Multi-Walled Carbon Nanotubes and CTAB as a Sensitive Voltammetric Sensor for the Detection of Caffeic Acid. *Microchemical Journal*, **146**, 73-82. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.12.023>
- [15] Huang, D., Wang, L., Zhan, Y., Zou, L. and Ye, B. (2020) Photoelectrochemical Biosensor for CEA Detection Based on SnS₂-GR with Multiple Quenching Effects of Au@CuS-GR. *Biosensors and Bioelectronics*, **140**, Article ID: 111358. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111358>
- [16] Zhao, Y., Lisdat, F., Parak, W.J., Hickey, S.G., Tu, L., Sabir, N., Dorfs, D. and Bigall, N.C. (2013) Quantum-Dot-Based Photoelectrochemical Sensors for Chemical and Biological Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**, 2800-2814. <https://doi.org/10.1021/am3028662>
- [17] Botelho, C.N., das Mercês Pereira, N., Silva, G.G., Silva de Menezes, A., Bezerra, C.W.B., Damos, F.S. and de Cássia Silva Luz, R. (2019) Photoelectrochemical-Assisted Determination of Caffeic Acid Exploiting a Composite Based Carbon Nanotubes, Cadmium Telluride Quantum Dots, and Titanium Dioxide. *Analytical Methods*, **11**, 4775-4784. <https://doi.org/10.1039/C9AY01422E>
- [18] Zhu, S.R., Qi, Q., Zhao, W.N., Fang, Y. and Han, L. (2018) Enhanced Photocatalytic Activity in Hybrid Composite Combined BiOBr Nanosheets and Bi₂S₃ Nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **121**, 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.05.023>
- [19] Fan, D.W., Bao, C.Z., Liu, X., Feng, J.H., Wu, D., Ma, H.M., Wang, H., Wei, Q. and Du, B. (2019) Facile Fabrication of Visible Light Photoelectrochemical Immunosensor for SCCA Detection Based on BiOBr/Bi₂S₃ Heterostructures via Self-Sacrificial Synthesis Method. *Talanta*, **198**, 417-423. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.02.043>
- [20] Mikami, M., Komatsu, D., Hosoki, A., Nishiyama, M., Igawa, H., Seki, A., Kubodera, S. and Watanabe, K. (2020) Quick Response Hydrogen LSPR Sensor Based on a Hetero-Core Fiber Structure with Palladium Nanoparticles. *Optics Express*, **29**, 48-54. <https://doi.org/10.1364/OE.412789>
- [21] Chen, X. and Mao, S.S. (2007) Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, **107**, 2891-2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- [22] Oh, S.Y., Heo N.S., Bajpai, V.K., Jang, S.-C., Ok, G., Cho, Y. and Huh, Y.S. (2019) Development of a Cuvette-Based LSPR Sensor Chip Using a Plasmonically Active Transparent Strip. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, **7**, Article No. 299. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00299>
- [23] van Dun, S., Ottmann, C., Milroy, L.-G. and Brunsved, L. (2017) Supramolecular Chemistry tarGetting Proteins. *Journal of the American Chemical Society*, **139**, 13960-13968. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b01979>
- [24] Umar, A., Lee, J., Dey, J. and Choi, S.M. (2016) Seedless Synthesis of Monodisperse Cuboctahedral Gold Nanoparticles with Tunable Sizes. *Chemistry of Materials*, **28**, 4962-4970. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01238>

-
- [25] Yao, Y., Wei, X.J., Cai, Y., Kong, X.Q., Chen, J., Wu, J. and Shi, Y.J. (2018) Hybrid Supramolecular Materials Constructed From Pillar[5]Arene Based Host-Guest Interactions with Photo and Redox Tunable Properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **8**, 48-53. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.034>
 - [26] Cai, Y., Zhang, Zh.C., Ding, Y., Hu, L.P., Wang, J., Chen, T.T. and Yao, Y. (2021) Recent Development of Pillar[n]Arene-Based Amphiphiles. *Chinese Chemical Letters*, **32**, 1267-1279. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.10.036>
 - [27] LeBlanc, O.H. and Grubb, W.T. (1976) Long-Lived Potassium Ion Selective Polymer Membrane Electrode. *Analytical Chemistry*, **48**, 1658-1660. <https://doi.org/10.1021/ac50006a008>
 - [28] Boinski, T. and Szumna, A. (2012) A Facile, Moisture-Insensitive Method for SYNTHESIS of Pillar[5]Arenes—The Solvent Temptation by Halogen Bonds. *Tetrahedron*, **68**, 9419-9422. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.09.006>
 - [29] Xing, R., Yang, H., Li, S., Yang, J., Zhao, X., Wang, Q., Liu, S. and Liu, X. (2016) A Sensitive and Reliable Rutin Electrochemical Sensor Based on Palladium Phthalocyanine-MWCNTs-Nafion Nanocomposit. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **21**, 1219-1228. <https://doi.org/10.1007/s10008-016-3447-5>
 - [30] Du, J., Yue, R.R., Ren, F.F., Yao, Z.Q., Jiang, F.X., Yang, P. and Du, Y.K. (2013) Simultaneous Determination of Uric Acid and Dopamine Using a Carbon Fiber Electrode Modified by Layer-by-Layer Assembly of Graphene and Gold Nanoparticles. *Gold Bulletin*, **46**, 137-144. <https://doi.org/10.1007/s13404-013-0090-0>