

分类号_____

密 级_____

UDC _____

论文编号_____

湖北大学
硕士学位论文

论文题目：基于金属氧（硫）复合材
料的光电化学传感及降解
应用研究

研究生：_____曾 静_____

导 师：_____吴慧敏_____

专 业：_____化 学_____

研究方向：_____光电分析化学_____

2024年5月

分类号：

学校代号：10512

学号：202121106012089

湖北大学硕士学位论文

基于金属氧（硫）复合材料的光电化学传
感及降解应用研究

作者姓名：曾静

指导教师姓名、职称：吴慧敏副教授

申请学位类别：理学硕士

学科专业名称：化学

研究方向：光电分析化学

论文提交日期：2024年4月5日

论文答辩日期：2024年5月18日

学位授予单位：湖北大学

学位授予日期：2024年6月15日

答辩委员会主席：

**Research on photoelectrochemical sensing and
degradation applications based on metal oxide (sulfide)
composites**

A Thesis Submitted for the Degree of Master

Candidate: Jing Zeng

Supervisor: Huimin Wu

HuBei University

Wuhan, China

基于金属氧（硫）复合材料的光电化学传感及降解应用研究

摘要

当前环境和食品中的污染物对生态环境和人类生命健康构成了严重威胁。现有的检测技术存在灵敏度差、通量低、难适应复杂基质等不足，需研究多种典型污染物高灵敏同步传感检测技术。同时，为进一步确保环境和食品安全，需研究双功能传感和降解技术，在检测后进一步实现污染物的去除。光电化学（Photoelectrochemical, PEC）技术应用于传感检测具有灵敏度高、响应快、适应复杂基质等优点，应用于催化降解具有污染小、成本低、操作简单等优点，现已成功应用于能源、环境等领域。光电活性材料是构建 PEC 传感技术的核心，也是提高光电降解技术性能的关键。为解决复杂基质中多种典型污染物同步 PEC 传感、实现 PEC 传感与降解等难题，本文设计合成了金属氧化物/金属硫化物复合材料，用于构建 PEC 传感、降解平台，实现对环境和食品中有机小分子污染物的传感和降解。

本论文的主要内容包括以下两个方面：

（1）基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 纳米材料光电化学传感技术研究及应用

为解决复杂基质中多靶标检测灵敏度低、检测通量少和无法实时检测的难题，本文制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 光电阴极材料，通过物理表征和密度泛函理论证明了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 中的载流子转移机制。通过连接便携式高通量电化学工作站和手机智能软件构建智能检测平台。以邻苯二甲酸二丁酯和苯并[a]芘作为检测对象，利用抗原抗体特异性识别作用，建立了光电竞争免疫分析方法。在优化条件下，邻苯二甲酸二丁酯和苯并[a]芘的检测限分别为 0.126 和 0.132 pg/mL ，线性范围分别为 0.001-500 和 0.0005-50 ng/mL ，回收率分别为 83.50%-118.50%和 80.00%-119.63%。采用大豆油、湖水、白酒作为复杂基质，PEC 传感检测结果与气相色谱、高效液相色谱检测结果均具有较好的一致性，该方法为环境和食品安全监测提供了一个潜在的实用平台。

（2）基于双功能 $\text{CoO}/\text{SnCoS}_4$ 纳米材料光电化学传感和降解技术研究及应用

为了实现 PEC 的检测和降解，设计制备了花状 CoO/SnCoS₄ 纳米材料。以环境和食品中的污染物双酚 A 为靶标物质，由于双酚 A 结构中含有酚羟基，能够通过自身氧化反应促使光电流发生改变以实现直接检测，提高了传感技术的响应速度和稳定性。在优化条件下，双酚 A 的检测限为 0.56 pg/mL，线性范围为 0.00228-4560 ng/mL，回收率为 80.00%-115.00%。采用湖水、大豆油和纺织材料作为复杂基质，PEC 的检测结果与高效液相色谱的结果具有较好的一致性。同时，构建了基于 CoO/SnCoS₄ 光电催化系统，在 150 分钟光照下实现了对 5.0 μg/mL 双酚 A 的降解，降解率达到 75.28%。实验结果表明 CoO/SnCoS₄ 具有较好的光电传感和降解性能，基于 CoO/SnCoS₄ 纳米材料的光电检测和催化降解研究为环境和食品中典型污染物的监测和控制提供了一种潜在的方法。

【关键词】：光电化学传感；光电化学降解；纳米材料；邻苯二甲酸二丁酯和苯并[a]芘；双酚 A

Research on photoelectrochemical sensing and degradation applications based on metal oxide (sulfide) composites

Abstract

Currently, pollutants in the environment and food pose a serious threat to the ecological environment and human health. The existing detection technology has some shortcomings, such as poor detection sensitivity, low throughput, and difficulty adapting to complex matrices. So it is necessary to study high-sensitivity detection methods for various typical pollutants. Meanwhile, to further ensure environmental and food safety, it is imperative to develop a technology to detect and degrade pollutants. Photoelectrochemical (PEC) detection technology has the advantages of high detection sensitivity, fast response, and adaptability to complex matrices. PEC degradation technology has the advantages of low pollution, low cost, and simple operation, and has been successfully applied in the fields of energy, environment, and so on. Photoactive materials are not only the core of constructing PEC sensing platforms but also the key to improving degradation capabilities. Metal oxides and sulfide materials have advantages such as large surface area and fast carrier transfer rate, which can effectively enhance PEC sensing and catalytic performance. To solve the challenges of simultaneous PEC detection of multiple pollutants in complex matrices and the synchronous realization of PEC detection and degradation, this study designs and synthesizes metal oxide/metal sulfide composite materials for the detection and degradation of organic pollutants in the environment and food.

The main content of this paper includes the following two aspects:

(1) Research and application of PEC simultaneous detection technology based on $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$

To solve the challenges of sensitivity, synchronicity, and on-site portability in dual-target detection in complex matrices, we designed a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ photocathode material and demonstrated the charge transfer mechanism in $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ through physical characterization and density functional theory. We constructed an intelligent detection platform by connecting a portable high-throughput electrochemical workstation and a

smartphone intelligent program. Using dibutyl phthalate (DBP) and benzo[a]pyrene (BaP) as target analytes, we established a competitive immunoassay method based on antigen-antibody specific recognition, which improved selectivity and detection sensitivity. Under optimized conditions, the limits of detection (LOD) were 0.126 and 0.132 pg/mL, the linear ranges were 0.001-500 and 0.0005-50 ng/mL, and the recoveries were 83.50%-118.50% and 80.00%-119.63% for DBP and BaP, respectively. When soybean oil, lake water, and white wine were used as complex matrices, the PEC detection results showed good consistency with GC-MS and HPLC results, providing a practical platform for environmental and food safety monitoring.

(2) Research and application of sensitive detection and efficient degradation technology based on dual-functional CoO/SnCoS₄

To construct a new technology for the detection and degradation of PEC, flower-shaped CoO/SnCoS₄ nanomaterials were designed and prepared. Bisphenol A (BPA), a target substance containing phenolic hydroxyl groups in its structure, was used as the target substance in the environment and food. BPA can induce photocurrent changes through self-oxidation reactions to achieve direct detection, thereby improving the response speed and stability of the sensor. Enhanced selectivity and detection sensitivity were achieved under optimized conditions. The limits of detection (LOD) reached 0.126 and 0.132 pg/mL, with linear ranges spanning from 0.001 to 500 and 0.0005 to 50 ng/mL, while the recoveries ranged from 83.50% to 118.50% and from 80.00% to 119.63%. Using lake water, soybean oil, and textile materials as complex matrices, the PEC detection results showed good consistency with those of high-performance liquid chromatography. Additionally, a photoelectrocatalytic system was constructed based on CoO/SnCoS₄, and the degradation rate of 5.0 µg/mL BPA reached 75.28% after 150 minutes of illumination, indicating that CoO/SnCoS₄ also exhibited good photoelectrocatalytic activity. The research on photoelectrochemical detection and catalytic degradation based on CoO/SnCoS₄ nanomaterials provides a potential method for monitoring and controlling pollutants in the environment and food.

【 Key words 】 : Photoelectrochemical sensor; Photoelectrocatalytic degradation; Nanomaterial; Dibutyl phthalate and benzo[a]pyrene; Bisphenol A

目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 光电化学传感技术.....	1
1.1.1 光电化学传感技术的基本原理.....	2
1.1.2 光电化学传感技术的分类.....	3
1.2 光电化学降解技术.....	6
1.2.1 光电化学降解技术的基本原理.....	6
1.2.2 光电化学降解的分类.....	8
1.3 基于纳米材料的光电化学技术在环境和食品中的应用	9
1.4 论文的选题依据及研究内容	10
1.4.1 选题依据.....	10
1.4.2 研究内容.....	11
第 2 章 实验仪器及试剂	12
2.1 实验仪器.....	12
2.2 实验试剂.....	13
第 3 章 基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 纳米材料光电化学传感技术研究及应用	16
3.1 引言.....	16
3.2 实验部分.....	17
3.2.1 实验仪器与试剂.....	17
3.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的制备	17
3.2.3 材料表征.....	18
3.2.4 DFT 计算	18
3.2.5 PEC 免疫传感器的构建和优化	18
3.2.6 PEC 实验	20
3.2.7 PEC 免疫传感器的评估验证	20
3.2.8 样品前处理.....	21
3.3 结果与讨论.....	21
3.3.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 材料的表征	21
3.3.2 不同修饰电极的光电性能表征.....	28
3.3.3 PEC 免疫传感器的检测条件优化	29
3.3.4 PEC 免疫传感器的检测性能研究	30
3.3.5 PEC 免疫传感器的验证和应用	32
3.3.6 在大豆油、湖水和白酒中的应用.....	33
3.4 结论.....	34

第 4 章 基于双功能 CoO/SnCoS ₄ 纳米材料光电化学传感和降解技术研究及应用	35
4.1 引言	35
4.2 实验部分	36
4.2.1 实验仪器与试剂	36
4.2.2 CoO/SnCoS ₄ 材料的制备	36
4.2.3 DFT 计算	37
4.2.4 PEC 传感器的构建	37
4.2.5 PEC 传感器的性能评估	37
4.2.6 样品前处理	38
4.2.7 PEC 降解实验	38
4.3 结果与讨论	39
4.3.1 CoO/SnCoS ₄ 的物理特征	39
4.3.2 CoO/SnCoS ₄ 的光学特征	42
4.3.3 DFT 计算结果	44
4.3.4 PEC 传感器的性能评估	45
4.3.5 PEC 传感器的验证和应用	47
4.3.6 PEC 降解性能的研究	48
4.3.7 可能降解途径的探究	50
4.4 结论	52
结论与展望	53
1. 结论	53
2. 展望	54
参考文献	55

图目录

图 1-1 (a) PEC 传感系统示意图, (b) 便携式 PEC 传感平台	1
图 1-2 PEC 传感技术光电流示意图	2
图 1-3 PEC 传感检测原理: (a) 目标物直接参与氧化还原反应, (b) 特定的生物识别元件进行特异性结合	3
图 1-4 常见金属氧化物和硫化物的带隙排列	4
图 1-5 异质结电荷转移机制: (a) I 型、(b) III 型、(c) II 型和 (d) 直接 Z 型	6
图 1-6 光电催化降解示意图: (a) 过程流程图, (b) 光电催化降解机理图	7
图 1-7 能带弯曲图: (a) n-type 半导体, (b) p-type 半导体	8
图 3-1 (a) 构建免疫传感器, (b) 智能同时检测过程, (c) 竞争免疫机理图	19
图 3-2 (a) CuCo_2S_4 -5、 CuCo_2S_4 -8、 CuCo_2S_4 -10、 CuCo_2S_4 -12 和 CuCo_2S_4 -15 的 XRD 曲线, (b) Fe_3O_4 、 CuCo_2S_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -10 的 XRD 曲线	22
图 3-3 瞬态光电流: (a) CuCo_2S_4 -x (x = 5、8、10、12、15), (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$; EIS: (a) CuCo_2S_4 -x (x = 5、8、10、12、15), (b) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$	22
图 3-4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的高分辨 XPS 图谱: (a) XPS 全谱、(b) C-1s、(c) N-1s、(d) Cu-2p、(e) Co-2p、(f) S-2p、(g) Fe-2p、(h) O-1s	24
图 3-5 SEM 图: (a) Fe_3O_4 , (b) CuCo_2S_4 , (c、d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$: (e) TEM, (f) HRTEM 图像, (g) Mapping 图	25
图 3-6 (a) Fe_3O_4 、 CuCo_2S_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 UV-Vis DRS, (b) Fe_3O_4 、 CuCo_2S_4 和 (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 E_g 计算, (d) Fe_3O_4 、 CuCo_2S_4 和 (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 $E_{\text{VB}, \text{NHE}}$ 计算	26
图 3-7 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$: (a) ESR 图, (b) 电荷转移机制	27
图 3-8 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 : (a、b) 晶体结构, (c、d) DOS 图, (e、f) 功函数	28
图 3-9 a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 、b) GLD/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 、c) Ag/GLD/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 、d) BSA/Ag/GLD/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 、e) Ab/BSA/Ag/GLD/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$: (a、c) 光电流-时间, (b、d) EIS	29
图 3-10 DBP: (a) 不同抗原孵育浓度, (b) 不同抗体孵育浓度, BaP: (c) 同抗原孵育浓度, (d) 不同抗体孵育浓度	30

图 3-11 DBP: (a) 不同浓度的光电流响应, (b) 校准曲线; BaP: (c) 不同浓度的光电流响应, (d) 校准曲线	31
图 3-12 基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 PEC 免疫传感器: (a、b) 选择性, (c、d) 光电流稳定性, (e、f) 长期稳定性, (g、h) 重现性	32
图 3-13 (a) PEC 传感器和 GC-MS 对 DBP 检测的验证, (b) PEC 传感器和 HPLC 对 BaP 检测的验证	33
图 4-1 CoO/SCS 的合成流程图	36
图 4-2 XRD 图: (a) CoO, (b) SCS、3%-CoO/SCS、9%-CoO/SCS、15%-CoO/SCS	39
图 4-3 SEM 图: (a) CoO (1 μm)、(b) SCS (1 μm)、(c) CoO/SCS (1 μm)、(d) CoO (500 nm)、(e) SCS (500 nm) 和 (f) CoO/SCS (500 nm), TEM 图: (g) CoO、(h) SCS 和 (i) CoO/SCS, (j) CoO/SCS 的 HRTEM 图像, (k) CoO/SCS 的 Mapping 图	40
图 4-4 XPS 曲线: (a) CoO/SCS 的 XPS 全谱, (b) Sn-3d 的高分辨 XPS 谱图, (c) Co-2p 的高分辨 XPS 谱图, (d) S-2p 的高分辨 XPS 谱图, (e) O-2s 的高分辨 XPS 谱图	41
图 4-5 (a) CoO、SCS、CoO/SCS 的 UV-Vis 图, (b) CoO 的能级计算, (c) SCS 的能级计算, (d) CoO/SCS 的价带 XPS 谱	42
图 4-6 (a) CoO/SCS 的 ESR 图, (b) 电荷转移机理图	43
图 4-7 CoO、SCS、3%-CoO/SCS、9%-CoO/SCS 和 15%-CoO/SCS: (a) 瞬态光电流响应, (b) EIS 图	44
图 4-8 CoO 和 SCS: (a、b) 原子结构模型图, (c、d) DOS 图, (e、f) 功函数	45
图 4-9 优化参数: (a) CoO/SCS 的质量, (b) 外加电势	45
图 4-10 (a) 基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器在不同 BPA 浓度下的校准曲线, (b) 光电流响应	46
图 4-11 基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器的 (a) 稳定性、(b) 重复性、(c) 再现性、(d) 选择性	47
图 4-12 基于 CoO、SCS、CoO/SCS 光电极的 (a) 降解效率和 (d) 一阶动力学曲线, 基于 PEC、PC、EC 过程的 (b) 降解效率和 (e) 一阶动力学曲线, 初始浓度为 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L 的 (c) 降解效率和 (f) 一阶动力学曲线	49
图 4-13 (a) HPLC 谱图, (b) PEC 和 HPLC 对比, (c) 稳定性	50
图 4-14 (a) 光电降解机理, (b) 光电降解 BPA 的可能途径	51

表目录

表 2-1 实验仪器	12
表 2-2 试剂清单	13
表 3-1 不同方法 DBP 和 BaP 检测结果的比较	31
表 3-2 实际样品中 DBP 和 BaP 的检测结果	34
表 4-1 不同方法 BPA 检测结果的比较	46
表 4-2 PEC 传感器和 HPLC 在实际样品中检测 BPA 结果的验证比较	48
表 4-3 不同电极材料对 BPA 降解效率的比较	50
表 4-4 可能的降解中间产物	52

主要符号表

缩略词	英文全称	中文全称
PEC	Photoelectrochemistry	光电化学
ITO	Indium tin oxide	氧化铟锡
BSA	Bovine serum albumin	牛血清蛋白
CS	Chitosan	壳聚糖
GLD	Glutaraldehyde	戊二醛
DFT	Density functional theory	密度泛函理论
XRD	X-ray diffractometer	X 射线衍射
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy	X 射线光电子能谱分析
SEM	Scanning electron microscopy	扫描电子显微镜
ESR	Electron paramagnetic resonance spectroscopy	电子顺磁共振
TEM	Transmission electron microscope	透射电子显微镜
EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	电化学阻抗谱
LOD	Limit of detection	检出限
RSD	Relative standard deviation	相对标准偏差
<i>Ret</i>	Charge-transfer resistances	电荷迁移阻抗
CB	Conduction band	导带
VB	Valence band	价带

第 1 章 绪论

1.1 光电化学传感技术

光电化学 (Photoelectrochemical, PEC) 传感技术是电化学传感技术的一个重要分支^[1], 用于检测环境和食品中的各种污染物^[2]。如图 1-1a 所示, PEC 传感由包含三电极系统的电化学池 (检测系统)、光源 (激发源) 和电化学工作站 (信号采集系统) 组成, 以光为激发源, 电信号为响应信号, 根据监测光电活性材料与不同浓度目标分子结合引起的电信号的变化来实现 PEC 传感技术对小分子污染物的检测^[3]。其中, 三电极系统由工作电极 (Working electrode, WE)、对电极 (Counter electrode, CE) 和参比电极 (Reference electrode, RE) 组成^[4], 一般情况下 RE 为 Ag/AgCl 电极或饱和甘汞电极 (SCE), CE 为铂电极, WE 由光电活性材料和导电衬底组成^[5]。由于激发源和检测信号两者间存在不同的能量形式, PEC 传感技术的灵敏度更高^[3]。同时, 电化学的电信号检测模式使 PEC 传感器更易于便携^[6]。例如, Hao^[7]等人结合微型电化学工作站和便携式计算机, 成功开发了体积小、易携带的 PEC 传感器, 如图 1-1b。传感过程在太阳光下即可完成, 不需要额外的光源。以黄曲霉毒素 B1 (AFB₁) 为靶标物进行验证, 线性范围为 1.0 pg/mL-100.0 ng/mL, 证明了便携式传感器具有广阔的应用前景。

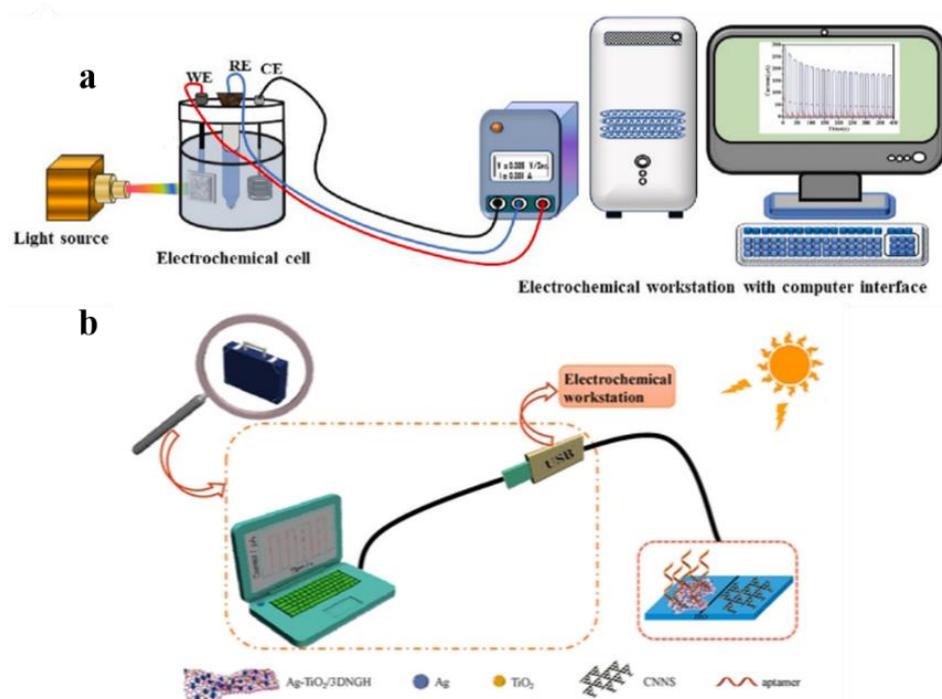


图 1-1 (a) PEC 传感系统示意图^[3], (b) 便携式 PEC 传感器^[7]

1.1.1 光电化学传感技术的基本原理

PEC 传感技术研究了光对光电活性材料的影响^[8]，即在能量高于材料带隙能 (E_g) 的光子的照射下，材料内部的电子会从价带 (Valence band, VB) 激发至导带 (Conduction band, CB)，促进电子-空穴对的分离和转移，引起电信号 (电流或电位) 的改变。目前，PEC 传感技术基本采用光电流模式^[9]。根据光生载流子的转移，光电流可以分为两种类型 (图 1-2) --阳极光电流和阴极光电流^[10]。阳极光电流是溶液中的电子供体与 VB 上的空穴 (h^+) 结合反应，使 CB 上的电子 (e^-) 迁移到电极表面产生。反之，阴极光电流是溶液中的电子受体 CB 上的电子结合反应，使 VB 上的空穴迁移到电极表面产生。一般，n 型半导体为电子型半导体，产生阳极光电流；p 型半导体为空穴型半导体，产生阴极光电流。

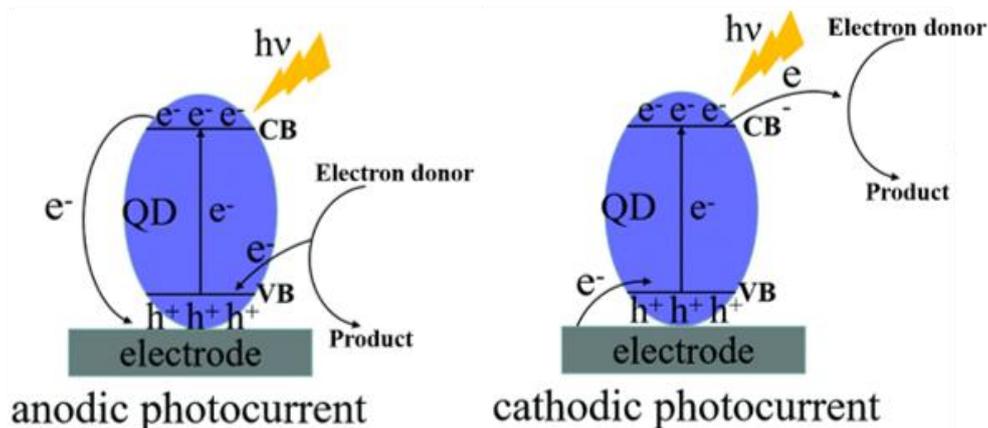


图 1-2 PEC 传感技术光电流示意图^[10]

因此，可以将 PEC 过程分为四个步骤^[11]：(1) 光子吸收--由光电活性材料的光吸收能力决定；(2) 光生载流子分离--由光电极结构和电子特性决定；(3) 光生载流子迁移和重组；(4) 光生载流子利用--产生电信号并参与氧化还原反应。

最初的 PEC 传感技术是目标污染物直接与电解质溶液中的光生载流子或者电子供体/受体反应，使光电流发生改变，如图 1-3a。Brown 等^[12]研究表明芳香醇、胺类、酚类等有机物能够提高光电流信号。为了进一步提高检测灵敏度，将分析探针特异性识别与 PEC 结合，构建了 PEC 生物传感技术^[13]，如图 1-3b。通过将特定的生物识别元件 (酶、核酸和抗体等) 固定在光电材料修饰的电极表面，使目标与识别元件结合形成复合物，复合物与光活性材料进行物理或化学反应引起光电流的变化^[14]。目前大多

PEC 传感技术都是通过特异性识别来实现目标物的灵敏检测^[2]。具有高效光电转换能力和独特生物相容性的光电活性材料是影响 PEC 生物传感技术灵敏性的关键。

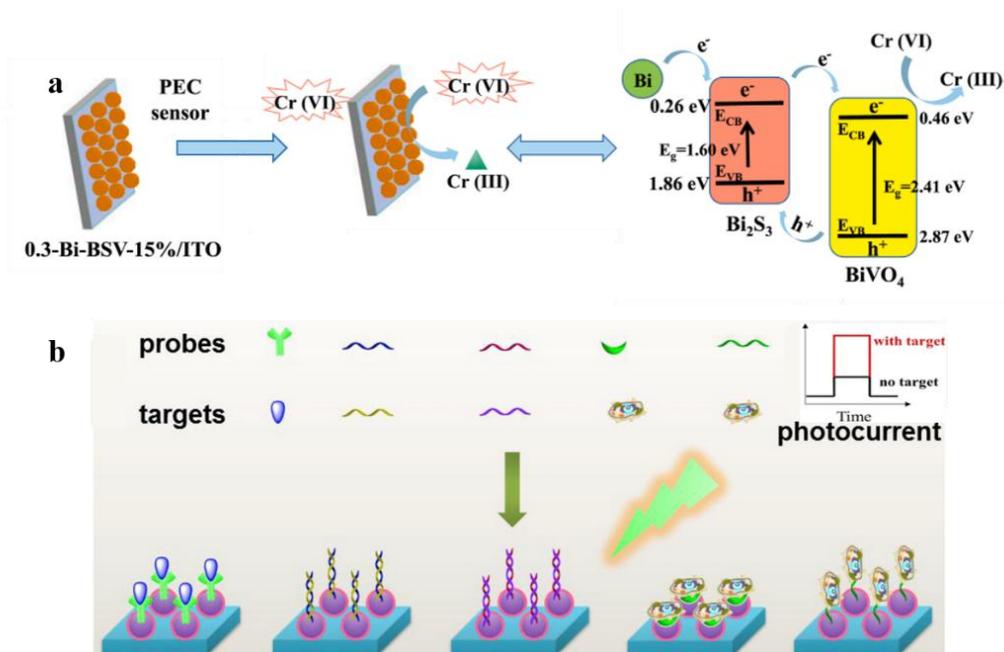


图 1-3 PEC 传感检测原理：(a) 目标物直接参与氧化还原反应^[15]，(b) 特定的生物识别元件进行特异性结合^[16]

1.1.2 光电化学传感技术的分类

根据工作电极修饰的光电活性材料的不同，PEC 传感技术可分为基于有机材料的 PEC 传感技术、基于无机材料的 PEC 传感技术和基于复合材料的 PEC 传感技术。

(1) 基于有机材料的光电化学传感技术

有机材料是指含有丰富碳、氮、硫等杂原子，同时具有大 π 共轭体系和光电活性的有机化合物，如卟啉类、偶氮类、酞菁类、叶绿素以及聚对苯乙烯、聚噻吩等衍生物^[17]。金属有机框架 (Metal organic framework, MOF) 材料具有表面积大、官能团丰富、吸收性好等优点，在 PEC 传感领域有着重要的应用^[18]。Chen 等^[19]成功制备了基于卟啉 MOF 纳米球 (nPCN-224)，并以 nPCN-224 为 PEC 探针构建了 PEC 免疫传感技术，用于检测人附睾蛋白 4。利用 MOF 结构的高孔隙率和高表面积的特点，nPCN-224 加速了电荷分离和传输。该技术表现出宽检测范围 1.00 pg/mL-10.0 ng/mL 和低检出限 0.560 pg/mL。Zhang 等^[20]基于锆卟啉 MOF 合成的 PCN-222 具有立体阻碍效应，能够提高 PEC 传感技术的灵敏度。以磷蛋白为待测物，得到了较低检测限 0.13 $\mu\text{g/mL}$ 。

(2) 基于无机材料的光电化学传感技术

无机材料是由无机化合物构成的一类光电活性材料。目前，在 PEC 传感技术中研究最广泛的^[12]是金属氧化物（TiO₂^[21-23]、WO₃^[24-27]、ZnO^[28]、Fe₂O₃^[29-31]等）和金属硫化物（MoS₂^[32-34]、Bi₂S₃^[35]、ZnIn₂S₄^[36]、CoMoS₂^[37]等）。在各种纳米材料中，金属氧化物和金属硫化物是较为独特的半导体，具有在紫外线（< 300 nm）、可见光（300-700 nm）和红外线（> 700 nm）区域采集太阳光的能力，常见金属氧化物和硫化物的 E_g 排列如图 1-4 所示。

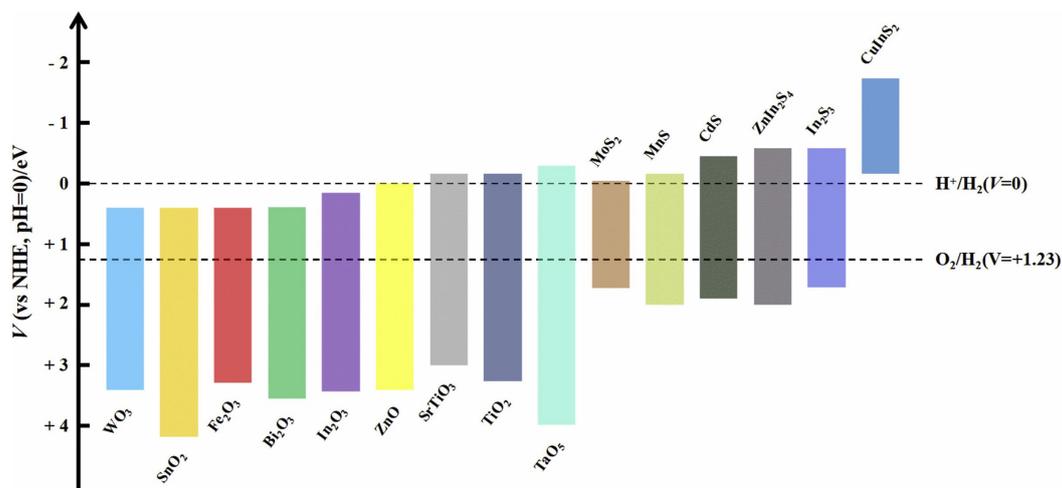


图 1-4 常见金属氧化物和硫化物的带隙排列^[38]

金属氧化物^[39]是地壳中最丰富的材料，具有成本低、毒性小、结构和形态灵活等特点^[40]。金属氧化物通常由氧原子反键态的 2p 轨道和金属键态的 ns 轨道组成，氧原子的 2p 轨道和金属键态的 ns 轨道的高离子特性导致轨道的重叠减少，造成了原子之间的电负性差异和相邻原子轨道之间的能量差异。因此，许多金属氧化物均具有较宽的 E_g 以及较高的自由电子迁移率^[41]。Sun 等^[42]使用 BiVO₄ 修饰氧化铟锡（ITO）电极，并构建了一种用于痕量检测 Cu²⁺ 的 PEC 传感技术。Cu²⁺ 被 ITO/BiVO₄ 电极表面吸附，形成掺杂效应改变光电流值。此传感技术的线性范围为 0.1 pM-0.1 μM，检测限为 0.063 pM，具有高灵敏检测和可重复使用的优点。

金属硫化物在化学成分上不同于金属氧化物，通常是由离子键将金属阳离子与 S²⁻ 连接起来，半导体的 CB 通常由过渡金属阳离子的 d 轨道组成，VB 通常由 S²⁻ 的 3p 轨道构成。与氧原子的 2p 轨道相比，硫原子的 3p 轨道一般更低，具有相对较低的禁带宽度，能够吸收相对波长更宽的太阳光^[43]。Liu 等人^[44]设计了一种具有优异光电转换效率的缺陷 In₂S_{3-x}Se_x 纳米结构。通过掺杂缺陷态 Se，促进光吸收和光生载流子的分离，

从而显著增强了光电流。基于 $\text{In}_2\text{S}_3\text{-}_x\text{Se}_x$ 纳米材料构建的用于氯霉素超灵敏检测的 PEC 生物传感技术具有较低的检出限和较高的灵敏度，检测范围为 50 fM-100 nM，检测限为 17 fM。

(3) 基于复合材料的光电化学传感技术

单组分半导体材料很难同时满足促进光生载流子分离和扩大光谱响应范围^[45]。因此，无机材料与有机材料之间或者无机材料之间组成的复合材料引发了广泛的研究兴趣。例如，Li 等^[46]成功研制的 $\text{g-C}_3\text{N}_4@\text{CdS}$ 复合材料搭建了 PEC 传感平台，用于 Hg^{2+} 的灵敏检测。首先，在传感接口上引入 CdS 量子点， Hg^{2+} 加入后被 CdS 捕获，加速光诱导电子-空穴对的分离，放大了 Hg^{2+} 的检测信号。最终该体系线性范围为 20-550 nM，检出限为 12 nM。为了进一步抑制光生载流子重组、促进可见光吸收，Ye 等^[47]构建了 B- C_3N_4 和 Mo- BiVO_4 异质结，通过异质结构实现光生载流子的定向转移，减少了电荷传输时间，大大促进界面电子-空穴对的有效分离，提高了 PEC 性能。

根据能带的界面排列，即半导体 E_g 以及 VB 和 CB 电位的大小关系，传统的异质结分为了三种类型^[48]：I 型、II 型和 III 型。I 型异质结（图 1-5a）的电子与空穴都会聚集在半导体 1 的表面且半导体 1 的 VB 和 CB 均位于半导体 2 的 E_g 内，因此电子与空穴容易重新复合，无法有效的分离^[49]。II 型异质结（图 1-5b）中半导体 1 和 2 的 E_g 相互交错，光生电子和空穴可以实现有效转移，但很难分离^[50]。III 型异质结（图 1-5c）中半导体 1 和 2 的能带结构出现断隙情况，电子和空穴无法进行转移。Z 型异质结（图 1-5d）中的电子转移路径保留了强氧化性空穴和强还原性电子，更有利于电子空穴的分离和转移，整个系统同时具有高的电荷分离能力和强的氧化还原能力，能提高 PEC 性能。Zheng 等人^[51]通过水热法制备了具有 Z 型异质结构的 $\text{ZnO}/\text{SnIn}_4\text{S}_8$ 材料，并基于该材料构建了 PEC 传感技术，用于检测 Cr^{6+} 。 ZnO 与 SnIn_4S_8 之间的 Z 型异质结促进了电荷转移与分离，加快了光电转化速率。通过在 SnIn_4S_8 上积累的电子，可直接将 Cr^{6+} 还原为 Cr^{3+} ，提高 Cr^{6+} 的检测灵敏度。

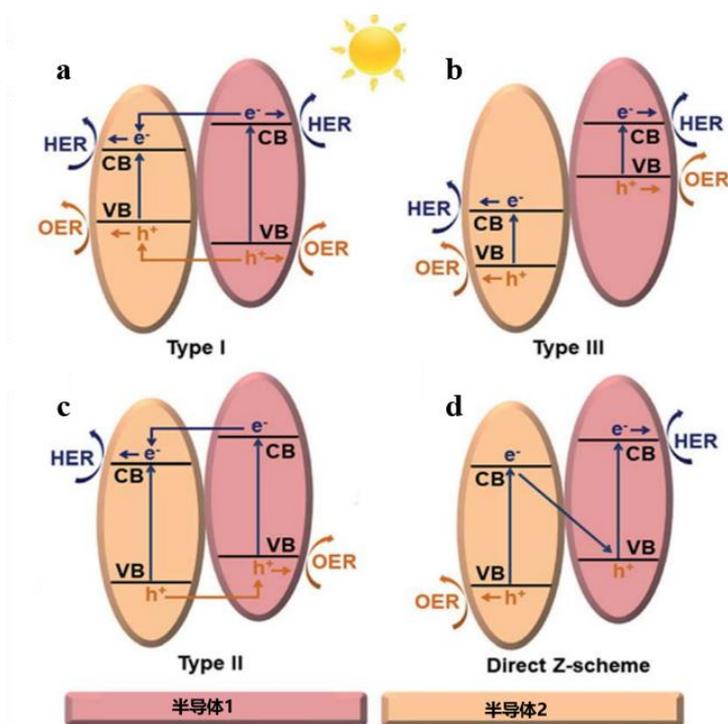


图 1-5 异质结电荷转移机制^[52]：(a) I 型、(b) III 型、(c) II 型和 (d) 直接 Z 型

Z型结构^[53]能够解决长波长光的利用率低、光催化剂中光生电荷载流子的分离效率和转移效率差等问题。在本文中，主要通过构建具有Z型异质结构的金属氧化物和金属硫化物的复合材料来进行应用研究。

1.2 光电化学降解技术

1.2.1 光电化学降解技术的基本原理

光电催化降解是一种基于电化学高级氧化工艺的新形式，其结合了多相光催化和电化学氧化技术^[48]，可用于污染物的预处理（将污染物转化为低链化合物）^[54]，如图 1-6a。基于光电催化作用产生的活性氧，能够降解有机化合物，直至将其矿化，一般通过对光照材料施加恒定电流或恒定偏置电位来实现^[55]。具体的光电催化原理如图 1-6b 所示（以 TiO_2 光阳极为例）：在高于材料 E_g 的光子的照射下，电子从半导体 VB 进入 CB，产生电子-空穴对（半导体 + $h\nu \rightarrow e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+$ ）。在外部对光阳极施加偏置电位，阻碍光生载流子的重组，电子通过外电路转移到阴极，空穴作为氧化剂积聚在阳极，从而更有效地降解污染物。具体来说， TiO_2 光阳极中的 h^+ 可以氧化水生成 $\cdot\text{OH}$ （ $h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$ ）。因为其价带的电位更正， e^- 可以还原物种，如吸附的 O_2 ，形成超氧自由基（ $e^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ ）。光阳极上残余的电子和反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 可分别降解

阳极和阴极表面或电极附近吸附的污染物 ($M^{n+}+e^{-}\rightarrow M^0$, $\cdot OH/\cdot O_2+pollutant\rightarrow CO_2+H_2O$)。上述原理中,光激发的电子需要转移到半导体表面诱导化学还原,剩余的空穴进行氧化反应^[56]。与光催化相比,光电催化能够通过有效阻碍电荷重组和中间产物再还原提高光催化效率。与电催化相比,光电催化需要的能量更低^[57]。

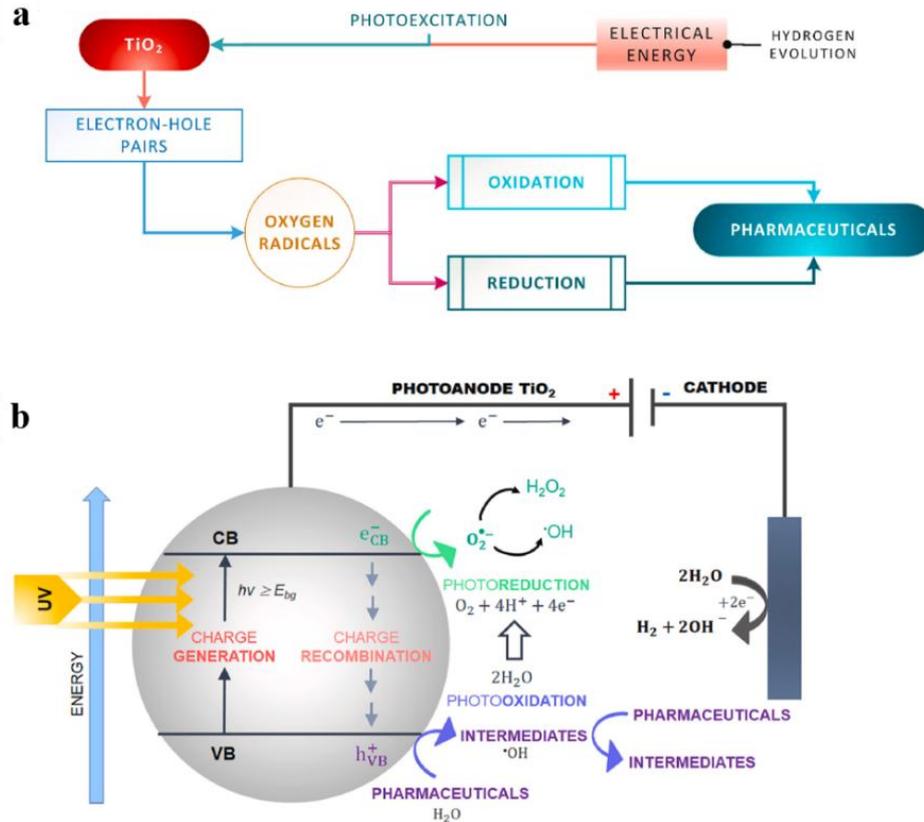


图 1-6 光电催化降解示意图^[58]: (a) 过程流程图, (b) 光电催化降解机理图

光电降解效率在很大程度上取决于光电极材料的成分、形态和 E_g 的影响^[59]。光电活性材料的 E_g 大小决定了激发电子跃迁所需的能量。 E_g 越大,激发电子从 VB 跃迁到 CB 需要的能量越大^[38]。费米能级 (E_F) 是用于分析材料界面的电荷转移。PEC 过程中光电极会和电解质直接接触,引起 E_F 的变化,为平衡 E_F ,电荷会发生能带弯曲。 n 型半导体表面的电子被消耗,留下了正电荷,使得半导体表面的能量比内部更正,因此 n 型半导体能带向上弯曲(图 1-7a),反之 p 型半导体能带向下弯曲(图 1-7b)。能带弯曲越大,表示电荷分离效果越好。另外,伴随着能带弯曲,在界面两侧会形成一个称为空间电荷层或耗尽层的区域^[4],这个区域形成的电位差(即内置电位)是分离光生载流子的驱动力。因此,通过施加的外部偏压或电流控制费米能级和电荷载流子的耗

尽，从而阻碍电子-空穴对的复合，改善电荷分离，促进材料表面的反应，进而优化整体系统性能。

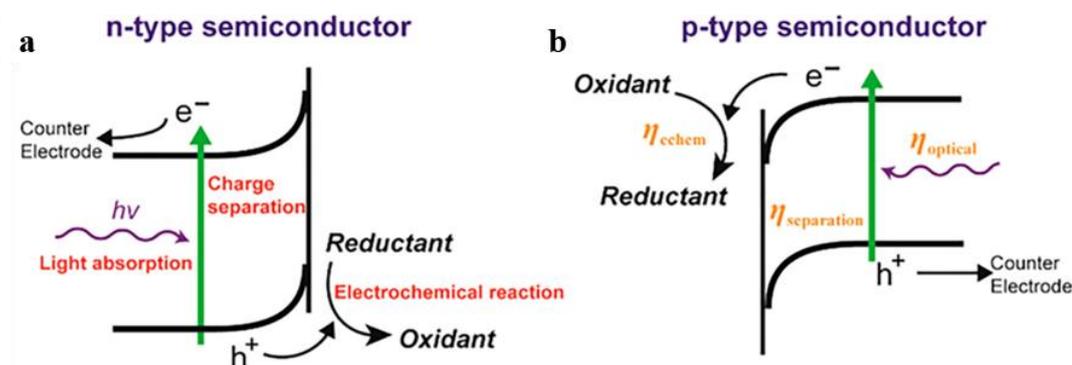


图 1-7 能带弯曲图^[14]: (a) n-type 半导体, (b) p-type 半导体

1.2.2 光电化学降解的分类

基于光电阳极的光电化学降解和基于光电阴极的光电化学降解是光电降解中最常用的两种系统。其中，n 型半导体构成光阳极，发生氧化反应，促进光生空穴转移到电解液中。p 型半导体构成光阴极，发生还原反应，促进光生电子转移到电解液中^[60]。以不同类型的金属复合材料为例，描述 PEC 降解技术基于不同光电极的应用。

(1) 基于光电阳极的光电化学降解

光阳极的主要成分是半导体材料，且半导体材料具有与氧化电位 (O_2/O_2^- , -0.33 eV)、还原电位 ($H_2O/OH\cdot$, 2.27 eV) 相对应的 VB 和 CB 值^[17]。Zhang 等^[61]成功设计并合成了一种具有缺陷的 Z 型异质结光电阳极 $\alpha-Fe_2O_3/g-C_3N_4$ 。其中 $g-C_3N_4$ 的 CB 电位 (-1.03 eV) 低于 O_2/O_2^- 的 CB 值 (-0.33 eV)， $\alpha-Fe_2O_3$ 的 VB 电位 (2.32 eV) 高于 $H_2O/OH\cdot$ 的 VB 值 (2.27 eV)。因此 $\alpha-Fe_2O_3/g-C_3N_4$ 光阳极会发生氧化还原反应产生活性氧化物 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ ，促进了 PEC 的催化效率。在降解过程中模拟了氯贝酸存在的真实环境条件，全面研究了光阳极的可重复使用性和稳定性。在可见光照射下对氯贝酸的降解效率达到了 99.7%，有望在实际环保废水中实现应用。Yu 等^[62]在 FTO 基底上开发了掺 Mo 的 $BiVO_4$ 薄膜光电阳极，用于光电催化降解苯酚。通过掺杂 Mo 促进了电子-空穴对的迁移和分离，增加了光生载流子的浓度，使 VB 电位上移，提高了氧化能力。同时 Mo 的掺杂增强了 $BiVO_4$ 对苯酚降解中间产物的吸附，提高光催化活性。

(2) 基于光电阴极的光电化学降解

目前, 金属硫化物作为光电阴极引起了越来越多的研究兴趣^[60]。对于有 n 型半导体特性二元金属硫化物, 常被用作 p 型光电阴极材料 (金属氧化物、g-C₃N₄、GaInP₂、Sb₂Se₃ 等) 的助催化剂, 进而提高光电阴极的电荷分离效率^[63]。Hou 等人^[64]采用 g-C₃N₄/CdS 光电阴极与生物阳极构建了一种自偏压生物 PEC 系统, 用于在太阳光照射下降解硝基呋喃唑酮。由于 g-C₃N₄/CdS 具有较宽的可见光吸收范围和较低电子-空穴对复合率, 其修饰的光电阴极有着较高的光电流和较低的电荷转移电阻。最终基于 g-C₃N₄/CdS 光电阴极的系统在 10 小时内降解了约 80% 的硝基呋喃唑酮。三元金属硫化物具有高光吸收系数、高载流子迁移率和可调的化学成分和可调的带隙等优点。常见的三元金属 CuInS₂ 和 CuGaS₂ 是 p 型半导体, 通常用作光电阴极。然而单独的 CuInS₂ 和 CuGaS₂ 具有电荷复合严重、电荷密度低的缺点, 常通过与其他材料结合来提高整体 PEC 性能。Sun 等^[65]合成了新型 Zn₃In₂S₆/AgBr 复合材料, 具有 Z 型异质结构的 Zn₃In₂S₆/AgBr 作为光电阴极表现出较好的稳定性。在甲硝唑和 Cr⁶⁺ 共存情况下, 优化后的 Zn₃In₂S₆/AgBr 在 2 小时内可去除 98.2% 的甲硝唑和 94.8% 的 Cr⁶⁺。

1.3 基于纳米材料的光电化学技术在环境和食品中的应用

环境和食物对人类的生命健康和生存问题至关重要, 但工业和农业生产过程中会产生有毒金属、农残、抗生素以及毒素等多种污染物^[66, 67]。这些污染物具有致癌性和诱变性, 对人类身体健康造成严重危害^[57]。上述污染物在自然形成、生产加工和种收储运等环节均对环境和食品造成污染, 最后造成人类中枢神经系统缺陷和免疫紊乱。因此, 对于环境^[48]和食品^[68]的检测和保护至关重要。

光电活性纳米材料被视为 PEC 技术的关键, 单一半导体材料存在可见光利用率低、光电转化效率低和载流子复合快等问题。各学者进行了大量研究, 通过贵金属粒子沉积、掺杂和缺陷工程、构建异质结等来提高活性材料的可见光的利用率和光电转换效率。根据上述对于光电化学传感器和光电化学降解的分类和相关描述, 通过构建基于金属复合材料的 PEC 传感和降解技术, 实现环境和食品中多种污染物的监测和去除。首先, Wu 等^[69]开发了一种基于 BiVO₄ 的 PEC 传感技术, 用于灵敏检测环境和食品中的 Cr⁶⁺。BiVO₄ 具有较大的比表面积, 展现出优异的光电性能。因此, 基于 BiVO₄ 的 PEC 传感技术具有稳定的输出信号, 以及出色的重现性、可重复性和选择性, 为食品和环境中的重金属检测提供了可靠的途径。为进一步提高 PEC 性能, 开始了基于金属复合材料的研究, 形成具有合适带隙的金属复合材料, 促进光生载流子迁移, 减少空

穴积累，提高 PEC 活性和稳定性。Chen 等^[70]首次制备了 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_3\text{SnS}_4$ 纳米花并构建基于智能手机的 PEC 传感技术，以邻苯二甲酸二丁酯为靶标进行检测。 Cu_2O 和 Cu_3SnS_4 之间能级的有效匹配加速了光生电子-空穴对的转移，显着提高了 PEC 传感性能。该技术在实际样品中表现出宽线性范围（0.04-400 ng/mL）和低检出限（7.94 pg/mL）。Mao 等^[71]通过在 BiOCl 表面原位生长 CuO ，合成了一种双功能 CuO/BiOCl 复合材料。 CuO/BiOCl 中的 p-n 异质结扩大了光吸收范围（从紫外线扩展到可见光范围），加速光生载流子转移。在实际玉米样品中，基于 CuO/BiOCl 的 PEC 生物传感技术检测 AFB_1 的检测限为 0.07 pg/mL，检测灵敏度高。同时，对于 5.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 AFB_1 的降解率为 81.3%。基于异质结构 CuO/BiOCl 的 PEC 传感和降解方法为监测和控制食品安全领域的 AFB_1 污染提供了一种新思路。综上所述，PEC 传感和降解技术在环境和食品中的应用呈现了较好的发展前景。PEC 技术中典型的异质结构是金属氧化物和过渡金属硫族化合物。金属氧化物具有成本低、毒性小、结构和形态灵活等特点，且带隙较宽，只有少数金属氧化物能被可见光激发。而金属硫化物具有较窄的带隙，能够吸收相对波长更宽的太阳光，但容易受到光诱导的光腐蚀。构建窄带隙金属硫族化合物与宽带隙金属氧化物的异质结不仅能抑制光生载流子的重组，还能促进可见光吸收。因而研究制备基于新型纳米材料的 PEC 传感和降解技术，在环境生态科学及食品化学等领域具有十分重要的意义。

1.4 论文的选题依据及研究内容

1.4.1 选题依据

随着科学技术的迅猛发展，在环境和食品中存在多种微量的典型有机污染物，如邻苯二甲酸二丁酯、苯并[a]芘和双酚 A 等。这些污染物具有较强的毒性、致癌性和非生物降解性，严重危害人类健康。PEC 技术因其操作简便、响应周期短、灵敏度高等优点被广泛应用于环境监测及食品安全等领域。PEC 技术可原位产生具有强氧化能力的活性氧物种，能够在实现污染物灵敏检测的同时实现污染物的降解，有效降低了二次污染风险。PEC 技术的原理在于对光能、电能的利用过程，该过程的关键在于具有高光电活性的纳米材料。

本课题主要通过设计合成具有高可见光利用率的金属氧化物/金属硫化物异质结材料，并构建 PEC 平台。通过 PEC 传感技术的光电流信号变化实现对典型污染物的传感，同时产生与污染物反应的高活性氧物种实现污染物降解。

1.4.2 研究内容

基于以上指导内容的分析，通过合成具有 Z 型异质结构的金属氧化物/金属硫化物复合材料，并基于复合材料构建 PEC 传感技术用于分析检测，同时探究复合材料的光电降解性能。研究内容如下：

(1) 基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 纳米材料光电化学传感技术研究及应用

成功设计合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 光电阴极材料，并通过该材料修饰电极成功构建了 PEC 免疫传感器，以邻苯二甲酸二丁酯、苯并[a]芘为靶标物进行研究。通过密度泛函理论计算证明光生电子空穴的 Z 型转移方向，利用便携式 Plamsens4 电化学工作站实现智能检测。基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 光电传感器检测竞争免疫反应下产生的光电流信号改变实现靶标物检测以及通过多通道电化学工作站来实现邻苯二甲酸二丁酯、苯并[a]芘的同时检测。通过加标回收反应，PEC 免疫传感器的检测范围宽、检出限低、选择性强、稳定性好且重现性令人满意，邻苯二甲酸二丁酯和苯并[a]芘的检测限分别为 0.126 $\mu\text{g/mL}$ 和 0.132 $\mu\text{g/mL}$ 。采用大豆油、湖水、白酒作为复杂基质，将 PEC 检测结果与气相色谱-质谱法（邻苯二甲酸二丁酯）和高效液相色谱法（苯并[a]芘）结果进行比对验证 PEC 传感器的准确性。该方法具有便携、实用和准确等优点，可广泛用于同时检测邻苯二甲酸二丁酯和苯并[a]芘。通过改变抗体和抗原，这种基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的通用型 PEC 免疫检测方法可进一步扩展到检测食品和环境中的许多其它有害小分子。

(2) 基于双功能 $\text{CoO}/\text{SnCoS}_4$ 纳米材料光电传感和降解技术研究及应用

成功合成了 $\text{CoO}/\text{SnCoS}_4$ 纳米花阴极材料，构建了基于 $\text{CoO}/\text{SnCoS}_4$ 的 PEC 传感器，在 PEC 系统中实现了双酚 A 的高灵敏检测和高效降解。密度泛函理论以及物理表征结果证明了 $\text{CoO}/\text{SnCoS}_4$ 的 Z 型异质结。在优化条件下，BPA 的检测灵敏度高（LOD 为 0.56 $\mu\text{g/mL}$ ），且回收率令人满意（80.00%-115.00%）。在湖水、大豆油和纺织材料基质下，PEC 检测结果和高效液相色谱法结果的一致性较好。基于 $\text{CoO}/\text{SnCoS}_4$ 的光电催化系统在 150 分钟时对 5.0 $\mu\text{g/mL}$ 的 BPA 的降解率达到 75.28%。基于 $\text{CoO}/\text{SnCoS}_4$ 纳米材料的光电检测和催化降解研究为环境和食品的监测和控制提供了一种潜在的方法。

第 2 章 实验仪器及试剂

2.1 实验仪器

表 2-1 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
X 射线衍射仪	SmartLab SE	德国布鲁克公司
X 射线光电子能谱	Escalab 250Xi	美国赛默飞世尔科技公司
扫描电子显微镜	JEM 1200EX	日本电子株式会社
透射电子显微镜	Tecnai G2 F30 S-TWIN	美国麦克里昂公司
电子自旋共振	A300-10/12	德国布鲁克公司
紫外可见漫反射光谱仪	UV-3600	
气相色谱质谱仪	GCMS-QP2021 Ultra	日本岛津
液质联用仪	LCMS-8060	
超声波清洗仪	DTA-33	湖北鼎泰高科有限公司
离心机	CF16RX II	东京日立公司
电化学工作站	CHI 660e	上海辰华公司
饱和甘汞电极		
铂片电极	/	武汉高仕睿联科技有限公司
铂丝电极	/	
氙灯	PLS-SXE 300	北京泊菲莱科技有限公司
超纯水系统	Mili-Q	美国密理博有限公司
恒温培养箱	DH2500 AB	
电热鼓风干燥箱	101-0A	天津市泰斯特仪器有限公司
真空干燥箱	DZ-1BXII	
电化学工作站	PalmSens4	雷迪美特中国有限公司

2.2 实验试剂

表 2-2 试剂清单

试剂名称	化学式	生产厂家
无水乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	
甲醇	CH ₃ OH	
乙二醇	C ₂ H ₆ O ₂	
正己烷	C ₆ H ₁₄	
丙酮	CH ₃ COCH ₃	
乙二胺	C ₂ H ₈ N ₂	
二氯甲烷	CH ₂ Cl ₂	中国国药集团
乙酸	CH ₃ COOH	
磷酸二氢钾	KH ₂ PO ₄	
磷酸氢二钠	Na ₂ HPO ₄	
铁氰化钾	K ₃ [Fe(CN) ₆]	
亚铁氰化钾	K ₄ [Fe(CN) ₆]	
氯化钾	KCl	
壳聚糖	(C ₆ H ₁₁ NO ₄) _n	上海麦克林生化科技有限公司
三水合硝酸铜	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	
L-半胱氨酸	C ₃ H ₇ NO ₂ S	
四氧化三铁	Fe ₃ O ₄	
1,2-苯并蒽	C ₁₈ H ₁₂	
苯并[k]荧蒽 (BkF)	C ₂₀ H ₁₂	上海阿拉丁生化科技股份有限 公司
芘 (PYR)	C ₁₆ H ₁₀	
蒽 (ANT)	C ₁₄ H ₁₀	
菲 (PHE)	C ₁₄ H ₁₀	
黄曲霉毒素 B ₁ (AFB ₁)	C ₁₇ H ₁₂ O ₆	
磺胺甲恶唑 (SMZ)	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S	
土霉素 (OCT)	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₉	

试剂名称	化学式	生产厂家
六水合氯化钴	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	
尿素 (脲)	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	
五水合氯化锡	$\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	
氟化铵	NH_4F	
戊二醛	$\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$	
硫脲	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	
邻苯二甲酸二丁酯	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	
邻苯二甲酸苄丁 (BBP)	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$	
邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	
邻苯二甲酸二 (2-乙基己 基) 酯 (DEHP)	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$	上海阿拉丁生化科技股份 有限公司
邻苯二甲酸丁基基酯 (BBP)	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$	
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$	
邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_4$	
间苯二酚	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	
双酚 A (BPA)	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	
苯酚	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$	
硫酸钾	K_2SO_4	
硫酸锌	ZnSO_4	
硫酸铜	CuSO_4	
牛血清蛋白 (BSA)	/	美国 Sigma
六水硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	

试剂名称	化学式	生产厂家
DBP 单克隆抗体	/	
DBP-BSA	/	博奥龙/biodragon
BaP 单克隆抗体	/	
BaP-BSA	/	

第 3 章 基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 纳米材料光电化学传感技术研究及应用

3.1 引言

微/纳塑料作为新兴污染物，对环境和食品的安全问题产生严重危害，而环境和食品的安全问题与人类健康息息相关，因此微/纳米塑料污染问题受到了人们日益关注^[72-73]。调查结果显示，到 2040 年，全球塑料产量将达到 3.8 亿吨，其产生的微塑料将达到 1000 万吨^[74]。人和动物长期暴露于微塑料环境中，会严重干扰内分泌系统^[75]。邻苯二甲酸二丁酯（Dibutyl phthalate, DBP）是广泛使用的增塑剂之一，广泛用于制造汽车、杀虫剂、化妆品、染料和婴幼儿等^[76]。DBP 与微塑料之间的范德华力（或氢键）结合力较弱，易从微塑料中释放出来，且 DBP 不易降解（半衰期约为 5-20 年），能通过水、大气等循环过程遍布全球的每一个角落，对环境造成持久性危害。DBP 也会影响机体雄性激素的生成和作用，干扰雄性激素的正常功能，具有生殖发育毒性^[77]。苯并[a]芘（Benzo(a)pyrene, BaP）主要由有机物燃烧不充分产生，具有生殖毒性、遗传毒性和免疫毒性，是强致癌物的代表，对人体健康有严重威胁。BaP 作为一种亲脂性有机污染物^[78, 79]，易被水中的微塑料吸附，和微塑料释放出的 DBP 同时暴露于环境和食品中^[79]，对人类健康造成危害。有研究表明，在中国三峡和长江流域^[80]、土耳其的鱼罐头^[81]中可观察到 DBP 和 BaP 同时存在，接触 DBP 和 BaP 会对肝脏、肾脏和生殖系统造成严重影响^[82]。中国对 DBP 和 BaP 的含量制定了严格的规定：DBP 在食用油中的含量为 300 ng/mL，饮用水中含量为 3 ng/mL^[83]，BaP 在食用油和饮用水中的含量均为 10 ng/mL^[84]。

目前，高效液相色谱法（HPLC）、气相色谱-质谱法（GC-MS）和酶联免疫吸附法已被广泛用于环境和食品中 DBP 和 BaP 的检测^[85-87]。这些检测方法依赖于实验室的昂贵大型仪器、处理过程复杂、检测时间较长等局限。因此，上述基于实验室的方法会面临以下挑战：（1）复杂基质中的灵敏度低；（2）难以同步检测；（3）难以现场快速检测，难以成为独立于实验室的检测工具^[88]。光电化学（PEC）是一种很有前景的替代方法，具有灵敏度高、检测通量多和便携性好^[89, 90]等优点。首先，PEC^[91]中的阴极纳米材料具有卓越的抗干扰和氧化还原能力，可以提高检测灵敏度。其次，多通道便携式电化学工作站通过简单的操作即可实现对各种目标的同时检测，有效解决传统方

法难以同步检测的难题。第三，应用软件通过蓝牙可快速捕捉和转换信号，实现现场智能检测。凭借上述优点，PEC 现已被应用于食品安全和环境监测领域^[92, 93]。

在食品安全和环境监测过程中，功能性光电活性电极的选择至关重要。通过构建 Z 型异质结来延长材料表面光生载流子的寿命、提高电子-空穴对的分离能力、缩短光生载流子的传输距离并保持良好的氧化还原电位是提高 PEC 的检测性能的关键^[94]。CuCo₂S₄^[95] (E_g : 1.5-2.5 eV) 是一种可用于 PEC 分析的光电活性材料，其有效的可见光吸附和高电荷分离效率有助于电子快速转移到催化剂表面并参与光催化过程^[96]。基于 CuCo₂S₄ 的 PEC 传感面临的主要挑战是：空穴在半导体表面积累容易发生光腐蚀，导致界面结构不稳定和光催化效率低^[97]。为解决这一问题，选择 Fe₃O₄ 与 CuCo₂S₄ 形成复合材料，促进光生载流子迁移，减少空穴积累，提高 PEC 活性和稳定性。

在此，本章设计并合成了一种基于 Z 型异质结的 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 复合材料，用于构建 PEC 传感器。通过密度泛函理论 (DFT) 计算结果，探讨了 Z 型异质结的电子传递机理以及 CuCo₂S₄ 和 Fe₃O₄ 的能带结构。在此基础上，建立了一种基于 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的 PEC POCT，通过便携式电化学工作站同时检测实际样品中的两个目标物，DBP 和 BaP。研究了优化条件下的检测限 (LOD)、线性范围、重复性、再现性和稳定性。通过比较 PEC POCT 和 GC-MS/HPLC 方法在大豆油、湖水和白酒样品中的检测结果，进一步验证其性能。这种通用的 PEC POCT 平台在环境监测和食品安全方面较大的应用前景。

3.2 实验部分

3.2.1 实验仪器与试剂

本章所采用的仪器和试剂见第二章。

3.2.2 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的制备

首先，通过水热法^[98]合成了 CuCo₂S₄ 材料，具体方法如下。准确称量 0.58 g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 0.24 g Cu(NO₃)₂·3H₂O 于 100 mL 烧杯中，然后加入 30 mL 超纯水，搅拌 10 分钟得到澄清的前驱体溶液。然后将 0.03 g 硫脲和 2 mL 乙二胺加入到前驱体溶液中，搅拌 35 分钟后转入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中，在 200°C 下分别反应 5、8、10、12 和 15 小时，冷却至室温后使用乙醇和超纯水交替洗涤产物三次，然后在 60°C 的真空干燥箱中干燥 8 小时，最终得到产物 CuCo₂S₄。根据反应时间将产物分别命名为 CuCo₂S₄-5、CuCo₂S₄-8、CuCo₂S₄-10、CuCo₂S₄-12 和 CuCo₂S₄-15。

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 复合材料同样使用水热法合成。称取 0.16 g Fe_3O_4 、0.58 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.24 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分散在 30 mL 超纯水中。随后，将 0.03 g 硫脲和 2 mL 乙二胺分散到前驱体溶液中并充分搅拌 35 分钟。将制备好的溶液在 200°C 下加热 10 小时，经过乙醇和超纯水交替洗涤三次，在 60°C 下真空干燥得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 复合物。

3.2.3 材料表征

通过 X 射线衍射 (XRD) 分析 CuCo_2S_4 、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 纳米材料的晶体结构，X 射线光电子能谱 (XPS) 探究 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 纳米材料的元素组成及其价态。通过扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 表征 CuCo_2S_4 、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的形貌。通过紫外可见光漫反射吸收光谱 (UV-Vis DRS) 检测 CuCo_2S_4 、 Fe_3O_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的光学性质。通过电子自旋共振 (ESR) 识别 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的表面自由基，以 5,5-二乙基-1-吡咯啉-*N*-氧化物 (DMPO) 作为含氧自由基捕获剂，在去离子水中检测 $\text{DMPO} \cdot \text{OH}$ ，在甲醇中检测 $\text{DMPO} \cdot \text{O}^2$ 。使用便携式 PalmSens4 电化学工作站测量了光电流响应和电化学阻抗谱 (EIS)。

3.2.4 DFT 计算

基于密度泛函理论，使用维也纳 Ab-initio 仿真软件包对 CuCo_2S_4 和 Fe_3O_4 进行了 DFT 计算。 CuCo_2S_4 和 Fe_3O_4 的几何结构、状态密度 (DOS) 和功函数均通过第一性原理计算得到^[99]。使用广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 方法来描述交换相关势^[100]。使用 500 eV 的平面波截止能和 $5 \times 5 \times 5$ 的 K 点网格进行布里渊区积分^[101]，进而计算得到 CuCo_2S_4 (001) 和 Fe_3O_4 (001) 的结构和电子性质。对于 CuCo_2S_4 (001) / Fe_3O_4 (001) 的异质结构，平面波截止能同样设为 520 eV^[102]。直到能量和力分别收敛到 10^{-5} eV 和 0.01 eV/Å 时，几何结构完全弛豫。

3.2.5 PEC 免疫传感器的构建和优化

ITO 电极的预处理^[103]：超纯水、无水乙醇轮流超声清洗 10 分钟，自然干燥后待用。

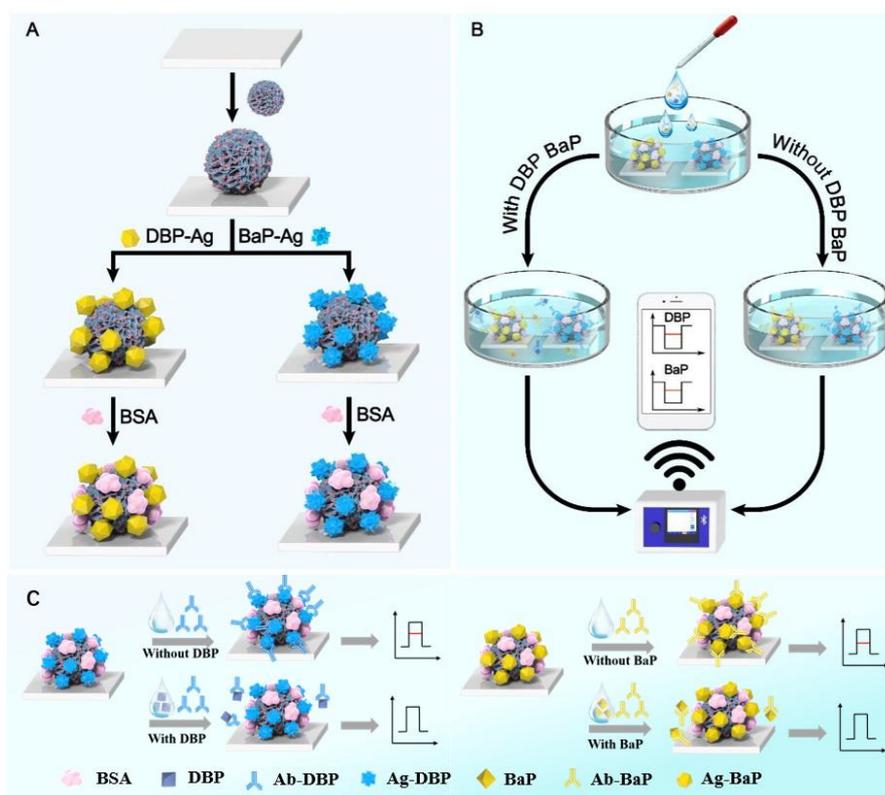


图 3-1 (a) 构建免疫传感器, (b) 智能同时检测过程, (c) 竞争免疫机理图

基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 PEC 免疫传感器的制备过程如图 3-1a 所示。首先制备 0.5% 的壳聚糖 (CS, w/v) 溶液: 将 0.25 g CS 溶于 5 mL 1% (v/v) 的醋酸中, 超声 10 分钟。称取 3 mg $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$, 通过超声将其均匀地分散到 300 μL 0.5% CS 中, 然后用移液枪取 20 μL 均匀涂于 ITO 电极表面 (0.5 cm^2), 自然干燥后得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{CS}/\text{ITO}$ 电极。随后, 将 5 μL 的 2.5% 的戊二醛溶液 (GLD, w/v) 滴加在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{CS}/\text{ITO}$ 电极上, 室温孵育 0.5 小时, 用 0.1 M 磷酸缓冲盐溶液 (PBS) 洗涤, 得到 GLD/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{CS}/\text{ITO}$ 电极。将 10 μL Ag (200 ng/mL) 滴涂在上述电极表面, 在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下孵育 12 小时, 得到 Ag/GLD/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{CS}/\text{ITO}$ 电极。然后, 用 10 μL 牛血清蛋白溶液 (BSA, 1% w/v) 封闭电极表面多余的活性位点, 37 $^{\circ}\text{C}$ 孵育 0.5 小时, 最终得到 BSA/Ag/GLD/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{CS}/\text{ITO}$ 电极。

智能检测过程如图 3-1b 所示。将基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 PEC 免疫传感器、智能手机 (Android)、应用程序 (PSTrace 5.8) 和便携式高通量电化学工作站 (PalmSens4) 结合起来, 构建了 PEC 智能检测平台。PalmSens4 设备同时连接两个工作电极, 以完成 DBP 和 BaP 的同时检测。将基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 PEC 传感器连接到便携式

PalmSens4 设备上,并在智能手机上下载了 PStTrace 5.8 应用程序。然后,引入蓝牙连接 PalmSens4 设备和智能手机,将测试结果传输并记录到智能手机上。

采用单一因素控制变量方法,分别对抗原浓度 (DBP: 30、40、50、60、80 ng/mL, BaP: 10、20、30、40、50、60、70 ng/mL)、抗体浓度 (DBP:40、50、60、70、90 ng/mL, BaP: 5、10、20、25、30、35 ng/mL) 进行优化。

3.2.6 PEC 实验

所有 PEC 实验均采用经典的三电极系统 (ITO、SCE 和铂电极) 和 300 W 氙灯 ($\lambda > 420$ nm, 中国北京完美光源) 作为光源。在 0.1 M PBS (pH = 7.4) 中,通过反复开灯 (30 秒) 和关灯 (30 秒) 测试光电流实验。在含有 2.5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 20 mL KCl 中进行电化学阻抗 (EIS) 实验。整个实验均在室温下进行。光电流-时间曲线和 EIS 通过便携式 PalmSens4 和 PStTrace 5.8 显示在智能手机上。通过竞争性免疫测定 (图 3-1c), 光电流变化值 (ΔI) 与所测定的 DBP 和 BaP 浓度呈正相关。

3.2.7 PEC 免疫传感器的评估验证

通过基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 PEC 免疫传感器进行测试完成 DBP 和 BaP 的性能评估。标准曲线方程为 $Y = aX + b$ (其中 X 代表 BPA 浓度值的对数。Y 代表光电流变化值即 ΔI , $\Delta I = I_0 - I$, I 代表光照下的光电流, I_0 代表黑暗时的电流), DBP 的浓度在 0.001-500 ng/mL 之间 (a 至 h: 0.001、0.01、0.1、1、10、100、300、500 ng/mL), BaP 的浓度在 0.0005-50 ng/mL 之间 (a 至 j: 0.0005、0.005、0.05、0.5、1、5、10、50 ng/mL)。LOD 值通过公式进行计算: $\text{LOD} = \text{AC} + 3\text{SD}$ (AC: 空白样品的平均浓度值, SD: 空白样品的标准偏差值)。通过在空白样品中添加 DBP (50 ng/mL) 或 BaP (0.2 ng/mL) 来评估基于时间的光电流稳定性、长期稳定性、重复性和再现性。使用一个基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的电极,将制备的 PEC POCT 在连续十次开/关灯循环实验中测试了基于时间的光电流稳定性。将同一批次制备的电极在 4°C 冰箱下存放 5 天后进行光电流测试,验证该免疫传感器的长期稳定性。通过六个平行的 PEC POCT ($n = 6$) 测试免疫传感器的重现性,添加 400 ng/mL 的典型干扰物质进行 DBP 的特异性测试,如邻苯二甲酸二正辛酯 (DNOP)、邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)、邻苯二甲酸丁基苄酯 (BBP)、邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)、邻苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 (DEHP)、AFB₁、BaP、磺胺甲恶唑 (SMZ) 和土霉素 (OCT)。添加 10 ng/mL 的典型干扰物质进行 BaP 的特异性测试,如苯并[b]蒽 (BbA)、苯并[k]荧蒽 (BkF)、芘 (PYR)、蒽 (ANT)、菲

(PHE)、AFB₁、DBP、SMZ 和 OCT。通过加标回收实验对 PEC 进行验证。在湖水、豆油和白酒样品中添加了 DBP 和 BaP (DBP: 2 和 400 ng/mL, BaP: 0.1 和 8 ng/mL)。将 PEC 的结果与 GC-MS 和 HPLC 的结果进行验证。GC-MS 和 HPLC 的参数如下。

GC-MS (GB 5009.271-2016): 采用 HP-5 色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm) 进行色谱分离。洗脱流速为 1 mL/min, 样品量为 1 μL。使用高纯度氦气 (纯度大于 99.9%) 作为载气, 流速为 1 mL/min, 样品量为 1 μL。质谱参数采用离子监测扫描模式下的电离源, 对每种分析物扫描四次碎片反应。设定条件为: 喷雾电压为 4.0 kV, 传输线温度为 280°C, 离子源温度为 230°C。记录 DBP 的定量离子 (153) 和定性离子 (153、227、209、108)。HPLC (GB 5009.27-2016): 采用 CAPCELL PAK MG C 18 色谱柱 (150 mm × 4.6 mm, 5.0 μm), 在 35°C 下进行色谱分离。洗脱液 A 为乙腈, 洗脱液 B 为超纯水, 其中 A/B = 88/12。洗脱流速为 1 mL/min, 样品量为 20 μL。荧光检测器: 激发波长为 384 nm, 发射波长为 406 nm。色谱柱温度为 35°C。

3.2.8 样品前处理

水样取自中国武汉的沙湖, 大豆油和白酒购自武汉当地市场。前处理实验前, 先使用 0.22 μm 的滤膜对湖水和液体样品进行预处理以去除其中的杂质, 随后参考国家标准对样品进行前处理实验。对于 DBP (GB 5009.271-2016), 将 0.5 g 大豆油样品溶解到 100 μL 正己烷和 2 mL 乙腈中, 涡旋 1 分钟、超声提取 30 分钟、离心 6 分钟 (4000 g) 后, 收集上清液。剩余的大豆油样品按照上述步骤进行重复提取, 收集上清液。将两份上清液加入 2 mL 乙腈中振荡混合, 使用氮吹仪将提取液吹干后用 0.5 mL 甲醇复溶待用。取 5 mL 湖水或白酒样品与 2 mL 正己烷混合并振荡 1 分钟。然后, 将上清液吹干并用 5 mL 甲醇复溶待用。对于 BaP (GB 5009.27-2016), 将 1.0 g 大豆油样品溶解在 5 mL 正己烷中, 涡旋 1 分钟 (2500 g)。然后使用苯并芘分子印迹柱进行净化。将样品吹干并用 1 mL 甲醇复溶待用。对于湖水和白酒样品, 100 mL 湖水和白酒样品分别用 40 mL 和 30 mL 的正己烷萃取, 吹干后用 1 mL 甲醇复溶待用。

3.3 结果与讨论

3.3.1 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 材料的表征

通过 XRD 对 Fe₃O₄、CuCo₂S₄ 和 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的相组成和晶体结构进行了表征。如图 3-2a 和图 3-2b 所示, CuCo₂S₄-5、CuCo₂S₄-8、CuCo₂S₄-10、CuCo₂S₄-12 和 CuCo₂S₄-15 的衍射图相似, 在 16.13°、26.58°、31.27°、37.96°、46.99°、49.99° 和

54.79°处出现衍射峰，以上峰分别对应于 CuCo_2S_4 的 (111)、(022)、(113)、(004)、(224)、(115)、(044) 晶面 (JCPDS 编号 42-1450) [104]。 CuCo_2S_4 -12 和 CuCo_2S_4 -15 在 46.99°处的衍射峰发生了分裂，可能是 CuCo_2S_4 结构在长时间高温反应过程中发生了变化。位于 35.42°、43.05°、53.39°、56.94°和 62.52°的衍射峰分别对应于 Fe_3O_4 的 (311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面 (JCPDS 编号 19-0629) [105]。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 中存在明显的 CuCo_2S_4 和 Fe_3O_4 衍射峰，证明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 合成成功。

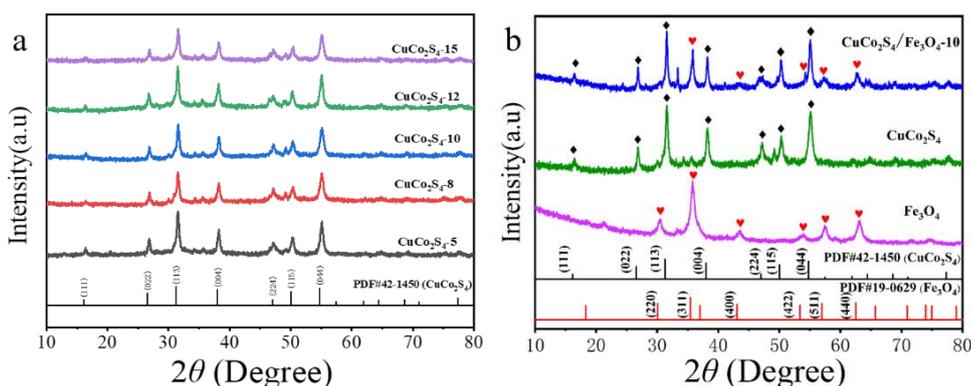


图 3-2 (a) CuCo_2S_4 -5、 CuCo_2S_4 -8、 CuCo_2S_4 -10、 CuCo_2S_4 -12 和 CuCo_2S_4 -15 的 XRD 曲线，(b) Fe_3O_4 、 CuCo_2S_4 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -10 的 XRD 曲线

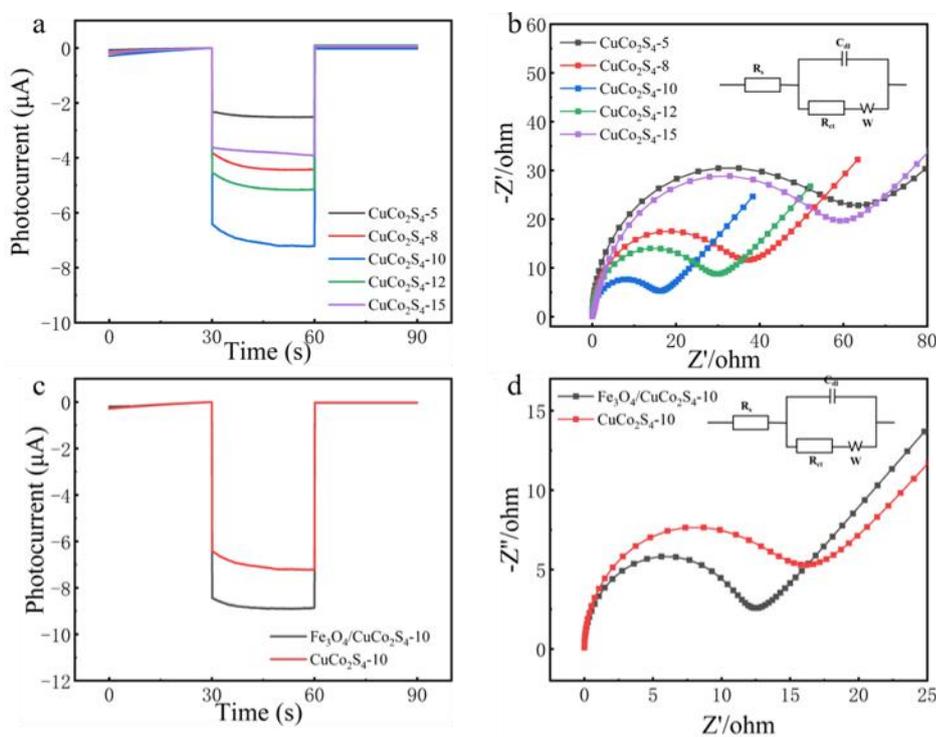


图 3-3 瞬态光电流：(a) CuCo_2S_4 -x (x = 5、8、10、12、15)，(c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ ；EIS：(b) CuCo_2S_4 -x (x = 5、8、10、12、15)，(d) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$

通过 PEC 光电流-时间和 EIS 实验探讨了 CuCo₂S_{4-x} (x = 5、8、10、12、15) 和 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的载流子传递行为和效率。在 CuCo₂S_{4-x} 中 (图 3-3a), 基于 CuCo₂S₄₋₁₀ 的光电极具有最大的光电流信号。然后将 CuCo₂S₄₋₁₀ 电极的光电流信号与 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 电极的光电流信号进行比较 (图 3-3c), 发现基于 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的光电极的光电流信号比 CuCo₂S₄₋₁₀ 的高出 1.3 倍。另外在 EIS 方面, CuCo₂S₄₋₁₀ 的电子转移电阻 (*Ret*) 值在 CuCo₂S_{4-x} 中最小 (图 3-3b) 所示, 蓝色曲线代表 CuCo₂S₄₋₁₀, 其 *Ret* 值为 14.06 Ω。Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的 *Ret* 值比 CuCo₂S₄₋₁₀ 更小 (图 3-3d), 黑色曲线代表 CuCo₂S₄₋₁₀, 其 *Ret* 值为 11.07 Ω。一般, 光电活性材料的光电流值越大、*Ret* 值越小, 其光电性能越好, 具有更强的电子转移能力。因此上述结果表明, Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 具有更好的 PEC 性能。

通过对 Fe₃O₄、CuCo₂S₄ 和 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的 XPS 分析, 探讨了元素组成和价态。XPS 全谱图 3-4a 所示, 可以清楚看到 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 复合材料包含 Fe、O、Co、Cu、S、C 和 N 元素。每种元素的高分辨 XPS 谱图进行分峰处理前先用 C-1s (284.8 eV) 峰进行校准。C-1s 光谱分为 284.6、285.5 和 288.4 eV (图 3-4b)。N-1s 光谱中 399.7 eV 处的峰可能来自硫脲或乙二胺的残留物 (图 3-4c)。Cu-2p 被分为六个峰^[106], 分别为 932.1、952.0、933.7、955.2、941.9 和 962.1 eV, 这六个峰分别对应于 Cu²⁺ (2p_{3/2})、Cu²⁺ (2p_{1/2})、Cu⁺ (2p_{3/2})、Cu⁺ (2p_{1/2}) 和两个振动卫星峰 (图 3-4d)。Co-2p 包含^[107] 780.6、796.6、778.9、794.1、785.8 和 803.3 eV 六个峰, 对应于 Co²⁺ (2p_{3/2})、Co²⁺ (2p_{1/2})、Co³⁺ (2p_{3/2})、Co³⁺ (2p_{1/2}) 和两个卫星峰 (图 3-4e)。S-2p 位于 161.3 eV 和 163.4 eV 的峰分别归属于 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}^[106], 所有 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 中硫元素的氧化态为-2 价 (图 3-4f)。另外, 如图 3-4g 所示, Fe²⁺和 Fe³⁺的信号峰^[108]分别对应于 711.7 eV (2p_{3/2}) 和 724.0 eV (2p_{1/2})。O-1s 的 XPS 峰^[109] (图 3-4h) 分为了 529.6 eV 和 531.8 eV 两个峰, 529.6 eV 是由表面吸附的氧引起的, 531.8 eV 是由金属键合的氧引起的。综上, Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 中各元素价态为 Cu²⁺、Cu⁺、Co²⁺、Co³⁺、S²⁻、Fe²⁺和 Fe³⁺, 同时具有成功进行电子转移反应所需的氧化态, 证明了 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 材料的成功合成。

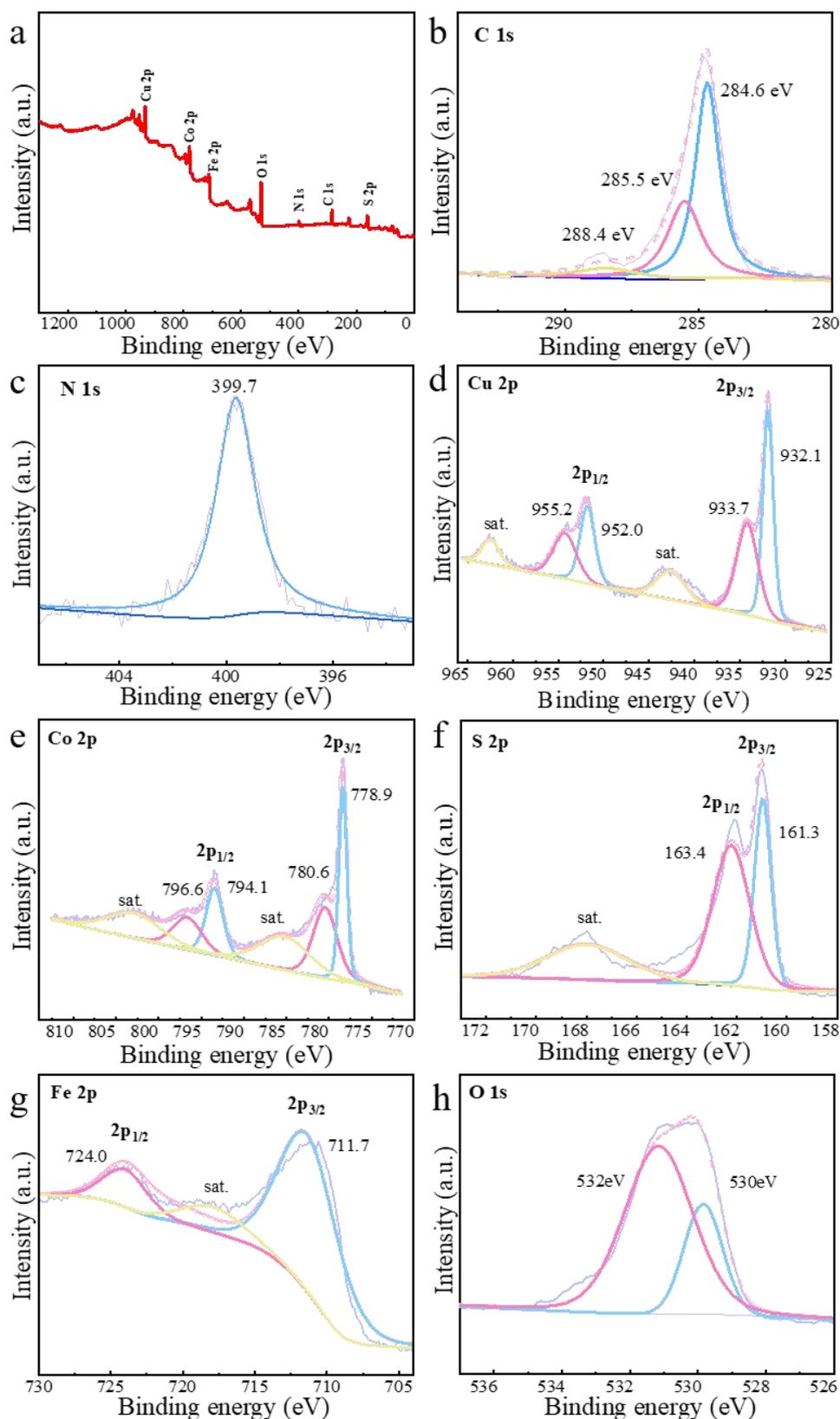


图 3-4 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的高分辨 XPS 图谱：(a) XPS 全谱、(b) C-1s、(c) N-1s、(d) Cu-2p、(e) Co-2p、(f) S-2p、(g) Fe-2p、(h) O-1s

通过 SEM 观察了 Fe₃O₄、CuCo₂S₄ 和 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的形貌。Fe₃O₄ 是分布均匀的纳米颗粒^[108] (图 3-5a)。CuCo₂S₄ 是由许多均匀交错的纳米片组成的纳米花^[110] (图 3-5b)。Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 也显示出花状微球结构 (图 3-5c 和图 3-5d), 但明显可以看见有类似 Fe₃O₄ 的纳米颗粒附着在 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的纳米片表面上。使用 TEM 和 HRTEM (图 3-5f) 进一步对 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的形貌和微观组成进行了观察和确认。如图 3.5e 所示, Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 是表面附着纳米颗粒的纳米花球。另外在 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的高分辨图 (3-5f) 中, 通过测量相邻晶格条纹发现了大小为 0.25 nm、0.18 nm 和 0.23 nm 的晶格间距。其中 0.25 nm 对应的是 Fe₃O₄ 的 (311) 晶面, 0.18、0.23 nm 分别对应的是 CuCo₂S₄ 的 (115) 晶面和 (004) 晶面。Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的映射 (Mapping) 图如 3-5g 显示, Cu、Co、Fe、S 和 O 元素均匀分布在样品中, 这与 XRD 和 XPS 的结果一致, 证明了 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 材料的成功合成。

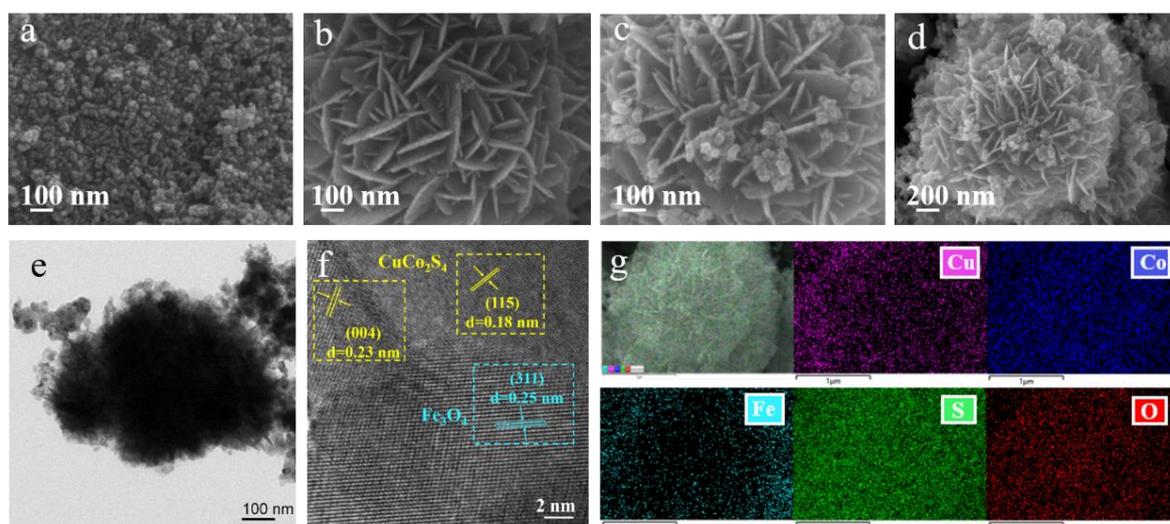


图 3-5 SEM 图: (a) Fe₃O₄, (b) CuCo₂S₄, (c、d) Fe₃O₄/CuCo₂S₄; Fe₃O₄/CuCo₂S₄: (e) TEM, (f) HRTEM 图像, (g) Mapping 图

通过紫外可见漫反射吸收光谱 (UV-vis DRS) 研究了 Fe₃O₄、CuCo₂S₄ 和 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的光吸收能力。Fe₃O₄ 的特征峰边缘位于约 780 nm 处, CuCo₂S₄ 和 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 在可见光区有吸收 (图 3-6a)。E_g 计算公式 (3-1) 如下:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (3-1)$$

其中, α 代表吸收指数, h 代表普朗克常数, ν 代表入射光频率, A 代表常数, n 代表光跃迁类型。Fe₃O₄ 和 CuCo₂S₄ 都是间接带隙半导体, 所以 $n=4$ 。Fe₃O₄、CuCo₂S₄ 和 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的带隙分别为 1.61 eV、2.14 eV 和 3.19 eV (图 3-6b 和 3-6c)。根据 XPS

价带谱图计算出 Fe_3O_4 、 CuCo_2S_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的价带能量 E_{VB} 分别为 0.76 eV、1.54 eV 和 0.62 eV (图 3-6d 和 3-6e)。使用公式 (3-2) 计算 $E_{\text{VB,NHE}}$:

$$E_{\text{VB,NHE}} = \varphi + E_{\text{VB,XPS}} - 4.44 \quad (3-2)$$

其中, φ 和 $E_{\text{VB,NHE}}$ 分别代表 XPS 的功函数 ($\varphi = 4.8 \text{ eV}$) 和价带位置与正常氢电极 (NHE) 的关系。计算得出的 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 的 $E_{\text{VB,NHE}}$ 分别为 1.12 eV 和 1.90 eV。然后, 通过公式 (3-3) 计算出 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 的 E_{CB} :

$$E_{\text{VB}} = E_{\text{CB}} + E_{\text{g}} \quad (3-3)$$

因此, 计算 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 的 E_{CB} 值分别为 -0.49 eV 和 -0.24 eV。

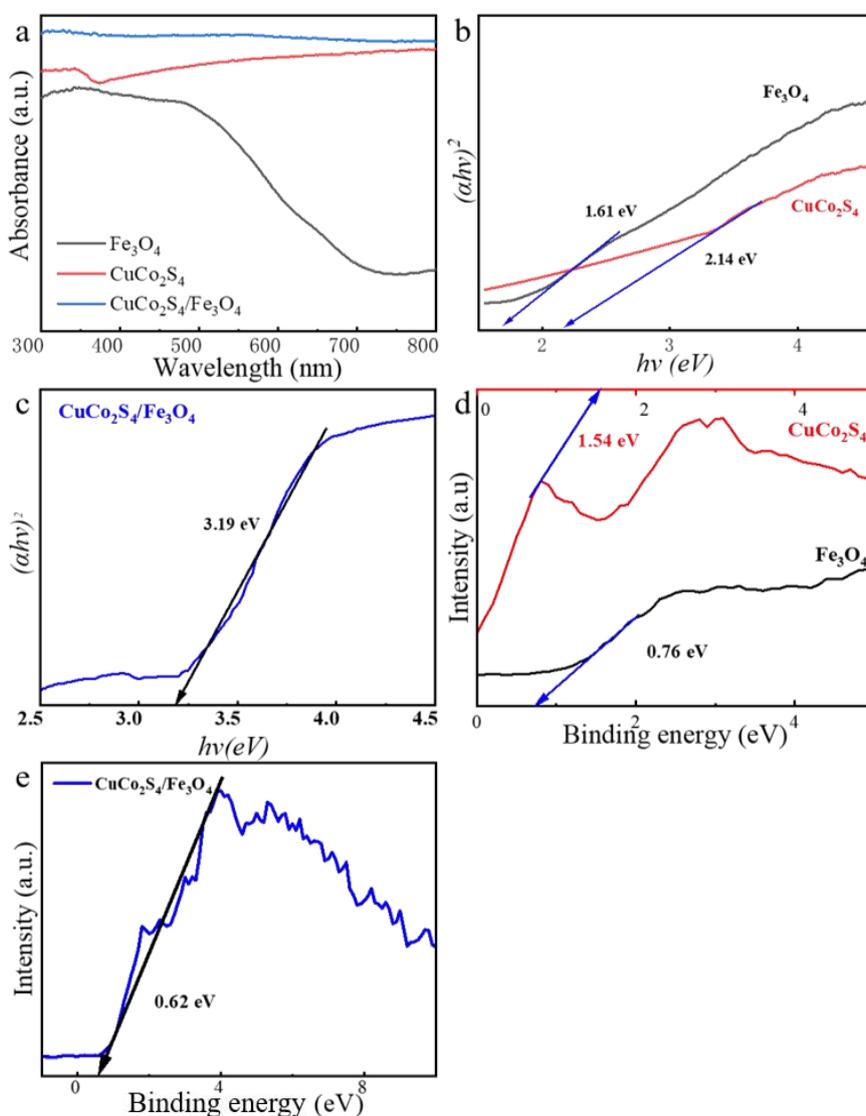


图 3-6 (a) Fe_3O_4 、 CuCo_2S_4 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 UV-Vis DRS 谱图, (b) Fe_3O_4 、 CuCo_2S_4 和 (c) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 E_{g} 计算, (d) Fe_3O_4 、 CuCo_2S_4 和 (e) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 $E_{\text{VB,NHE}}$ 计算

这些结果表明, Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 的异质结具有交错能带结构, 具有 Z 型电荷转移的可能。根据 ESR 对光活性物质 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 进行了测试。图 3-7a 所示, 在可见光下观察到 $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的特征信号峰^[111], 而在黑暗下观察不到信号峰。同时, Fe_3O_4 的 CB 电位 (-0.49 eV) 低于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的 CB 电位 (-0.33 eV), 大量的 $\cdot\text{O}_2^-$ 来自 O_2 和 CB 的光生电子。 CuCo_2S_4 的 VB 电位 (1.94 eV) 低于 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 的 VB 电位 (2.27 eV), 因此 $\cdot\text{OH}$ 的增加可能是由于 $\cdot\text{O}_2$ 氧化了 H_2O 。因此, 电子在 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 之间转移 (图 3-7b)。在可见光作用下激发产生电子-空穴对, Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 的电子均从 CB 迁移到 VB, CuCo_2S_4 的 CB 上的电子与 Fe_3O_4 的 VB 上的空穴通过静电作用结合, 避免 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 上的光生载流子复合。在反应溶液中, 强还原电子将溶液中的 O_2 还原成 $\cdot\text{O}_2^-$ 。因此初步判断 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 之间存在 Z 型异质结, 提高了载流子的空间分离及氧化还原活性。

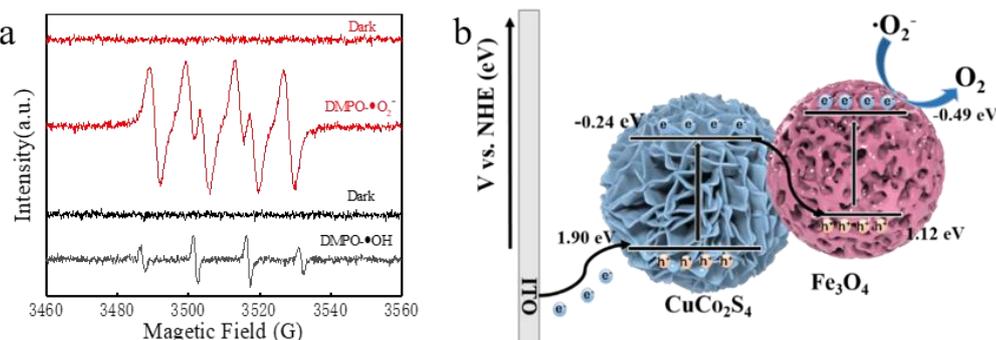


图 3-7 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$: (a) ESR 图, (b) 电荷转移机制

通过 DFT 方法计算了 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 的晶体结构、DOS 和电荷转移方向。通过 DFT 建模图形发现 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 的晶体结构相似^[112], 如图 3-8a 和 3-8b 所示。 CuCo_2S_4 呈普通尖晶石状, 其中 Cu、Co 分别位于四面体位、八面体位。研究了 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 的 DOS, 如图 3-8c 和 3-7d。其中 O (p) 和 Fe (d) 的部分重叠现象表明存在结合效应。 CuCo_2S_4 的 VB 主要由 Co 3d 和 Cu 3d 轨道组成, 而 Fe_3O_4 的 CB 主要属于 Fe 3d 轨道。电子可以在基态下从 CuCo_2S_4 的 Co 原子和 Cu 原子转移到 Fe_3O_4 的 Fe 原子上^[113]。计算了 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 的费米能级和功函数^[114], 以探讨 Fe_3O_4 和 CuCo_2S_4 之间的电荷转移 (图 3-7e 和 3-7f)。从结果来看, Fe_3O_4 (001) 的费米能级 (0.36 eV) 高于 CuCo_2S_4 (001) 的费米能级 (-0.008 eV), Fe_3O_4 的功函数 (3.64 eV) 高于 CuCo_2S_4 的功函数 (4.75 eV)。因此电荷可能在接触时从 Fe_3O_4 转移到 CuCo_2S_4 。随着电子转移, Fe_3O_4 的电子密度降低, 而 CuCo_2S_4 的电子密度升高, 这意味着 Fe_3O_4 和

CuCo₂S₄ 之间形成了内部电场。Fe₃O₄ 和 CuCo₂S₄ 之间的电场促进了光生电子从 CuCo₂S₄ (CB) 向 Fe₃O₄ (VB) 的移动。综上所述, DFT 计算进一步证实了 Fe₃O₄ 和 CuCo₂S₄ 之间形成了 Z 型异质结。

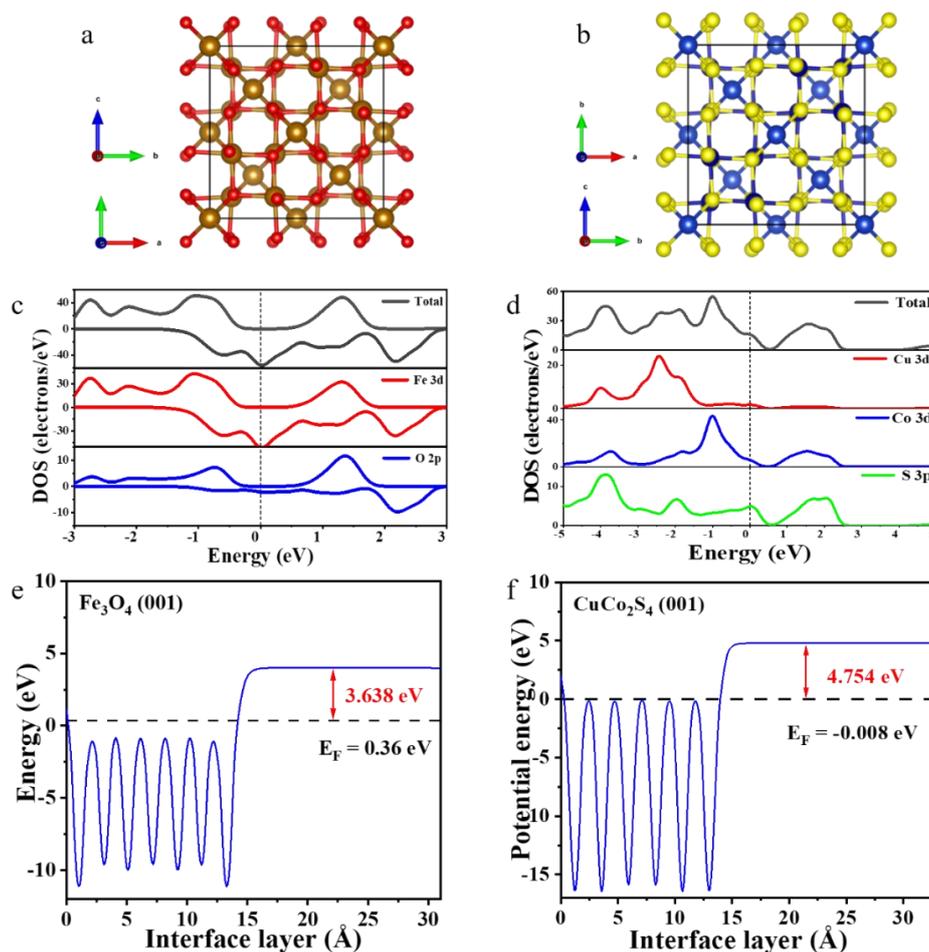


图 3-8 Fe₃O₄ 和 CuCo₂S₄: (a、b) 晶体结构, (c、d) DOS 图, (e、f) 功函数

3.3.2 不同修饰电极的光电性能表征

通过光电流-时间测试和 EIS 测试用来验证基于 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的 PEC 免疫传感器的分步组装过程。以 DBP 为例, 当样品中含有 DBP 时, DBP 抗体先和 DBP 进行结合, 剩余少量抗体和抗原进行特异性结合, 光电流响应增大; 不含 DBP 时, 全部抗体都和 PEC DBP 抗原结合, 光电流响应减小。光电流-时间测试验证了免疫传感器分步组装过程 (图 3-8a 和 3-8c), 随着修饰层级的增大, 光电流逐渐减小, 其中 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的光电流最高 (-8.97 μA, 曲线 a)。由于 GLD (曲线 b)、Ag (曲线 c) 和 BSA (曲线 d) 阻碍了电子受体 O₂ 的还原, 光电流逐渐下降。在进行目标物测试时, 目标物的存在会影响 Ag 和 Ab 的特异性结合, 导致光电流进一步下降 (曲线 e)。EIS 研究了基于

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 PEC 传感器的界面电荷转移 (图 3-8b 和 3-8d), EIS 图谱由半圆和线性两部分组成。随着修饰层级的增加, EIS 图的半圆直径变大, R_{et} 值越大, 电荷转移率越小。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 电极的 R_{et} 值最高 (11.07Ω , 曲线 a)。当在一个 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{ITO}$ 上逐渐添加 GLD (曲线 b)、Ag (曲线 c)、BSA (曲线 d) 和 Ab (曲线 e) 时, 可能因为形成的免疫复合物具有较大的空间位阻, 阻碍了氧化还原探针的电子传递动力学, 使 R_{et} 值逐渐升高。上述结果表明特异性识别元件成功在 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 电极上修饰。

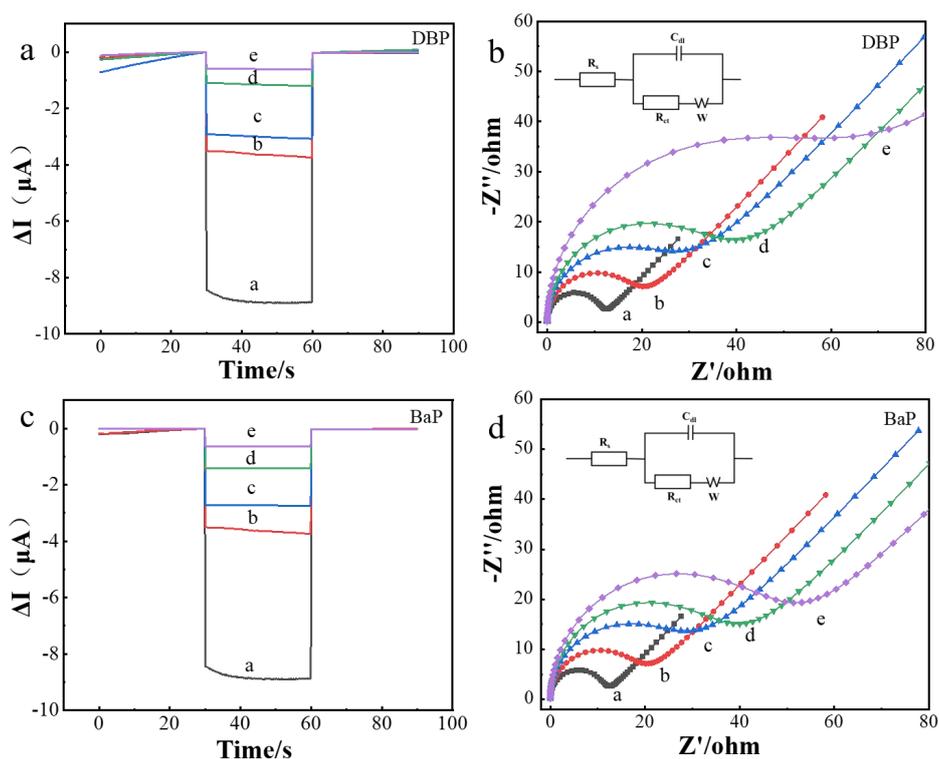


图 3-9 a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 、b) $\text{GLD}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 、c) $\text{Ag}/\text{GLD}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 、d) $\text{BSA}/\text{Ag}/\text{GLD}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 、e) $\text{Ab}/\text{BSA}/\text{Ag}/\text{GLD}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$: (a、c) 光电流-时间, (b、d) EIS

3.3.3 PEC 免疫传感器的检测条件优化

为了研究基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 PEC 免疫传感方法的实用性, 选择了大豆油、湖水和白酒等复杂样品进行加标实验选择添加 10 ng/mL 的 DBP (或 BaP) 溶液来优化 DBP (或 BaP) 的 Ag 和 Ab 的浓度。首先优化 DBP 的 Ag 浓度 (图 3-10a), 选择 Ag 浓度为 30 、 40 、 50 、 60 和 80 ng/mL 。当 Ag 浓度从 30 ng/mL 增加到 60 ng/mL 时, 光电流逐渐降低, 继续增加 Ag 浓度到 80 ng/mL , 光电流趋于稳定, 因此将 DBP 的 Ag

孵育浓度设为 60 ng/mL。然后优化 DBP 的 Ab 浓度 (图 3-10b)，选择 Ab 浓度为 40、50、60、70 和 90 ng/mL。当 Ab 浓度从 40 ng/mL 增加到 70 ng/mL 时，光电流逐渐降低，继续增加 Ab 浓度到 90 ng/mL，光电流趋于平稳，因此将 DBP 的 Ab 孵育浓度设为 70 ng/mL。对于 BaP，光电流差值随 10-30 ng/mL Ag_{BaP} 浓度的增加而降低，然后趋于平稳 (图 3-10c)。在 5-20 ng/mL 之间，光电流差值随着 Ab_{BaP} 浓度的增加而降低，然后达到一个平台 (图 3-10d)。因此，分别选择 30 和 20 ng/mL 作为 Ag_{BaP} 和 Ab_{BaP} 的浓度。

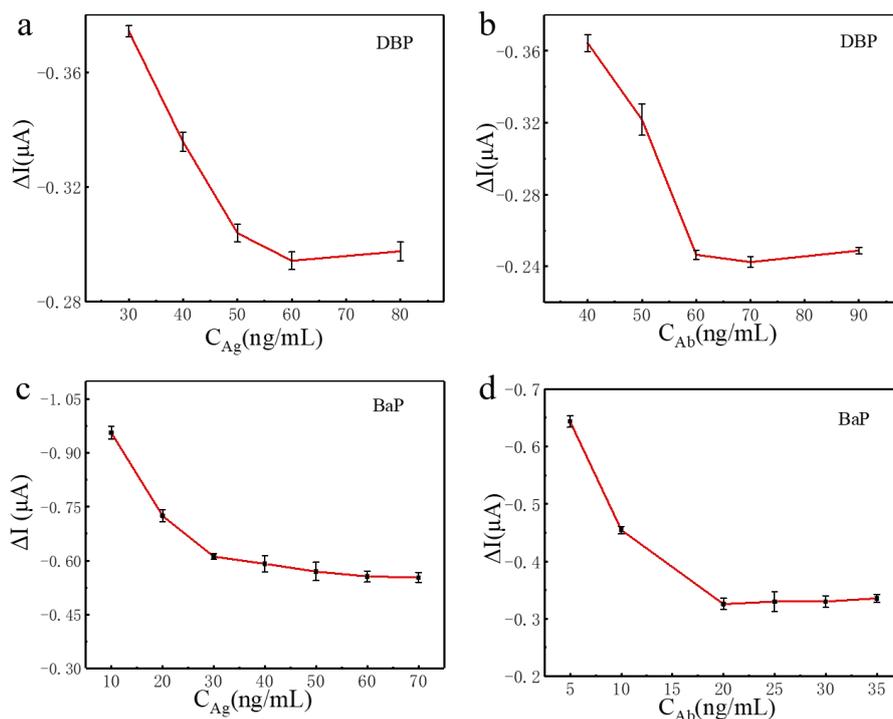


图 3-10 DBP: (a) 不同抗原孵育浓度, (b) 不同抗体孵育浓度, BaP: (c) 同抗原孵育浓度, (d) 不同抗体孵育浓度

3.3.4 PEC 免疫传感器的检测性能研究

在最佳条件下，使用该方法对 DBP 和 BaP 进行了检测。记录了目标浓度与光电流之间的线性关系 ($\Delta I = I_0 - I$)，随着目标浓度的增大，光电流增大 (图 3-11a 和 3-11c)。DBP 的线性范围为 0.001-500 ng/mL，DBP 的线性方程为 $\Delta I = -0.037 \lg C_{(DBP)} - 0.218$ ， $R^2 = 0.998$ (图 3-11b)。DBP 的 LOD 值是 0.126 pg/mL ($S/N = 3$)，LOD 是通过 21 个空白样品计算得出的。此外，BaP 的线性范围为 0.0005-50 ng/mL，BaP 的线性方程为 $\Delta I = -0.092 \lg C_{(BaP)} - 0.467$ ， $R^2 = 0.999$ (图 3-11d)。BaP 的 LOD 为 0.132 pg/mL ($S/N = 3$)。通过将 PEC 方法对 DBP 和 BaP 的检测灵敏度与之前研究的检测方法对 DBP 和 BaP 的检测灵敏度进行比较，发现 PEC 方法的结果比之前的研究高出 10 倍以上 (表 3-1)。

表 3-1 不同方法 DBP 和 BaP 检测结果的比较

Method	Matrix	Line range (ng/mL)		LOD (ng/mL)		Ref.
		BaP	DBP	BaP	DBP	
Fluorescence immunoassay	PBS	0.01-2.0	/	0.006	/	[87]
EC ^a sensor	Water	1.26-5040	/	0.378	/	[115]
HPLC	Soybean oil	0.05-50	/	0.01	/	[116]
Fluorescence sensor	Water	2-60	/	0.16	/	[117]
Fluorescence	Water	/	0-94.57	/	3.9	[83]
Fluorescence ELISA ^b	Water	/	0.1-243	/	0.17	[118]
EC immunoassay	Liquor	/	0.001-10 ³	/	0.468	[119]
Fluorescence and colorimetric sensor	Water	/	0-553	/	0.243	[120]
PEC	Soybean oil, lake water, and liquor	0.0005-50	0.001-500	0.000132	0.000126	This work

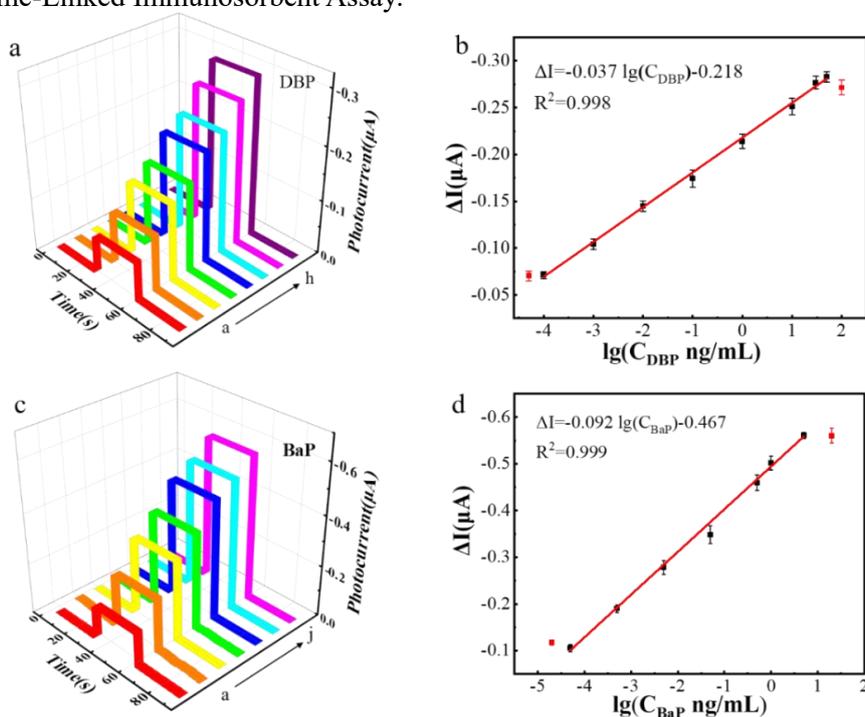
EC^a: Electrochemical.ELISA^b: Enzyme-Linked Immunosorbent Assay.

图 3-11 DBP: (a) 不同浓度的光电流响应, (b) 校准曲线; BaP: (c) 不同浓度的光电流响应, (d) 校准曲线

3.3.5 PEC 免疫传感器的验证和应用

为了研究基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 PEC 免疫传感方法的实用性，对基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 PEC 免疫传感器的选择性、稳定性、长期稳定性和重现性进行了评估。

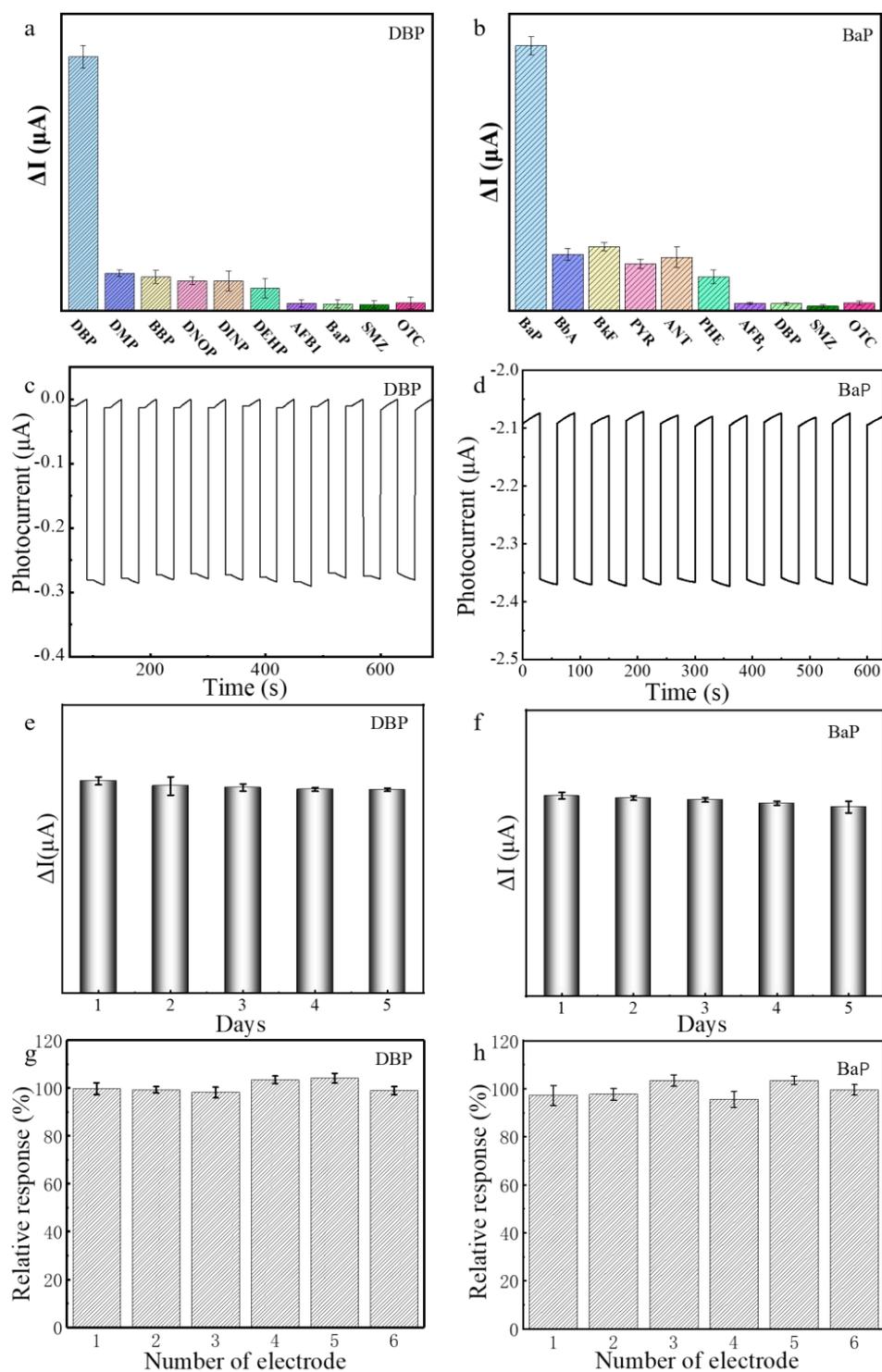


图 3-12 基于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的 PEC 免疫传感器：(a、b) 选择性，(c、d) 光电流稳定性，(e、f) 长期稳定性，(g、h) 重现性

选择性方面, PEC 免疫传感器在典型干扰物质共存时显示的光电流变化很小, 具有良好选择性。通过添加 500 ng/mL 的 DBP 的典型干扰物质和 50 ng/mL 的 BaP 的典型干扰物质进行光电流实验 (图 3-12a 和 3-12b), 该 PEC 传感器的选择性较好。如图 3-12c 和 3-12d, 传感器的阴极光电流在十次开/关照射循环中变化很小, 表明其对 DBP 和 BaP 具有满意的光电流稳定性。在 4°C 下保存 5 天后, 信号强度分别保持了初始信号的 95.8% (DBP, 图 3-12e) 和 94.4% (BaP, 图 3-12f), 表明 PEC 传感器的长期稳定性是可以接受的。重现性的 RSD 分别为 2.24% (DBP, 图 3-12g) 和 4.10% (BaP, 图 3-12h), 均小于 5%, 显示出良好的重现性。

3.3.6 在大豆油、湖水和白酒中的应用

使用真实的大豆油、湖水和白酒样品验证了 PEC 传感器的准确性。如表 3-2 所示, 分别添加 DBP (0、2.0 和 400 ng/mL) 和 BaP (0、0.1 和 8.0 ng/mL) 到实际样品中, 在分别使用 PEC POCT 传感器、GC-MS (DBP) 或 HPLC (BaP) 进行检测, GC-MS 和 HPLC 分别是国家标准中用于检测 DBP 和 BaP 的方法。将 PEC 传感器的检测结果与国家标准方法的检测结果进行比较验证, 发现一致性较好 (图 3-13)。同时根据加标浓度计算得到回收率分别为 83.50%-118.50% (DBP) 和 80.00%-119.63% (BaP)。因此, 该 PEC 传感器具有准确性和实用性, 可实际应用于环境检测和食品领域。

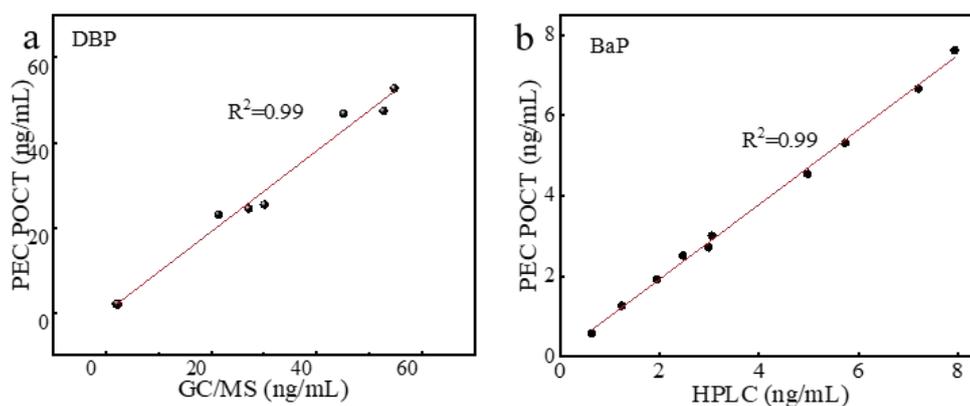


图 3-13 (a) PEC 传感器和 GC-MS 对 DBP 检测的验证, (b) PEC 传感器和 HPLC 对 BaP 检测的验证

表 3-2 实际样品中 DBP 和 BaP 的检测结果

Samples	Analyte	Initial concentration (ng/mL)	Spiked concentration (ng/mL)	PEC			GC-MS (ng/mL)	HPLC (ng/mL)
				Detection concentration (ng/mL)	RSD (%)	Recovery (%)		
Soybean oil	DBP	ND ^a	2.0	2.37	1.32	118.50	1.98	/
		ND	400	408.1	0.77	102.02	408.9	/
		348.2	/	342.9	0.89	/	357.8	/
	BaP	ND	0.1	0.08	1.42	80.00	/	/
		ND	8.0	7.62	2.95	95.25	/	7.94
		1.8	/	1.92	4.61	/	/	1.95
Lake water	DBP	ND	2.0	1.67	1.61	83.50	2.1	/
		ND	400	417.8	4.80	104.45	410.0	/
		126.5	/	128.9	2.16	/	156.2	/
	BaP	ND	0.1	0.09	4.60	90.00	/	/
		ND	8.0	8.57	4.11	119.63	/	7.73
		2.4	/	2.52	0.82	/	/	2.47
Liquor	DBP	ND	2.0	2.15	1.33	107.50	2.3	/
		ND	400	391.2	4.70	97.80	402.1	/
	BaP	ND	0.1	0.11	3.63	110.00	/	/
		ND	8.0	6.67	1.55	83.38	/	7.21

ND^a: Not detected.

3.4 结论

本章成功构建了一种基于 Z 型 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的 PEC 平台，用于同时检测环境和食品中的 DBP 和 BaP。通过 XRD、XPS、SEM、TEM 等一系列物理表征证明 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的成功合成，通过 UV-Vis DRS、ESR 和 DFT 对 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的 Z 型异质结构进行表征。基于 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的 PEC 传感器在湖水、大豆油和白酒等复杂的实际样品中对 DBP 和 BaP 均表现出较宽的检测范围（1.0 pg/mL-500 ng/mL 和 0.5 pg/mL-50 ng/mL）和较低的检出限（0.126 pg/mL 和 0.132 pg/mL）。PEC 的稳定性、选择性、重复性和再现性均令人满意。PEC 具有高灵敏性、便携性和高准确性等优点，可用于检测环境和食品中同时暴露的 DBP 和 BaP。通过改变电极表面修饰的抗体和抗原，这种基于 Fe₃O₄/CuCo₂S₄ 的通用型 PEC 方法还可进一步扩展用于检测其他污染物。

第 4 章 基于双功能 CoO/SnCoS₄ 纳米材料光电化学传感和降解技术研究及应用

4.1 引言

双酚 A (Bisphenol A, BPA) 是应用最为普遍的工业化合物之一, 广泛应用于生产塑料瓶、纺织衣物和食品包装等^[121, 122]。环境中的 BPA 可通过食物链和直接接触危害人体健康。全世界每年生产 2700 万吨 BPA 塑料, 严重危害生物的健康和生长。同时, BPA 还是一种内分泌干扰物, 当 BPA 分子与雌激素受体结合时, 就会发生内分泌紊乱, 导致荷尔蒙失调, 影响生殖发育, 增加癌症发病率。一项研究表明, 即使是低浓度 (0.1-10 μM)^[123] 的 BPA 也可能对人体健康造成严重危害, 如睾丸癌、卵巢癌和乳腺癌^[124]。由于具有严重的健康危害性, BPA 已被欧洲、美国、中国和其他地区列为优先控制污染物^[125]。在中国 (GB 5749-2022), 饮用水中的 BPA 含量不得超过 0.01 mg/L, 加拿大和中国分别于 2010 年和 2011 年禁止使用 BPA 制造婴儿奶瓶^[124]。因此, 在环境监测和食品安全领域开发高精度、高灵敏度的 BPA 检测和降解技术迫在眉睫。常用的有效分析 BPA 的方法包括 HPLC^[126]、GC-MS^[121]、荧光法 (FL)^[127] 和电化学发光法 (ECL)^[128]。这些方法具有灵敏度高、准确性高、选择性高的优点。但它们也有一定的缺点: (1) HPLC 和 GC-MS 溶剂消耗量大, 仪器成本高, 操作过程耗时久; (2) FL 的背景干扰大, 对检测灵敏度和精确度有一定影响; (3) ECL 消耗功率大。PEC 方法是一种蓬勃发展的技术, 它结合了光学和电化学方法的优点, 具有操作简单、灵敏度高、反应迅速和仅需较低甚至无需偏置电压等特点^[129]。PEC 方法在检测和降解有机/无机污染物方面具有很高的适用性^[130, 131]。因此, 设计一种具有检测和降解双重功能的 PEC 系统来监测和控制 BPA, 这或许将为环保事业提供一条可行的途径。

提高检测灵敏度和催化效率是双功能 PEC 系统面临的主要挑战。提高半导体纳米材料的光电转换效率是一种有效的策略。具有交错能带带隙的 Z 型异质结可有效提高光电转换效率、光收集能力和电子-空穴对分离能力^[132]。最近, SnCoS₄ (SCS) 备受关注, 它具有改变可见光的带隙和提高可见光吸收的能力^[133], 在污染物降解^[134]、储能^[135] 和锂离子电池^[136] 方面均表现出极大的催化活性。CoO 的带隙约为 2.0 eV, 作为一种优良的富土金属氧化物被广泛应用于水分离^[137]、二氧化碳还原^[138]、污染物检测^[139] 和污染物降解^[140]。本文采用溶剂热法合成了一种具有 Z 型异质结的双功能花状

CoO/SCS 复合材料，并将该材料成功应用于 PEC 体系中。利用 DFT 研究了 Z 型电荷转移驱动机制和特定方向的带隙结构。优化了 CoO/SCS 材料的重量和偏置电压的大小。在最佳条件下，评估了 PEC 传感器的性能，对沙湖水、大豆油和纺织物等实际样品进行加标回收实验，并将结果与 HPLC 的结果进行对比验证。同时成功将基于 CoO/SCS 阴极的光催化技术用于降解 BPA，并在 K_2SO_4 体系中评估了降解效果。通过液相色谱-质谱 (LC-MS) 分析结果讨论了 BPA 可能的降解机理和中间产物。

4.2 实验部分

4.2.1 实验仪器与试剂

本章所采用的仪器和试剂见第二章。

4.2.2 CoO/SnCoS₄ 材料的制备

CoO/SCS 材料的制备如图 4-1 所示，首先采用传统的溶剂热法^[141]制备 CoO。称取 2.91 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、1.48 g NH_4F 和 3.00 g $CO(NH_2)_2$ ，通过搅拌溶解于 50 mL 乙二醇溶液中。然后转入聚四氟乙烯高压反应釜中，在 95°C 下反应 6 小时。冷却后将反应釜中的产物分别用去离子水和乙醇洗涤三次，将离心得到的黑色产物在 60°C 下真空干燥 8 小时，最后得到产物 CoO。接下来，制备复合材料 X-CoO/SCS^[142]，其中 $X = m(CoO)/m(SnCoS_4) = 3\%、9\%、15\%$ 。将 CoO、 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (0.13 g)、 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (0.20 g) 和 L-半胱氨酸 (0.34 g) 加入到 60 mL 去离子水中，超声 10 分钟进行分散，然后搅拌 20 分钟得到均匀的悬浮液，将悬浊液转入 100 mL 聚四氟乙烯高压反应釜中加热到 180°C 反应 12 小时。生成的 X-CoO/SCS 用去离子水和乙醇交替洗涤三次，然后在 60°C 下真空干燥 10 小时。合成 SCS 的方法与复合材料 CoO/SCS 一致，区别仅在于合成 SCS 材料的过程中不需要加入 CoO。

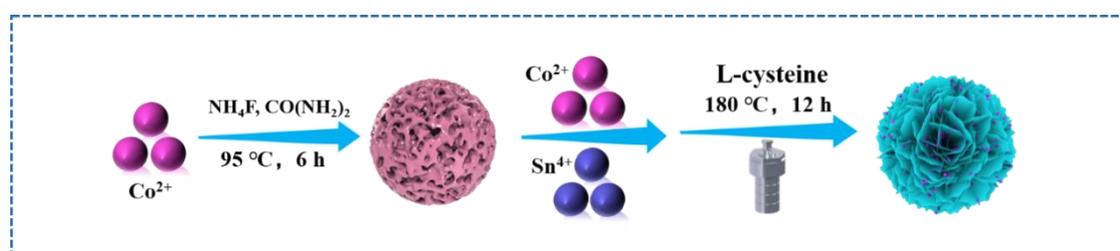


图 4-1 CoO/SCS 的合成流程图

4.2.3 DFT 计算

所有的 DFT 计算均通过维也纳模拟软件包 (Vienna ab initio simulation package) 中的投影仪增强平面波方法来完成^[143]。交换相关势选用了 Perdew、Burke 和 Ernzerhof 提出的广义梯度近似法^[144]。使用 DFT-D3 方法用于描述长程范德华力相互作用^[145]。将平面波的截止能量设定为 500 eV。在迭代求解 Kohn-Sham 方程时, 能量标准设定为 10^{-5} eV。使用 PBE 函数, 局部轨道的现场库仑相互作用以 $U_{\text{eff}} = U - J$ 为参数, Co 的 U_{eff} 设置为 3.0 eV^[146]。板块模型的布里渊区积分采用 $2 \times 2 \times 1$ 的 K 点网格, 块体模型的布里渊区积分采用 $4 \times 4 \times 4$ 的 K 点网格。直到原子上的残余力小于 0.05 eV/Å 时, 所有结构都弛豫。

4.2.4 PEC 传感器的构建

称取 5 mg CoO/SCS 材料分散到 200 μL 乙醇和 300 μL CS 水溶液 (0.5% w/v) 的混合溶液中, 超声 12 分钟后用移液枪移取 20 μL CoO/SCS 分散液滴涂在 ITO 电极表面 (0.5 cm^2), 自然晾干。利用 CHI 660E 工作站 (光源: 300 W 氙灯, 外置电压: -0.2 V) 建立一个由 ITO 电极、铂电极和 SCE 组成的三电极系统, 用于光电流-时间测试和电化学阻抗测试。光电流测试在 0.1 M K_2SO_4 电解液中进行, 每 20 秒重复开-关灯循环记录结果。电化学阻抗光谱 (EIS) 实验在含有 2.5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 M KCl (20 mL) 溶液中进行。所有 PEC 实验均在室温下进行。ITO 电极在使用前需要进行简单预处理: 超纯水、无水乙醇、超纯水轮流超声清洗 10 分钟, 自然干燥后使用。

4.2.5 PEC 传感器的性能评估

对基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器的线性范围、检测限、稳定性、重复性、再现性和选择性进行了测试和记录。在正式进行检测实验前, 对该传感器进行性能的优化实验, 本章实验采用控制单一变量法, 对 CoO/SCS 复合材料的质量 (1 mg、2 mg、3 mg、4 mg、5 mg、6 mg) 和外置电压的大小 (0.1 V、0 V、-0.1 V、-0.2 V、-0.3 V、-0.4 V) 进行了优化。

在最优条件下, 根据标准曲线 $Y = aX + b$ (其中 X 代表 BPA 浓度值的对数。Y 代表光电流变化值即 ΔI , $\Delta I = I_0 - I$, I 代表光照下的光电流, I_0 代表黑暗时的电流) 得到 BPA 的线性方程。然后再根据空白样品重复测试的 21 组数据计算 LOD: $\text{LOD} = AC + 3SD$, 其中 AC 代表平均浓度值, SD 代表标准偏差值。通过在空白样品 (湖水、大豆油和纺织物) 中分别添加不同浓度的 BPA (200 μL , 2.28 ng/mL) 来评估稳定性、重复

性和再现性。稳定性是通过将一个基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器重复开关灯各 10 次来进行测试，其中开灯和关灯后均需等待 20 秒。为进行对比，稳定性还需要在空白湖水样品中进行同样的测试。重复性是通过一个基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器 ($n = 6$) 进行测试，再现性是通过六个平行的基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器 ($n = 6$) 进行测试。最后，通过添加实际样品中与 BPA 可能的共存物质来进行选择性实验：苯酚 ($10 \mu\text{g/mL}$)、间苯二酚 ($10 \mu\text{g/mL}$)、 Cu^{2+} (CuSO_4 , $10 \mu\text{g/mL}$)、 Zn^{2+} (ZnSO_4 , $10 \mu\text{g/mL}$)、 Cl^- (KCl , $10 \mu\text{g/mL}$)。

4.2.6 样品前处理

湖水和大豆油样品的预处理实验 (HJ 1192-2021)：称取 1 mL 的湖水样品和大豆油样品，向大豆油样品加入 5 mL 正己烷稀释。依次使用 10 mL 的正己烷、二氯甲烷、甲醇和超纯水活化固相萃取柱，随后分别向柱中加入上述样品。用 6 mL 甲醇冲去杂质。然后用 8 mL 二氯甲烷洗脱萃取柱，并将收集洗脱液到浓缩瓶中，用 N_2 吹干后再加入 6 mL 乙腈复溶。复溶后的溶液过膜备用。

纺织品样品的预处理实验 (GB/T 41531-2022)：称取 1.0 g 的衣物 (纺织品)，将其剪碎后放入玻璃瓶中，然后向玻璃瓶中加入 30 mL 甲醇，在 35°C 下超声 30 分钟。最后将样品溶液经聚四氟乙烯滤膜过滤后使用。

4.2.7 PEC 降解实验

BPA 的光电降解实验也是通过 CHI 660E 电化学工作站的三电极体系来完成的。三电极系统由 $100 \mu\text{L}$ CoO/SCS 材料修饰的 ITO 工作电极 (4 cm^2)、铂片对电极 (2 cm^2) 和 SCE 组成。电解液为 $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ ，工作容积为 100 mL，光源和电极之间的距离保持为 10 cm。降解实验正式开始前需要将光电极在黑暗条件下反应 15 分钟，以达到吸附-解吸平衡，然后开灯照射。光照 30 分钟收集一次降解液，一共光照 150 分钟。降解液过膜后用高效液相色谱法来测定 BPA 的浓度，此时浓度记为 C 。降解率 (%) = $(C_0 - C) / C_0 \times 100\%$ ， C_0 是 BPA 的初始浓度。高效液相色谱的参数为：流动相是甲醇和水 (70/30, v/v) 的混合物。流速设定为 1.0 mL/min ，色谱柱温度设定为 35°C 。进样量为 $10 \mu\text{L}$ ，荧光激发波长为 228 nm，发射波长为 312 nm。

4.3 结果与讨论

4.3.1 CoO/SnCoS₄ 的物理特征

通过 XRD 表征了 CoO、SCS 和 CoO/SCS 的晶体结构。在图 4-2a 中，与 CoO 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面对应的峰位于 36.5°、42.4°、61.5°、73.7° 和 77.5° 处 (JCPDS 编号 48-1719) [140]，证明成功合成了 CoO。图 4-2b 所示，X-CoO/SCS 与 SCS 的 XRD 谱图一致，在 32.1°、39.8°、41.8°、54.9°、60.6° 和 64.9° 处显示出弱衍射峰。X-CoO/SCS 的 XRD 谱图中 CoO 特征峰的缺失，可能是由于 CoO 的含量较低。另外，SCS 的 32.1°、39.8°、41.8°、54.9° 和 60.6° 衍射峰与 SnS₂ (JCPDS 编号 23-0677) 和 CoS₂ (JCPDS 编号 41-1471) [133] 的 (101)、(211)、(102)、(311) 和 (201) 晶面对应，但是在 37.8° 和 64.9° 处的衍射峰和 SnS₂、CoS₂ 没有晶面对应，这表明 SCS 并不是 SnS₂ 和 CoS₂ 的简单混合物，证明复合材料 X-CoO/SCS 的成功合成。

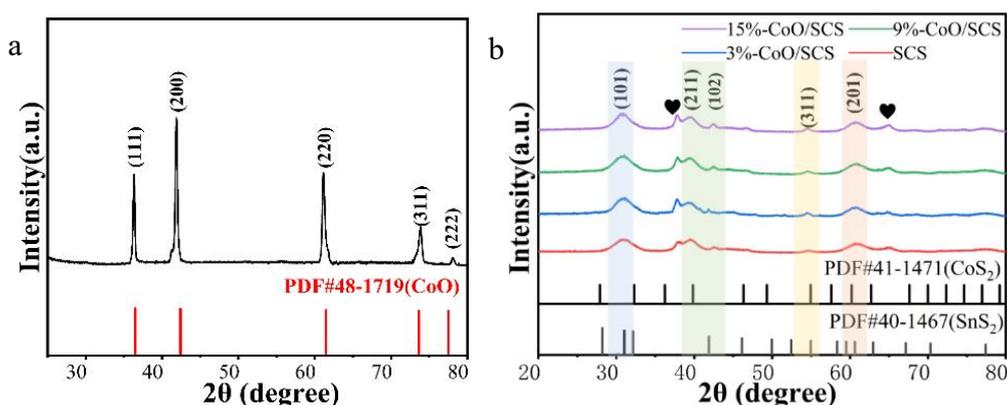


图 4-2 XRD 曲线：(a) CoO，(b) SCS、3%-CoO/SCS、9%-CoO/SCS、15%-CoO/SCS

通过各种成像技术对 CoO、SCS 和 CoO/SCS 的形貌结构进行了表征。首先 SEM 显示 CoO 是具有较大表面积的纳米球 (图 4-3a)，通过放大发现该纳米球由层状纳米片堆叠而成，结构均匀致密 (图 4-3d)。SCS 是纳米花结构 (图 4-3b)，花瓣表面较粗糙 (图 4-3e)，有利于 CoO 的结合。通过溶剂热法在 180°C 下反应 12 小时引入 CoO 形成 CoO/SCS 复合材料 (图 4-3c)。CoO 的形貌在高温作用下被破坏，形成了纳米颗粒并均匀的附着在 SCS 纳米花花瓣表面 (图 4-3f)。为了进一步证实 CoO 与 SCS 的成功合成，使用 TEM 和 HRTEM 分析了 CoO、SCS 和 CoO/SCS 的微观结构。通过 TEM 观察到的 CoO (图 4-3g) 和 SCS (图 4-3h) 的微观结构与 SEM 一致。从 CoO/SCS 的 TEM 图像 (图 4-3i) 中可以更清楚地看到，CoO 纳米颗粒紧紧包裹在 SCS 纳米花表面。从 CoO/SCS 的 HRTEM 图 (图 4-3j) 可以得到，CoO (111) 晶面的晶格间距为 0.25

nm，而 SCS (101) 的晶格间距为 0.28 nm，与 XRD 的结果一致。从 CoO/SCS 的 Mapping 图（图 4-3k）可以看到 Co、Sn、S 和 O 在 CoO/SCS 中的均匀分布，表明 CoO/SCS 材料成功合成。

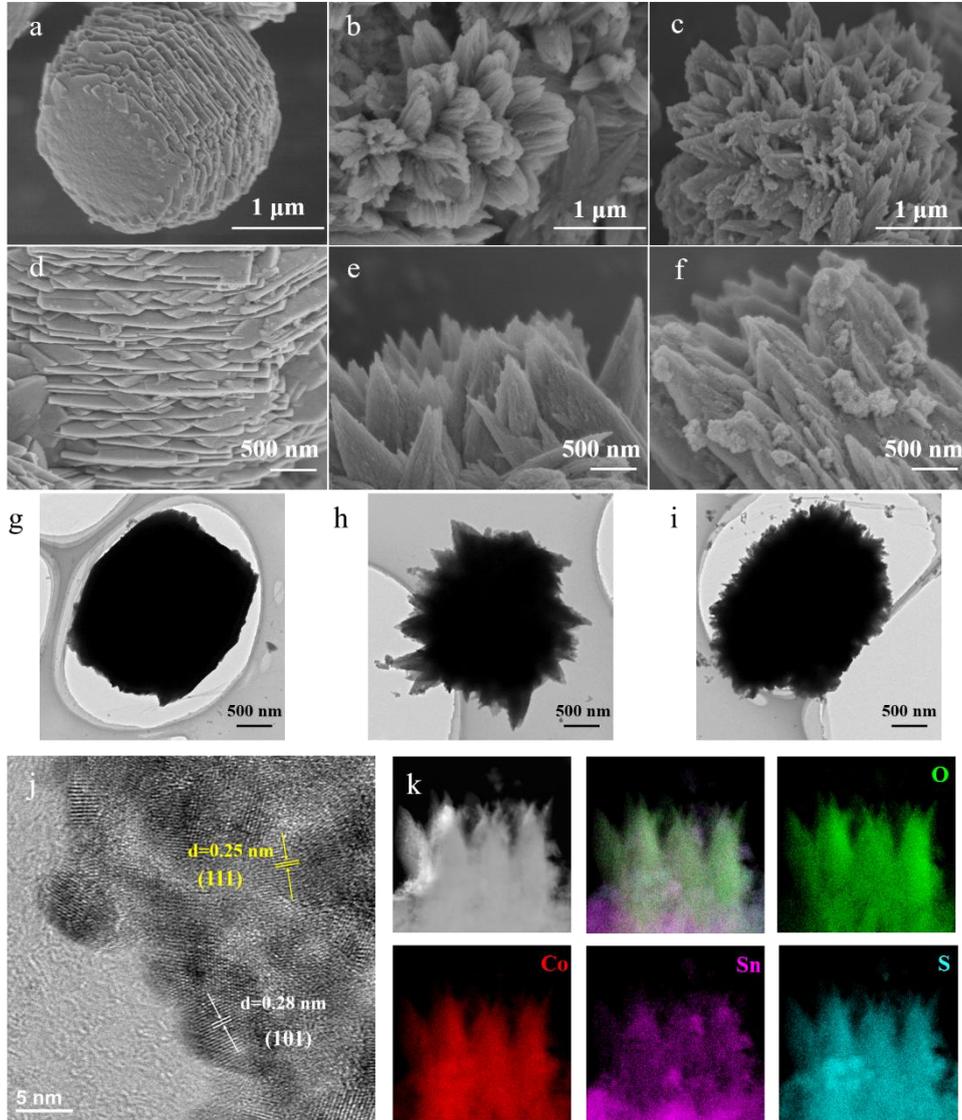


图 4-3 SEM 图：(a) CoO (1 μm)、(b) SCS (1 μm)、(c) CoO/SCS (1 μm)、(d) CoO (500 nm)、(e) SCS (500 nm) 和 (f) CoO/SCS (500 nm)，TEM 图：(g) CoO、(h) SCS 和 (i) CoO/SCS，(j) CoO/SCS 的 HRTEM 图像，(k) CoO/SCS Mapping 图

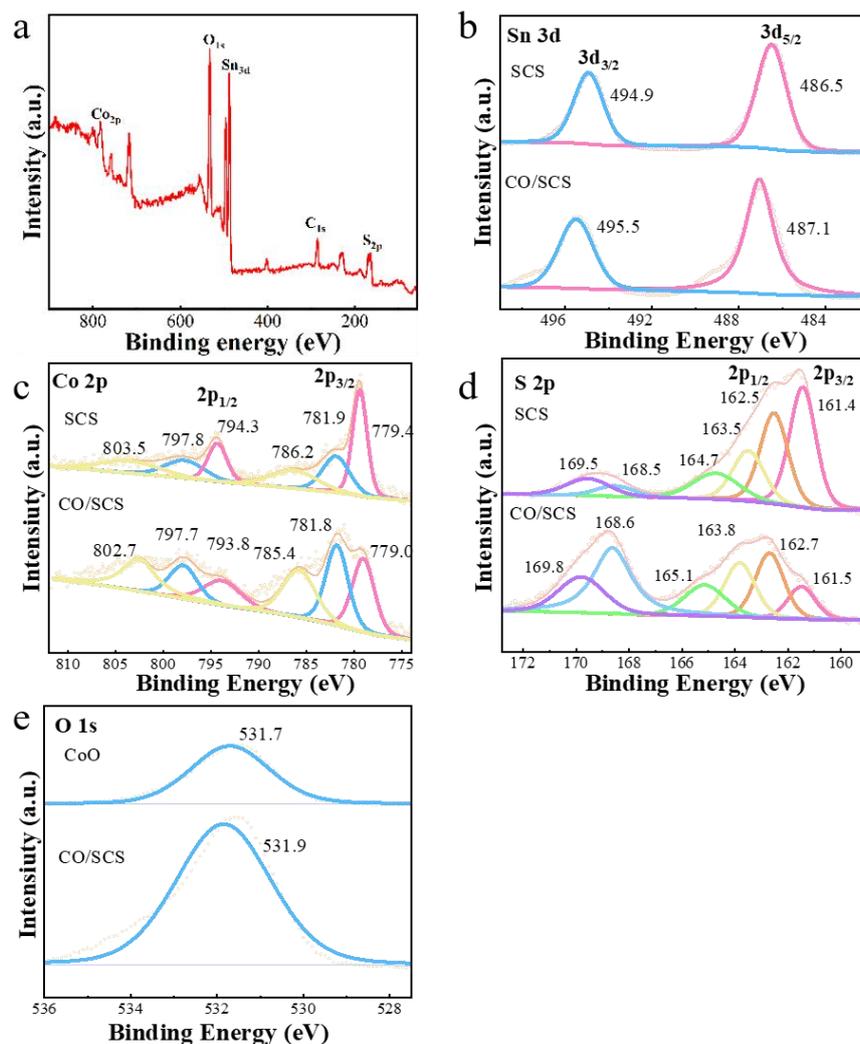


图 4-4 XPS 图：(a) CoO/SCS 的 XPS 全谱，(b) Sn-3d 的高分辨 XPS 谱图，(c) Co-2p 的高分辨 XPS 谱图，(d) S-2p 的高分辨 XPS 谱图，(e) O-2s 的高分辨 XPS 谱图

通过 XPS 分析了 CoO/SCS 复合材料的化学元素及其化合价态。CoO/SCS 的 XPS 全谱图（图 4-4a）可以看出 CoO/SCS 主要由 Sn、Co、O 和 S 四种元素组成。在 Sn-3d 高分辨 XPS 谱图（图 4-4b）中，Sn-3d_{5/2}（487.1 eV）和 Sn-3d_{3/2}（495.5 eV）两个峰的峰距为 8.4 eV，证明了 CoO/SCS 中存在 Sn⁴⁺。且未观察 Sn²⁺的特征峰（485.2 eV），表明不存在 Sn²⁺。与 SCS 单体的 Sn-3d 谱图进行比较，发现 CoO/SCS 中峰的结合能（Sn-3d）更高，这表明 CoO/SCS 之间的电荷转移更快，Sn 未被电子占据的 3d 轨道与 CoO 的孤电子对在 CoO/SCS 异质结构中存在较强的相互作用。在 Co-2p 高分辨 XPS 谱图（图 4-4c）中，Co 在 781.8 eV（2p_{3/2}）和 797.7 eV（2p_{1/2}）处的峰归属于 Co²⁺，在 779.0 eV（2p_{3/2}）和 793.8 eV（2p_{1/2}）处的峰归属于 Co³⁺。此外，784.1 eV 和 800.7 eV 处的峰被认为是卫星振动峰^[134]。与 SCS 相比，CoO/SCS 中 Co-2p 的峰具有更低的

结合能。S-2p 的高分辨 XPS 谱图 (图 4-4d) 表明硫元素存在不止一种化学态。161.5 eV (S 2p_{3/2})、162.7 eV (S 2p_{1/2})、163.8 eV 和 165.1 eV 分别对应于 S²⁻、S₂⁻、S₂²⁻和 S_n²⁻。168.6 eV 和 169.8 eV 处的峰则分别对应于 SO₃²⁻和 SO₄²⁻[133]。CoO/SCS 中 S-2p 谱图中峰的结合能与 Sn-3d 变化相似, 均发生了正移, 进一步证实了 CoO/SCS 异质结的形成。在 O-2s 的高分辨 XPS 谱图中 (图 4.4e), CoO/SCS 在 531.7 eV 处的峰可归属于晶格氧, 比 CoO 具有更高的结合能。CoO/SCS 的结合能变化表明 CoO 和 SCS 之间产生较强的相互作用, 加速了电子-空穴分离。

4.3.2 CoO/SnCoS₄ 的光学特征

通过 UV-Vis DRS 对 CoO、SCS 和 CoO/SCS 的光学特性进行了解释。CoO、SCS 和 CoO/SCS 都显示出较宽的光吸收范围 (200-800 nm) (图 4-5a), 表明 CoO/SCS 在可见光区域具有优异的光催化活性。CoO 和 SCS 的 E_g 通过方程 ($\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2}$) 进行计算, 最终得到 CoO 的 E_g 是 1.96 eV (图 4-5b), SCS 的 E_g 是 3.11 eV (图 4-5c)。此外, 根据 XPS 能谱得出 CoO 和 SCS 的 E_{VB, XPS} 分别为 1.46 eV 和 0.61 eV (图 4-5d)。根据 E_{CB} = E_{VB} - E_g 进行计算, 得到 CoO 和 SCS 的 E_{CB} 分别为 -0.50 eV 和 -2.50 eV。通过观察上述结果, 表明 CoO/SCS 复合材料有交错能带结构, 具有 Z 型电荷转移可能性。

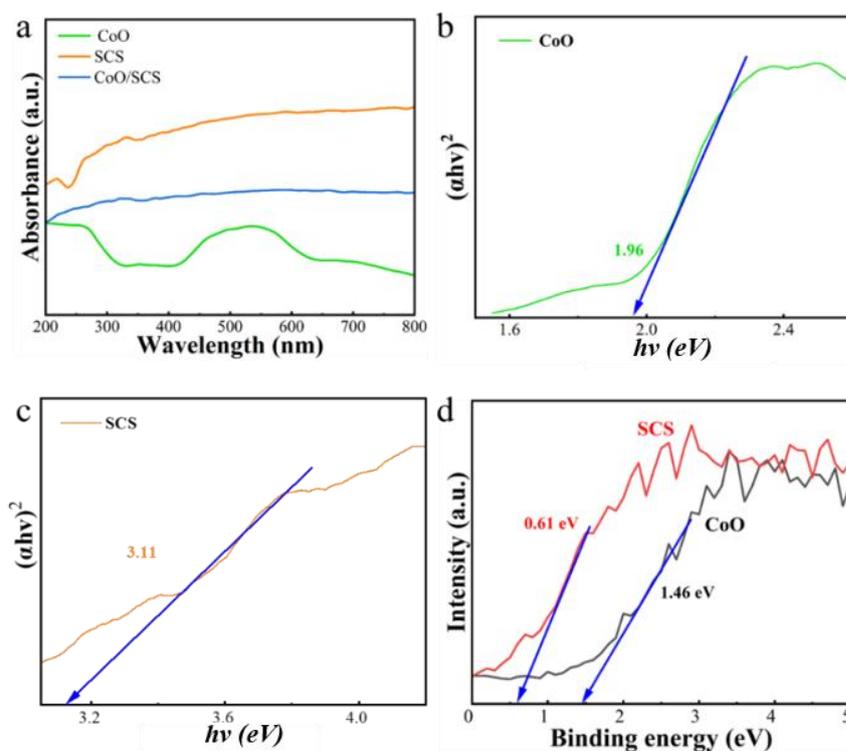


图 4-5 (a) CoO、SCS、CoO/SCS 的 UV-Vis 图, (b) CoO 的能级计算, (c) SCS 的能级计算, (d) CoO/SCS 的价带 XPS 谱

通过 ESR 证实了 $\cdot\text{O}^2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的存在。根据图 4-6a, 在黑暗条件下, ESR 谱图中没有观察到 $\cdot\text{O}^2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的特征信号, 在开灯条件下观察到了 $\cdot\text{O}^2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的信号峰。因此, CoO/SCS 催化过程中的主要活性氧是 $\cdot\text{O}^2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。具体情况是光照下 CoO/SCS 被激发产生光生电子和空穴, 光生电子可与 O_2 反应生成 $\cdot\text{O}^2$, 空穴则氧化 H_2O 和 $\cdot\text{O}^2$ 生成 $\cdot\text{OH}$ 。上述计算得出的 CB、VB 和 ESR 的实验结果表明, 光生电荷转移是可以通过 Z 型机制进行转移。基于上述实验结果, CoO/SCS 的电子转移机理如图 4-6b 所示。在可见光的照射下, 载流子发生分离和迁移, CoO CB 的光生电子转移到 SCS 的 VB, 然后在 SCS 的 VB 与光生空穴结合。因此, CoO/SCS 异质结抑制载流子分离效率和电荷转移能力, 增强可见光吸收。

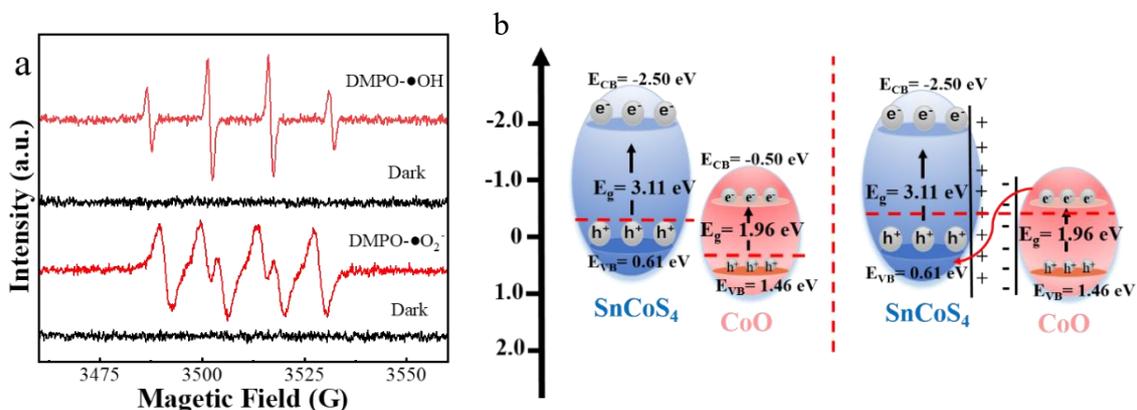


图 4-6 (a) CoO/SCS 的 ESR 图, (b) 电荷转移机理图

CoO/SCS 异质结的载流子分离效率和电荷转移特性通过光电流-时间和电化学阻抗测试得到了进一步探究。图 4-7a 和 4-7b 分别是 CoO、SCS 和 X-CoO/SCS (X=3%、9%、15%) 的光电流响应谱图和 EIS 谱图。如图所示, 9%-CoO/SCS 修饰的电极具有最大的光电流 (ΔI , $-2.53 \mu\text{A}$), 表明 9%-CoO/SCS 有效地减少了光生电子空穴对的重组。另外, CoO、SCS、3%-CoO/SCS 和 15%-CoO/SCS 的 ΔI 分别为 -0.07 、 -0.52 、 -0.60 和 $-1.20 \mu\text{A}$ 。EIS 测试结果显示, 9%-CoO/SCS 的电化学阻抗曲线上电子转移的 R_{et} 最小, 为 3.88Ω (图 4-7b)。此外, CoO、SCS、3%-CoO/SCS 和 15%-CoO/SCS 的 R_{et} 分别为 7.50 、 6.65 、 4.96 和 4.6Ω 。这些结果表明, 9%-CoO/SCS 具有更好的 PEC 特性, 并能经由氧化还原反应产生更多的活性物质, 表示 9%-CoO/SCS 具有高效的光电催化性能。

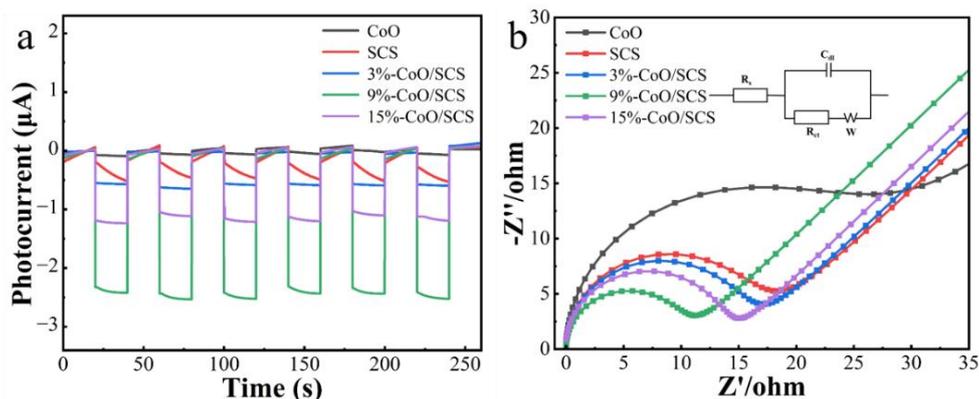


图 4-7 CoO、SCS、3%-CoO/SCS、9%-CoO/SCS 和 15%-CoO/SCS: (a) 瞬态光电流响应, (b) EIS 图

4.3.3 DFT 计算结果

通过 DFT 计算得到了 CoO 和 SCS 的电子结构、状态密度以及功函数。首先, CoO 和 SCS 的优化几何结构如图 4-8a 和 4-8b 所示。图中显示了 CoO (111) 晶面和 SCS (101) 晶面的原子模型。其中, CoO (111) 和 SCS (101) 晶面的真空空间为 30 Å。为了深入理解 CoO/SCS 异质结构的能带结构, 计算了 CoO 和 SCS 的状态密度, 以明确其电子能带间隙和组成。CoO 结构的 VB 和 CB 主要由 Co-3d 轨道和 O-2p 轨道组成 (图 4-8c)。SCS 结构的 VB 和 CB 分别由 Co-3d、S-3p 轨道和 Sn-5s、Sn-5p 轨道组成 (图 4-8d)。为了进一步了解 CoO 和 SCS 之间的电荷转移, 计算了 CoO 和 SCS 的功函数和费米能级。如图 4-8e 和图 4-8f, 计算得出 CoO 的功函数和费米能级分别为 7.685 eV 和 -1.710 eV, 而 SCS 的相应值分别为 4.123 eV 和 1.584 eV。当 CoO 和 SCS 接触时, SCS 的能带向上弯曲, 费米级负迁移, 而 CoO 的能带向下弯曲, 费米级正迁移。在此过程中, CoO 和 SCS 之间形成了内置电场。内电场的形成有利于光生电子在光电催化反应过程中从 SCS 的 CB 向 CoO 的 VB 转移, 加速了氧化还原电位较低的光生载流子的重组, 形成 Z 型电子转移路径。并且光生电子和光生空穴会参与界面氧化还原反应, 提高光电催化效率。因此, DFT 结果证实了 CoO/SCS 异质结构为 Z 型。

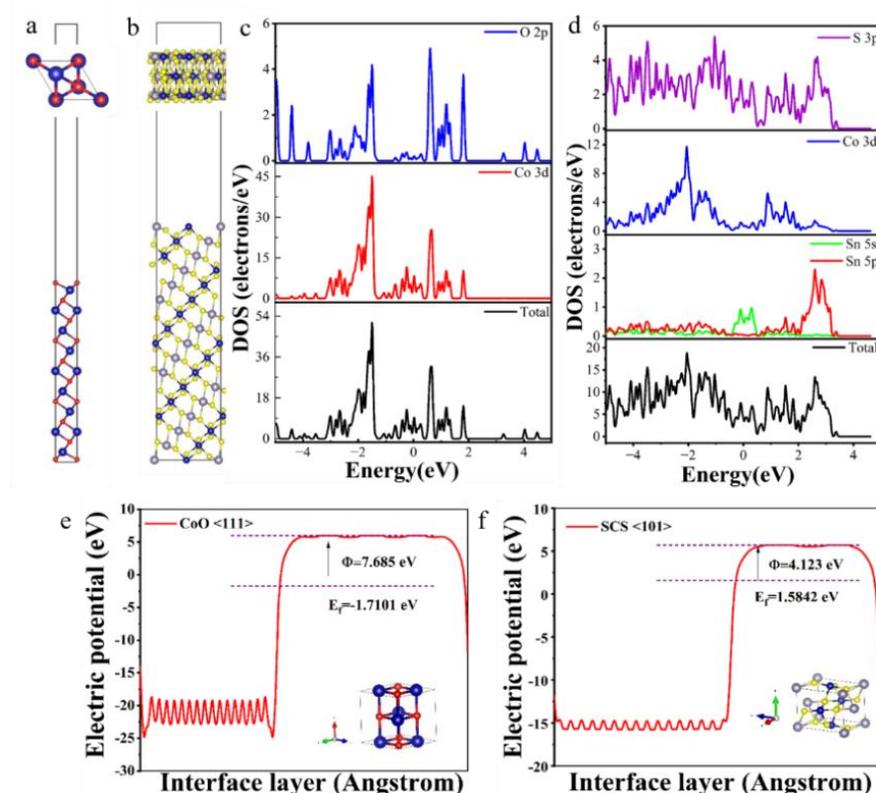


图 4-8 CoO 和 SCS: (a、b) 原子结构模型图, (c、d) DOS 图, (e、f) 功函数

4.3.4 PEC 传感器的性能评估

首先, 对于基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器, 优化了修饰 ITO 电极的 CoO/SCS 复合材料的质量大小和外加电势的大小。当 CoO/SCS 质量从 1.0 mg 增加到 6.0 mg 时, 发现 ΔI 先从 $-0.13 \mu\text{A}$ (1.0 mg) 上升到 $-2.51 \mu\text{A}$ (5.0 mg), 然后趋于稳定 (6.0 mg), 因此最终优化结果为 5.0 mg (图 4-9a)。低电位有利于消除实际样品中复杂基质的干扰。当施加的电位从 $+0.1$ V 下降到 -0.4 V 时, 发现 ΔI 从 $-1.29 \mu\text{A}$ ($+0.1$ V) 上升到 $-4.17 \mu\text{A}$ (-0.2 V), 然后趋于稳定 ($-0.3, -0.4$ V), 最终优化结果为 -0.2 V (图 4-9b)。

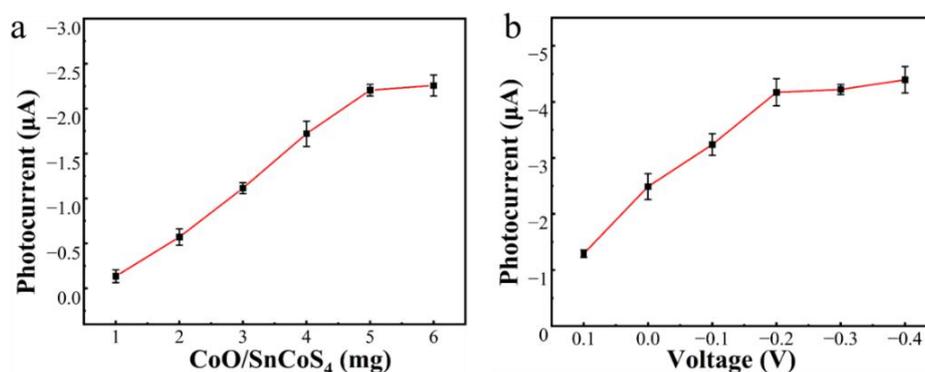


图 4-9 优化参数: (a) CoO/SCS 的质量, (b) 外加电势

在上述最佳条件下，建立了一种基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器用于检测 BPA。通过光电流-时间测试发现在 0.00228-4560 ng/mL 的范围内 BPA 浓度 (C_{BPA}) 与光电流变化 (ΔI) 之间呈现出令人满意的线性关系 (图 4-10a)，线性拟合方程为 $\Delta I = -0.33 \times \lg C_{BPA} - 5.30$ ($R^2 = 0.995$)。通过测试 21 组空白样品值进行计算得到该 PEC 传感器的 LOD 为 0.56 pg/mL，经对比发现 LOD 值是之前报道的 11-3257 倍 (表 4-1)。基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器具有更高的 BPA 检测灵敏度。进一步测试了对不同浓度 BPA (A→M: 0.00228、0.0057、0.0114、0.0228、0.057、0.114、0.57、2.28、11.4、45.6、228、1140、4560 ng/mL) 的光电流响应，记录了加入不同浓度 BPA 时的 ΔI 。根据图 4-10b，随着 BPA 浓度的增加， ΔI 的大小也在增加。

表 4-1 不同方法 BPA 检测结果的比较

Method	Matrix	LOD	Linear range	Ref.
EC biosensor	Teas and juices	2.28 pg/mL	2.28-2280 pg/mL	[147]
EC sensor	River water	456 pg/mL	1368-9.12×10 ⁵ ng/mL	[148]
EC sensor	Tap water, drinking water, and fresh liquid milk	5.7 ng/mL	2280-15960 ng/mL	[149]
Plasmonic biomimetic ELISA	Tap water, milk, and orange juice	6.2 pg/mL	10-1.024×10 ⁴ pg/mL	[150]
Pen sensor	Tap and river water	54.72 ng/mL	570-3420 ng/mL	[151]
PEC sensor	Lake water, soybean oil, and textile material	0.56 pg/mL	2.28-4.56 ×10 ⁶ pg/mL	This work

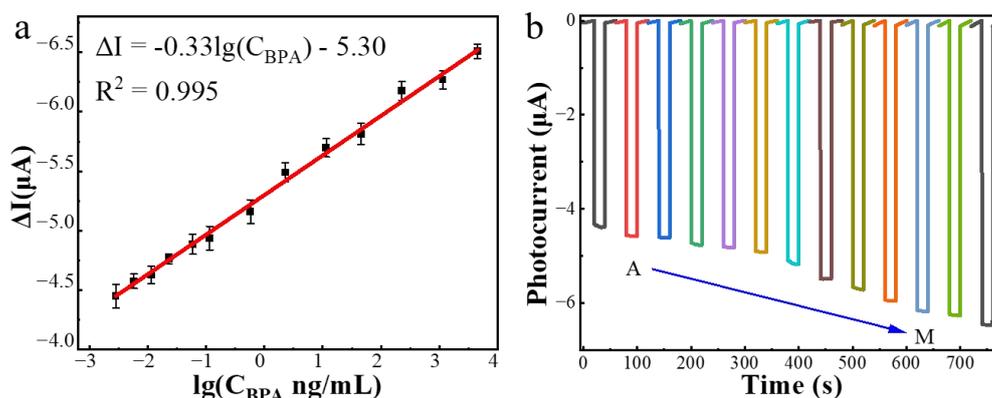


图 4-10 (a) 基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器在不同 BPA 浓度下的校准曲线，(b) 光电流响应

本章采用了加标实验来研究基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器的实用性。通过向空白样品中添加 BPA (0.0228 ng/mL) 来评估稳定性、可重复性、再现性和特异性。首先, 经过周期性的开灯/关灯实验进行稳定性的测试结果 (图 4-11a) 显示无论是否添加 BPA, 传感器都能保持稳定的 PEC 响应, 添加 BPA 后, 光电流增大。PEC 传感器的重复性测试结果令人满意, 如图 4-11b 所示, RSD 为 4.00%。PEC 传感器的再现性测试结果如图 4-11c 所示, 发现 RSD 为 4.10%。在真实环境中, Cu²⁺、Zn²⁺、Cl⁻、苯酚和间苯二酚等几种常见离子经常与 BPA 同时存在。因此, 在选择性方面, 通过添加 10 ng/mL 的典型干扰物来进行选择性测试。如图 4-11d 所示, 这些典型干扰物的存在对 BPA 检测结果的影响很小, 表明基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器的方法具有令人满意的选择性。

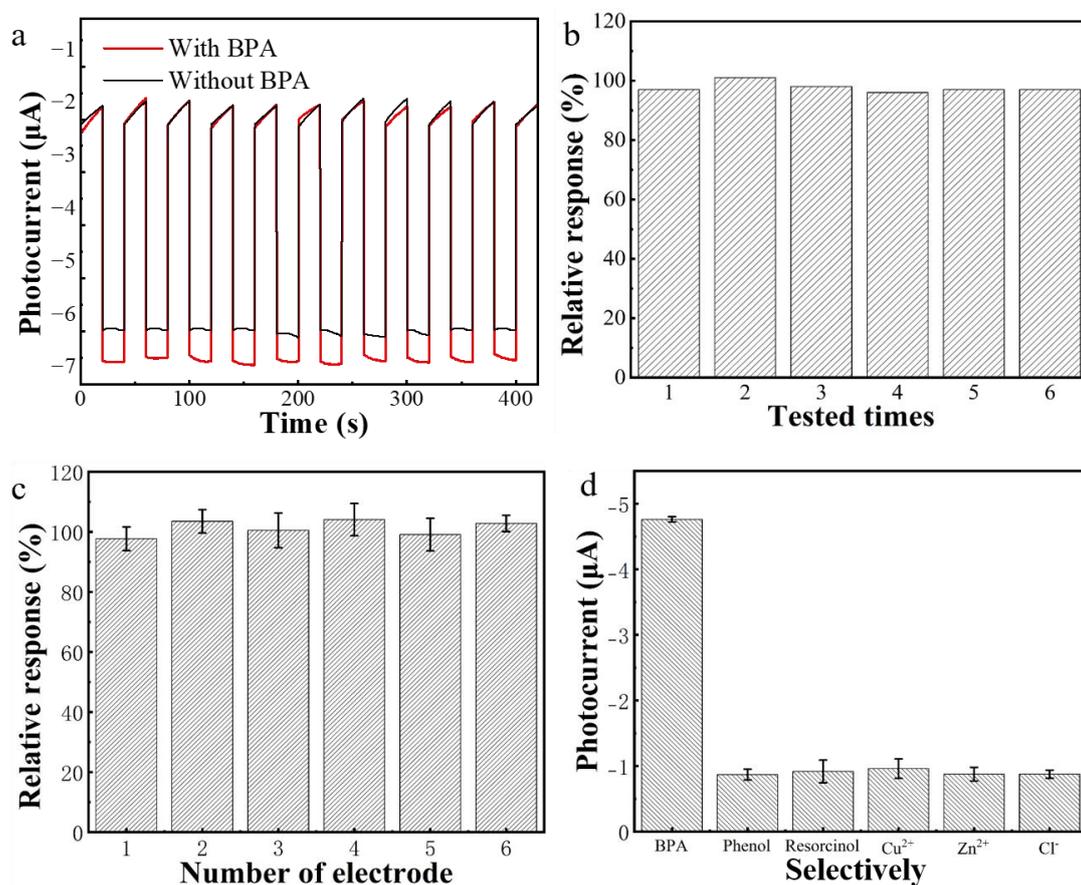


图 4-11 基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器的 (a) 稳定性、(b) 重复性、(c) 再现性、(d) 选择性

4.3.5 PEC 传感器的验证和应用

通过对比使用 PEC 传感器和 HPLC (国家标准方法) 两种方法检测得到的实际样品中的 BPA 浓度, 验证 PEC 传感器的准确性。在湖水、大豆油和纺织品的样品中分别

加入两种不同浓度的 BPA (0.2、60 ng/mL), PEC 传感器的回收率分别为 102.27%-115.00%、80.00%-103.70%和 85.00%-101.55%, RSD 为 1.75%-4.54% (表 4-2)。结果表明基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器在实际复杂样品中测定 BPA 的准确性令人满意, 可以适用于环境监测和食品安全中 BPA 检测。

表 4-2 PEC 传感器和 HPLC 在实际样品中检测 BPA 结果的验证比较

Samples	Initial (ng/mL)	Spiked (ng/mL)	PEC found (ng/mL)	Recovery (%)	RSD (%)	HPLC (ng/mL)
	ND ^a	0.2	0.23	115.00	2.91	0.25
Lake water	ND	60	61.36	102.27	3.92	63.41
	72	/	61.91	85.99	4.86	72.34
Soybean oil	ND	0.2	0.16	80.00	2.05	0.27
	ND	60	62.22	103.70	1.82	58.58
	48	/	46.89	97.69	2.80	48.50
Textile material	ND	0.2	0.17	85.00	1.75	0.26
	ND	60	60.93	101.55	4.54	59.81

ND^a: No detected

4.3.6 PEC 降解性能的研究

探究了基于 CoO/SCS 阴极材料在三电极体系中光电降解 BPA 的能力。首先, 比较了 CoO、SCS 和 CoO/SCS 的光电降解效率。在 100 mL K₂SO₄ 电解液中进行 150 分钟的光电催化反应, 如图 4-12a 所示, CoO/SCS (72.66%) 的降解效率高于 CoO (23.58%) 和 SCS (36.85%)。同时还计算了该过程的动力学, 如图 4-12d, CoO/SCS 的速率常数 k 为 0.009 min^{-1} , 分别是 CoO ($k = 0.002 \text{ min}^{-1}$) 和 SCS ($k = 0.003 \text{ min}^{-1}$) 的 4.50 倍和 3.00 倍, 其降解效率的大小关系与准一阶动力学曲线结果一致。动力学曲线计算公式: $-\ln(C/C_0) = kt$ (k : 降解速率常数, t : 时间)。异质结的形成可以减少电子-空穴对的重组, 产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}^2$, 从而加速 BPA 的降解。然后通过降解效率最优的 CoO/SCS 光阴极继续探究了在 PEC、EC 和 PC 过程中的 BPA 降解效率。如图 4-12b 和 4-12e 所示, 反应 150 分钟后, PEC 的 BPA 降解效率分别是 EC (20.94%) 和 PC (31.97%) 的 3.5 倍和 2.4 倍, PEC 的降解效率最好, 与准一阶动力学曲线结果一致。BPA 的初始浓度对降解效率也有显著影响, 因此探究了基于 CoO/SCS 光阴极在不同初始浓度下的 BPA 的光电降解效率 (图 4.12c 和图 4.12f)。BPA 的浓度设为 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L, 当 BPA 浓度从 5 mg/L 升高至 15 mg/L 时, 光电降解效率从 75.28%降

低为 53.43%。由于 CoO/SCS 表面的活性位点有限，随着 BPA 浓度的增加，许多目标分子无法快速降解。因此，选择初始浓度为 5 mg/L 的 BPA 进行后续实验。

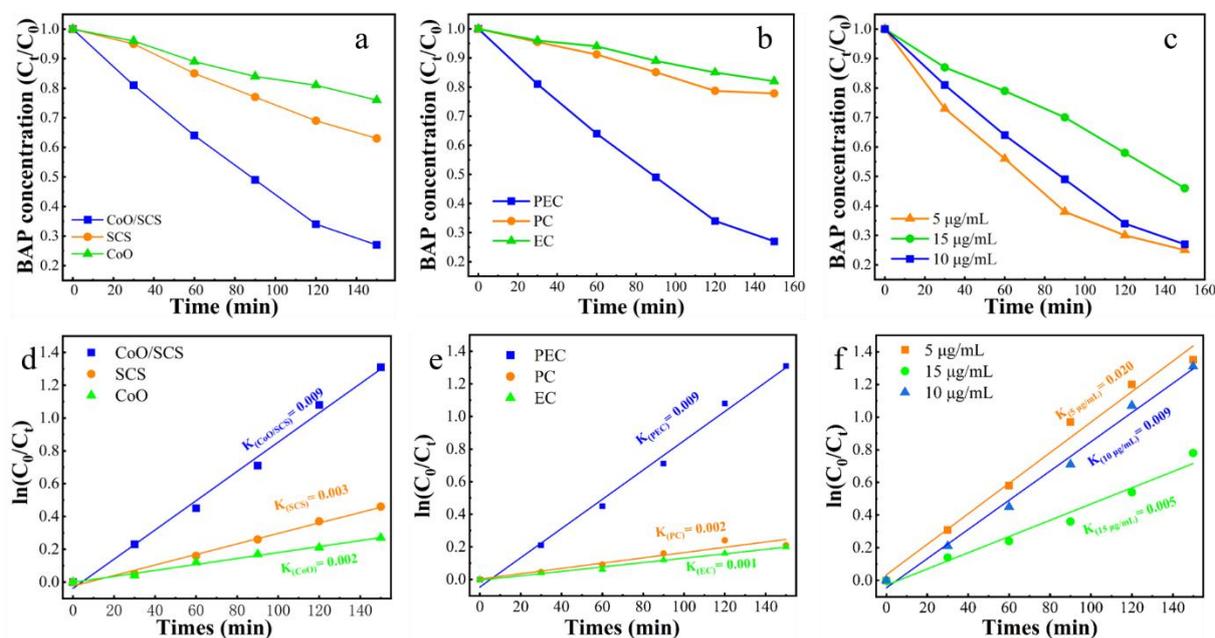


图 4-12 基于 CoO、SCS、CoO/SCS 光电极的 (a) 降解效率和 (d) 一阶动力学曲线，基于 PEC、PC、EC 过程的 (b) 降解效率和 (e) 一阶动力学曲线，初始浓度为 5 mg/L、10 mg/L、15 mg/L 的 (c) 降解效率和 (f) 一阶动力学曲线

通过 HPLC 谱图 (图 4-13a) 可以直观地看出，随着降解时间的增加，代表 BPA 浓度的峰面积减少，BPA 的浓度随着降解时间的增加而降低。本章使用了基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器对降解不同时间的 BPA 进行检测，其检测结果与 HPLC 测试结果进行比较，发现 PEC 检测结果与 HPLC 测试结果高度一致 (图 4-13b)，证明了光电催化检测 BPA 的可信度。同时随着时间增大 BPA 浓度降低进一步说明了 BPA 可被光电降解。最后通过一块 CoO/SCS 光阴极在 K_2SO_4 系统中进行六次重复的催化降解实验来证明稳定性。如图 4-13c 所示经过六次光电催化实验后，BPA 的降解效率从 75.28% 降至 73.67%，BPA 的去除效果良好，证明 CoO/SCS 光电催化具有较好的稳定性。

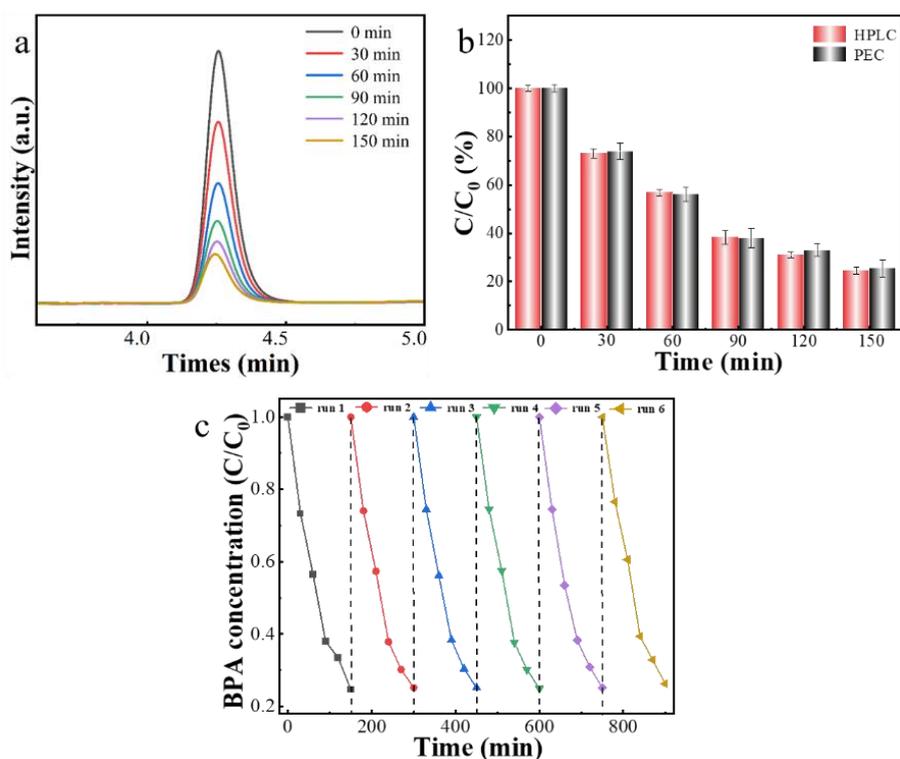


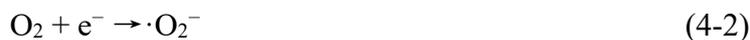
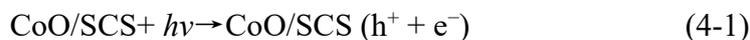
图 4-13 (a) HPLC 谱图, (b) PEC 和 HPLC 对比, (c) 稳定性

表 4-3 不同电极材料对 BPA 降解效率的比较

Electrodes	Pollutants	Reaction conditions	Dark condition	Degradation rates	Ref.
CQDs/WO ₃ /TiO ₂ -NRs	BPA (10 mg/L)	Na ₂ SO ₄ (0.1 mol/L)	120 min	75.6%	[152]
Cu doped WO ₃	BPA (60 mg/L)	Na ₂ SO ₄ (0.5 mol/L)	480 min	75.0%	[153]
Fe/TNAs	BPA (10 mg/L)	Na ₂ SO ₄ (0.1 mol/L)	240 min	72.3%	[154]
RGO-CeO ₂ -TNA	BPA (10 mg/L)	Na ₂ SO ₄ (0.05 mol/L)	120 min	40.0%	[125]
TiO ₂ -g-C ₃ N ₄	BPA (10 mg/L)	Na ₂ SO ₄ (0.1 mol/L)	240 min	99.7%	[155]
CoO/SCS	BPA (5 mg/L)	K ₂ SO ₄ (0.1 mol/L)	150 min	75.3%	This work

4.3.7 可能降解途径的探究

上述实验以及测试结果和以前的研究表明降解 BPA 的可能机制如下:





在光照下，CoO/SCS 复合材料被激发产生电子空穴对 (h^+/e^-)， h^+ 具有强氧化性， e^- 具有强还原性。由于 CoO/SCS 形成了 Z 型异质结，电子从 CoO 的 CB 转移到 SCS 的 VB。同时，施加的外部电压加速了 h^+ 和 e^- 的分离。由于 SCS 的 E_{CB} 大于 $\text{O}_2/\cdot\text{O}_2^-$ 的电位 (-0.33 eV)，因此异质结构的 CB 中的电子与 O_2 反应产生大量的 $\cdot\text{O}_2^-$ ，BPA 会被 $\cdot\text{O}_2^-$ 直接氧化^[156]。CoO 的 VB 小于 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 的电位 (2.27 eV)，这表明 $\cdot\text{OH}$ 主要来自 e^- 诱导的多步还原，而不是 h^+ 氧化^[157]。上述分析与 ESR 测试结果一致。BPA 分子将受到 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 h^+ 的攻击，从而实现光电催化降解。可能的降解途径见图 4-14a。利用 LC-MS 分析了 BPA ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$, $m/z=227$) 以及降解中间产物的化学结构信息^[158]。确定了反应中间产物 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ ($m/z=115$)、 C_9H_{10} ($m/z=117$)、 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ ($m/z=133$)、 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ ($m/z=135$)、 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$ ($m/z=265$) 和 $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_6$ ($m/z=283$))，具体结构见表 4-4。上述可能的降解途径证实了所提出的 CoO/SCS Z 型异质结具有良好的降解效率。

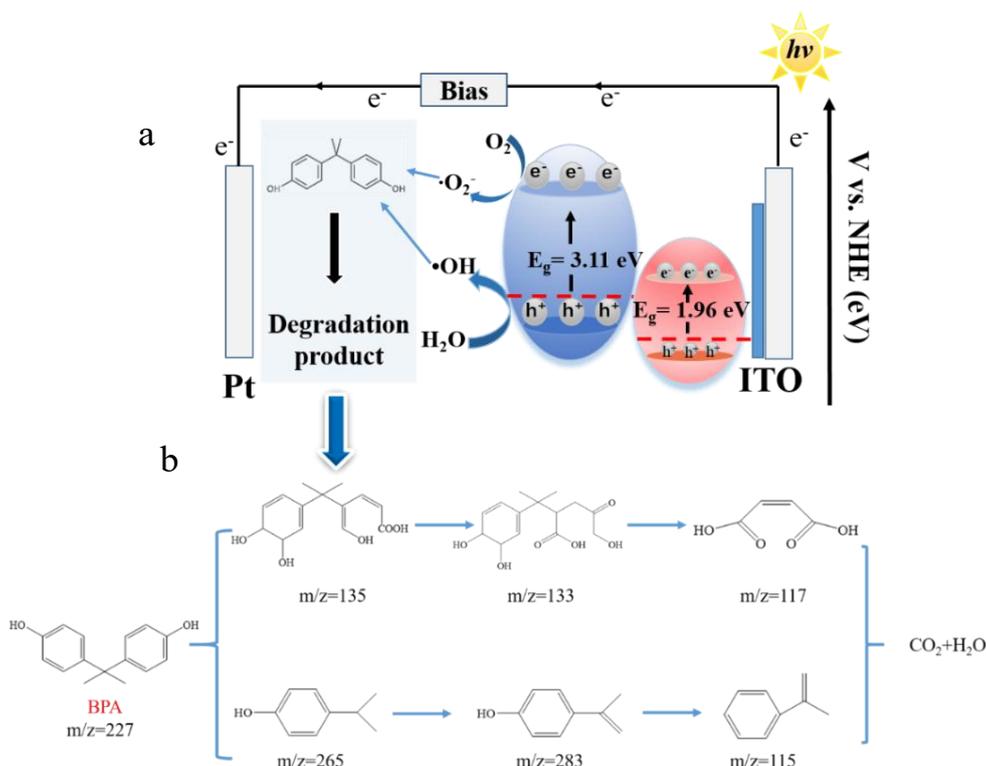
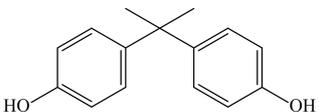
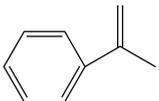
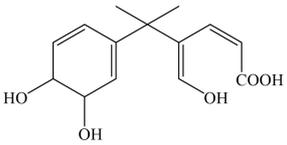
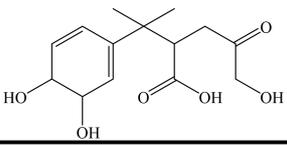


图 4-14 (a) 光电降解机理, (b) 光电降解 BPA 的可能途径

表 4.4 可能的降解中间产物

Molecular weight (m/z)	Proposed structural formula	Molecular formula
227		C ₁₅ H ₁₆ O ₂
115		C ₄ H ₄ O ₄
117		C ₉ H ₁₀
133		C ₉ H ₁₂ O
135		C ₉ H ₁₀ O
265		C ₁₄ H ₁₈ O ₅
283		C ₁₄ H ₂₁ O ₆

4.4 结论

本章成功制备了一种经 DFT 验证的具有 Z 型异质结的新型 CoO/SCS 材料，并用于 BPA 光电检测和降解。以 CoO/SCS 为光电阴极，该 PEC 传感器实现了在复杂环境和食物样品中（湖水、大豆油和纺织品）检测 BPA。在最优条件下，基于 CoO/SCS 的 PEC 传感器对 BPA 的检测具有宽线性（0.00228-4560 ng/mL）和高灵敏度（LOD: 0.56 pg/mL），同时重复性（RSD 为 4.00%）、再现性（RSD 为 4.10%）和选择性均令人满意。此外，CoO/SCS 光阴极在 150 分钟内对初始浓度为 5 mg/mL 的 BPA 的降解效率为 75.28%。由 ESR 得出·O²⁻和·OH 为主要活性物质，和 h⁺、e⁻一起完成降解过程。综上所述，CoO/SCS 在 PEC 传感和降解 BPA 方面具有令人信服的双重功能，为控制环境和食品的微塑料提供了一条可行的途径。

结论与展望

1. 结论

本论文研究合成了具有 Z 型异质结构的两种光电活性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 、 $\text{CoO}/\text{SnCoS}_4$ ，并分别对材料进行一系列物理表征和电/光电化学测试，研究了其化学元素组成、微观形貌和光电性能。基于合成的光电活性材料构建了 PEC 传感器，对环境 and 食品中的小分子污染物进行高灵敏同步检测、进行高灵敏检测和高效降解研究。

具体研究结论如下：

(1) 设计合成了光电活性材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ ，利用抗原抗体特异性识别作用制备了 PEC 免疫传感器，结合高通量 Plamsens4 电化学工作站构建光电化学免疫检测技术，对 DBP 和 BaP 进行同时检测。设计的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 具有 Z 型异质结构，阻碍了电子空穴对的重组、加速了光生载流子迁移、增强了光电流信号、提高了检测灵敏度。最终得到令人满意的检测范围、检出限、选择性、稳定性和重现性。DBP 和 BaP 的线性范围分别为 0.001-500 ng/mL 和 0.0005-50 ng/mL，检测限分别为 0.126 pg/mL 和 0.132 pg/mL，重现性 RSD 分别为 2.24%和 4.10%，回收率分别为 83.50%-118.50%和 80.00%-119.63%。采用大豆油、湖水、白酒作为复杂基质，PEC 检测结果与 GC-MS (DBP) 和 HPLC (BaP) 结果的一致性良好，可进一步应用到检测食品和环境中的其他有害小分子。

(2) 设计合成了光电活性材料 $\text{CoO}/\text{SnCoS}_4$ ，构建非标记的 PEC 传感器进行 BPA 的高灵敏检测，同时 PEC 过程产生具有高氧化活性的超氧自由基和羟基自由基，对 BPA 进行光电降解避免二次污染。在优化条件下，得到 BPA 的线性范围为 0.00228-4560 ng/mL、检出限为 0.56 pg/mL、重复性 RSD 为 4.00%、再现性 RSD 为 4.10%。基于 $\text{CoO}/\text{SnCoS}_4$ 的光阴极通过光电催化在 150 分钟内有效降解 75.28%的 BPA。由 ESR 得出 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 为主要活性物质，和 h^+ 、 e^- 一起完成降解过程。因此， CoO/SCS 在 PEC 传感和降解 BPA 方面具有双重功能，为检测及降解环境和食品的微塑料提供了一条潜在的途径。

2. 展望

目前，PEC 技术由于多功能性、可调控性、高效能等优点在环境治理、食品安全和能源转换等领域已有研究。光电活性材料是 PEC 技术的关键，极大影响 PEC 传感和降解性能，因此本文围绕光电活性材料进行研究。对于 PEC 检测和降解技术还可以围绕以下几个方面进行研究

(1) 基于真实环境复杂基质样品检测。基于环境和食品实际样品基质复杂，对于检测的准确性、灵敏性均有影响。现 PEC 研究大部分均基于实验室，可以模拟真实户外环境进行 PEC 技术的性能评估测试。使该技术在真实环境中的复杂基质下也能拥有高灵敏检测。

(2) 基于不同对象检测/降解机理的探究。在实际环境中的共存污染物复杂多样，本文中采用了基于抗原抗体免疫识别和分析物自身氧化还原的方法来进行检测，需要引入新的识别模式来完成特定一种或多种污染物的单独/同时检测或降解，并进一步探索识别和降解机理。

(3) 基于材料稳定性的研究。关于如何提高光电活性材料修饰的电极的稳定性，需要系统的理论研究。针对不同材料，需要提出多种不同改性方法来增强稳定性。

参考文献

- [1] Shu J., Tang D. Recent advances in photoelectrochemical sensing: From engineered photoactive materials to sensing devices and detection modes [J]. *Analytic Chemistry*, 2020, 92: 363-377.
- [2] Zhou Y., Yin H., Zhao W., et al. Electrochemical, electrochemiluminescent and photoelectrochemical bioanalysis of epigenetic modifiers: A comprehensive review [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 424: 213519.
- [3] Kaur M., Kumar P., Ghotra H. S. A review on advances in photoelectrochemical (PEC-type) photodetectors: A trending thrust research area [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2024, 49: 1095-1112.
- [4] Xu Y. T., Zhang T. Y., Li Z., et al. Photoelectrochemical Cytosensors [J]. *Electroanalysis*, 2021, 34(6): 947-955.
- [5] Li L., Chen J., Xiao C., et al. Recent advances in photoelectrochemical sensors for detection of ions in water [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(6): 107904.
- [6] Wu D., Tang D. Recent advances on portable photoelectrochemical biosensors for diagnostics [J]. *Electroanalysis*, 2023, 35(12): e202300265.
- [7] Hao N., Hua R., Zhang K., et al. A sunlight powered portable photoelectrochemical biosensor based on a potentiometric resolve ratiometric principle [J]. *Analytical Chemistry* 2018, 90(22): 13207-13211.
- [8] Martoni L. V. L., Gomes N. O., Prado T. M., et al. Carbon spherical shells in a flexible photoelectrochemical sensor to determine hydroquinone in tap water [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107556.
- [9] Yan Sheng Tan A., Awan H. T. A., Cheng F., et al. Recent advances in the use of MXenes for photoelectrochemical sensors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148774.
- [10] Yang L., Zhang S., Liu X., et al. Detection signal amplification strategies at nanomaterial-based photoelectrochemical biosensors [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(35): 7880-7893.
- [11] Tan R., Sivanantham A., Jansi Rani B., et al. Recent advances in surface regulation and engineering strategies of photoelectrodes toward enhanced photoelectrochemical water splitting [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 494: 215362.

- [12] Wang G., Xu J., Chen H. Progress in the studies of photoelectrochemical sensors [J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, 52(11): 1789-800.
- [13] Peng M., Guan G., Deng H., et al. PCN-224/rGO nanocomposite based photoelectrochemical sensor with intrinsic recognition ability for efficient p-arsanilic acid detection [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(1): 207-215.
- [14] Dong X., Liu D., Meng X., et al. Research progress on photoelectrochemical sensors for contamination analysis in agricultural fields [J]. *Analytical Sciences*, 2022, 38(3): 459-481.
- [15] Cheng D., Wu H., Feng C., et al. Bifunctional photoelectrochemical sensor based on Bi/Bi₂S₃/BiVO₄ for detecting hexavalent chromium and hydrogen peroxide [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 353: 131108.
- [16] Tu W., Wang Z., Dai Z. Selective photoelectrochemical architectures for biosensing: Design, mechanism and responsibility [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 105: 470-483.
- [17] Grinberg V. A., Emets V. V., Tsodikov M. V., et al. Photoelectrocatalytic degradation of organic compounds on nanoscale semiconductor materials [J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2021, 57(4): 699-712.
- [18] Ding L., Liu Y., Lai J., et al. Turning on high-sensitive organic electrochemical transistor-based photoelectrochemical-type sensor over modulation of Fe-MOF by PEDOT [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(28): 2202735.
- [19] Chen K., Xue J., Zhou Q., et al. Coupling metal-organic framework nanosphere and nanobody for boosted photoelectrochemical immunoassay of Human Epididymis Protein 4 [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1107: 145-154.
- [20] Zhang G., Zhuang Y., Shan D., et al. Zirconium-based porphyrinic metal-organic framework (PCN-222): Enhanced photoelectrochemical response and its application for label-free phosphoprotein detection [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(22): 11207-11212.
- [21] Feng Y. Y., Rijnaarts H. H. M., Yntema D., et al. Applications of anodized TiO₂ nanotube arrays on the removal of aqueous contaminants of emerging concern: A review [J]. *Water Research*, 2020, 186: 116327.
- [22] Ma B., Xin S., Ma X., et al. Preparation of ternary reduced graphene oxide/BiOBr/TiO₂ nanotube

- arrays for photoelectrocatalytic degradation of p-chloronitrobenzene under visible light irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 551: 149480.
- [23] Kaur P., Park Y., Sillanpaa M., et al. Synthesis of a novel SnO₂/graphene-like carbon/TiO₂ electrodes for the degradation of recalcitrant emergent pharmaceutical pollutants in a photoelectrocatalytic system [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 313: 127915.
- [24] Kim J. H., Yoon J. W., Kim T. H., et al. Heterostructure between WO₃ and metal organic framework-derived BiVO₄ nanoleaves for enhanced photoelectrochemical performances [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131496.
- [25] Fernández-Domene R. M., Roselló-Márquez G., Sánchez-Tovar R., et al. Synthesis of WO₃ nanorods through anodization in the presence of citric acid: Formation mechanism, properties and photoelectrocatalytic performance [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 422: 127489.
- [26] Hao Z., Ruan M., Guo Z., et al. The synergistic role of the photosensitivity effect and extended space charge region in an inorganic-organic WO₃/PANI photoanode for efficient PEC water splitting [J]. *Sustain Energy Fuels*, 2021, 5(11): 2893-906.
- [27] Jin Y., Chen Z., Yang L., et al. Implanted-Electron-hydrogen boosted breaking of W-O bonds to generate crater/oxygen vacancy filled WO₃ nanoflakes for efficient oxidation of emerging pollutant [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 890: 161831.
- [28] Fei W., Li H., Li N., et al. Facile fabrication of ZnO/MoS₂ p-n junctions on Ni foam for efficient degradation of organic pollutants through photoelectrocatalytic process [J]. *Solar Energy*, 2020, 199: 164-172.
- [29] Ho-Kimura S., Luo W. Reinforcement of a BiVO₄ anode with an Fe₂O₃ underlayer for photoelectrochemical water splitting [J]. *Sustain Energy Fuels*, 2021, 5(12): 3102-3114.
- [30] Nagappagari L. R., Lee J., Lee H., et al. Energy and environmental applications of Sn⁴⁺/Ti⁴⁺ doped alpha-Fe₂O₃@Cu₂O/CuO photoanode under optimized photoelectrochemical conditions [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 271: 116318.
- [31] Wang H., Hu Y., Song G., et al. Intrinsic and extrinsic doping to construct hematite nanorod p-n homojunctions for highly efficient PEC water splitting [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 135016.

- [32] Dong C., Zheng Z., Badsha M. A. H., et al. Visible-light-driven peroxymonosulfate activation in photo-electrocatalytic system using hollow-structured Pt@CeO₂@MoS₂ photoanode for the degradation of pharmaceuticals and personal care products [J]. *Environment International*, 2021, 154: 106572.
- [33] Ho T. A., Bae C., Joe J., et al. Heterojunction photoanode of Atomic-Layer-Deposited MoS₂ on single-crystalline CdS nanorod arrays [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(41): 37586-37594.
- [34] Yan C., Zhong M., Han J., et al. Efficient degradation of trimethylamine in gas phase by petal-shaped Co-MoS₂ catalyst in the photo-electrochemical system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 127034.
- [35] Gao N., Yang H., Dong D., et al. Bi₂S₃ quantum dots in situ grown on MoS₂ nanoflowers: An efficient electron-rich interface for photoelectrochemical N₂ reduction [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 611: 294-305.
- [36] Wang J., Sun S., Zhou R., et al. A review: Synthesis, modification and photocatalytic applications of ZnIn₂S₄ [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 78: 1-19.
- [37] Han M., Lyu L., Huang Y., et al. In situ generation and efficient activation of H₂O₂ for pollutant degradation over CoMoS₂ nanosphere-embedded rGO nanosheets and its interfacial reaction mechanism [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 543: 214-224.
- [38] Yuan Y., Guo R., Hong L., et al. A review of metal oxide-based Z-scheme heterojunction photocatalysts: Actualities and developments [J]. *Materials Today Energy*, 2021, 21: 100829.
- [39] Yu X., Marks T. J., Facchetti A. Metal oxides for optoelectronic applications [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(4): 383-396.
- [40] Fareza A. R., Nugroho F. A. A., Abdi F. F., et al. Nanoscale metal oxides-2D materials heterostructures for photoelectrochemical water splitting-a review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(16): 8656-8686.
- [41] El ouardi M., Idrissi A. E., Ahsaine H. A., et al. Current advances on nanostructured oxide photoelectrocatalysts for water splitting: A comprehensive review [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 45: 103850.
- [42] Sun J., Cai H., Ma Z., et al. Ultra-sensitive photoelectrochemical sensor for copper ion detection based

- on ITO/BiVO₄ photoelectrode [J]. *Talanta*, 2024, 267: 125228.
- [43] Jamal F., Rafique A., Moeen S., et al. Review of metal sulfide nanostructures and their applications [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(9): 7077-7106.
- [44] Liu Y., Ai S., Yuan R., et al. Defective Se-doped In₂S₃ nanomaterial-based photoelectrochemical biosensor for the ultrasensitive detection of chloramphenicol [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 373:132705.
- [45] Xu X. T., Pan L., Zhang X., et al. Rational design and construction of cocatalysts for semiconductor-based photoelectrochemical oxygen evolution: A comprehensive review [J]. *Advanced Science*, 2018, 6(2): 1801505.
- [46] Li Z., Dong W., Du X., et al. A novel photoelectrochemical sensor based on g-C₃N₄@CdS QDs for sensitive detection of Hg²⁺ [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 152: 104259.
- [47] Ye K. H., Li H., Huang D., et al. Enhancing photoelectrochemical water splitting by combining work function tuning and heterojunction engineering [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 3687.
- [48] Arotiba O. A., Orimolade B. O., Koiki B. A. Visible light-driven photoelectrocatalytic semiconductor heterojunction anodes for water treatment applications [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 22: 25-34.
- [49] Hou H., Zhang X. Rational design of 1D/2D heterostructured photocatalyst for energy and environmental applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125030.
- [50] Li J., Yuan H., Zhang W., et al. Advances in Z-scheme semiconductor photocatalysts for the photoelectrochemical applications: A review [J]. *Carbon Energy*, 2022, 4(3): 294-331.
- [51] Zhang J., Zhang R., Cao J., et al. DFT-proved Z-type ZnO/SnIn₄S₈ heterojunction for detecting hexavalent chromium [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 922:166266.
- [52] Zou X., Sun Z., Hu Y. H. g-C₃N₄-based photoelectrodes for photoelectrochemical water splitting: A review [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(41): 21474-21502.
- [53] Jiang W., Zong X., An L., et al. Consciously Constructing Heterojunction or Direct Z-Scheme Photocatalysts by Regulating Electron Flow Direction [J]. *ACS Catalysis*, 2018, 8(3): 2209-2217.
- [54] Brillas E., Peralta-Hernández J. M. Removal of paracetamol (acetaminophen) by photocatalysis and photoelectrocatalysis. A critical review [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309:

122982.

- [55] Zawadzki P. Visible light-driven advanced oxidation processes to remove emerging contaminants from water and wastewater: A review [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2022, 233(9): 374.
- [56] Wang H., Wang H., Ma H., et al. A photoelectrochemical sensor for glutathione detection without additional electron donor using CNTs/Bi₄VO₈Br/CdS nanocomposites [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 195: 109487.
- [57] Zeng J., Xu R., El-Kady A. A., et al. Nanomaterials enabled photoelectrocatalysis for removing pollutants in the environment and food [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 166: 117187.
- [58] Marinho B. A., Suhadolnik L., Likozar B., et al. Photocatalytic, electrocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of pharmaceuticals in aqueous media: Analytical methods, mechanisms, simulations, catalysts and reactors [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 343: 131061.
- [59] Amaterz E., Tara A., Bouddouch A., et al. Photo-electrochemical degradation of wastewaters containing organics catalysed by phosphate-based materials: A review [J]. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2020, 19: 843-872.
- [60] Toe C. Y., Zhou S., Gunawan M., et al. Recent advances and the design criteria of metal sulfide photocathodes and photoanodes for photoelectrocatalysis [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(36): 20277-20319.
- [61] Zhang L., Zhang X., Wei C., et al. Interface engineering of Z-scheme α -Fe₂O₃/g-C₃N₄ photoanode: Simultaneous enhancement of charge separation and hole transportation for photoelectrocatalytic organic pollutant degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134873.
- [62] Yu M., Tang Y., Liao Y., et al. Defect-designed Mo-doped BiVO₄ photoanode for efficient photoelectrochemical degradation of phenol [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 165: 225-234.
- [63] Joy J., Mathew J., George S. C. Nanomaterials for photoelectrochemical water splitting-review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(10): 4804-4817.
- [64] Hou Y., Yuan G., Wang S., et al. Nitrofurazone degradation in the self-biased bio-photoelectrochemical system: g-C₃N₄/CdS photocathode characterization, degradation performance, mechanism and pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121438.

- [65] Sun J., Hou Y., Yu Z., et al. Visible-light-driven Z-scheme $Zn_3In_2S_6/AgBr$ photocatalyst for boosting simultaneous Cr (VI) reduction and metronidazole oxidation: Kinetics, degradation pathways and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126543.
- [66] Li C., Jin F., Snyder S. A. Recent advancements and future trends in analysis of nonylphenol ethoxylates and their degradation product nonylphenol in food and environment [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 107: 78-90.
- [67] Zhou Q., Tang D. Recent advances in photoelectrochemical biosensors for analysis of mycotoxins in food [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 124: 115814.
- [68] Ge L., Liu Q., Hao N., et al. Recent developments of photoelectrochemical biosensors for food analysis [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(46): 7283-7300.
- [69] Wu W., Tan Z., Chen X., et al. Carnation-like morphology of $BiVO_4$ enables sensitive photoelectrochemical determination of Cr(VI) in the food and environment [J]. *Biosensors*, 2022, 12(2): 130.
- [70] Chen X., Wu W., Zeng J., et al. A smartphone-powered photoelectrochemical POCT via Z-scheme Cu_2O/Cu_3SnS_4 for dibutyl phthalate in the environmental and food [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132281.
- [71] Mao L., Liu H., Yao L., et al. Construction of a dual-functional $CuO/BiOCl$ heterojunction for high-efficiently photoelectrochemical biosensing and photoelectrocatalytic degradation of aflatoxin B1 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132297.
- [72] Liu Y., Shi H. H., Chen L. P., et al. An overview of microplastics in oysters: Analysis, hazards, and depuration [J]. *Food Chemistry*, 2023, 422: 136153.
- [73] Sungyup J., Heon C. S., Hyu K. K., et al. Progress in quantitative analysis of microplastics in the environment: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130154.
- [74] Lim X. Z., Microplastics are everywhere-but are they harmful? [J]. *Nature*, 2021, 593: 22-25.
- [75] Weike S., Hongli J., Xiao J., et al. Benzo[a]pyrene-loaded aged polystyrene microplastics promote colonic barrier injury via oxidative stress-mediated notch signalling [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2023, 457: 131820.
- [76] Chen J., Song Y., Liu Y., et al. DBP and BaP co-exposure induces kidney injury via promoting

- pyroptosis of renal tubular epithelial cells in rats [J]. *Chemosphere*, 2023, 314: 137714.
- [77] Yu L. Y., Shen Y. Z., Gao P. W., et al. A novel molecularly imprinted photoelectrochemical aptasensor based on dual recognition mechanism for ultratrace detection of plasticizer dibutyl phthalate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144925.
- [78] Zhao Y., Wu W., Tang X., et al. A universal CRISPR/Cas12a-powered intelligent point-of-care testing platform for multiple small molecules in the healthcare, environment, and food [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2023, 225: 115102.
- [79] D. S. M., I. E. A., S. M. J., et al. Assessment of cancer risk of microplastics enriched with polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 398: 122994.
- [80] Le B. F., Christelle C., Bettie C., et al. Organic contaminants sorbed to microplastics affect marine medaka fish early life stages development [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2020, 154: 111059.
- [81] Chen W. Y., Liu Y., Chen J., et al. Long-term co-exposure DBP and BaP causes imbalance in liver macrophages polarization via activation of Notch signaling regulated by miR-34a-5p in rats [J]. *Chemico-Biological Interactions*, 2022, 359: 109919.
- [82] M. Y., Y. S., J. C., et al. Combined exposure to benzo(a)pyrene and dibutyl phthalate aggravates pro-inflammatory macrophage polarization in spleen via pyroptosis involving cathepsin B [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 881: 163460.
- [83] Zhu F., Zhang H., Qiu M., et al. Dual-label time-resolved fluoroimmunoassay as an advantageous approach for investigation of diethyl phthalate & dibutyl phthalate in surface water [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 695: 133793.
- [84] You M. D., Song Y. W., Chen J., et al. Amphiphilic core-shell magnetic adsorbents for efficient removal and detection of phthalate esters [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 423: 129817.
- [85] Bi X. Y., Li L. B., Luo L. J., et al. A ratiometric fluorescence aptasensor based on photoinduced electron transfer from CdTe QDs to WS₂ NTs for the sensitive detection of zearalenone in cereal crops [J]. *Food Chemistry*, 2022, 385: 132657.
- [86] Kumar R., Adhikari S., Driver E., et al. Application of wastewater-based epidemiology for estimating population-wide human exposure to phthalate esters, bisphenols, and terephthalic acid [J]. *Science of the Total Environment* 2022, 847: 157616.

- [87] Sun Y., Li Y. S., Meng X. Y., et al. Fluorescence-linked immunosorbent assay for detection of phenanthrene and its homolog [J]. *Analytical Biochemistry*, 2018, 547: 45-51.
- [88] Lim H. J., Kim A. R., Yoon M. Y., et al. Development of quantum dot aptasensor and its portable analyzer for the detection of di-2-ethylhexyl phthalate [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2018, 121: 1-9.
- [89] Qileng A., Wei J., Lu N., et al. Broad-specificity photoelectrochemical immunoassay for the simultaneous detection of ochratoxin A, ochratoxin B and ochratoxin C [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2018, 106: 219-226.
- [90] Chen J. G., Song N., Zhang N., et al. Smartphone-controlled portable photoelectrochemical immunosensor for point-of-care testing of carcinoembryonic antigen [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145276.
- [91] Monteiro T. O., Tanaka A. A., Damos F. S., et al. Photoelectrochemical determination of tert-butylhydroquinone in edible oil samples employing CdSe/ZnS quantum dots and LiTCNE [J]. *Food Chemistry*, 2017, 227: 16-21.
- [92] Wang Y. X., Rong Y. M., Ma T. L., et al. Photoelectrochemical sensors based on paper and their emerging applications in point-of-care testing [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2023, 236: 115400.
- [93] Zhang B., Chen M. Y., Cao J. S., et al. An integrated electrochemical POCT platform for ultrasensitive circRNA detection towards hepatocellular carcinoma diagnosis [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2021, 192: 113500.
- [94] Chen X., Wu W., Zhang Q., et al. Z-scheme Bi₂O₃/CuBi₂O₄ heterojunction enabled sensitive photoelectrochemical detection of aflatoxin B1 for health care, the environment, and food [J]. *Biosensors and Bioelectronics* 2022, 214: 114523.
- [95] Li Y. Y., Liu L., Liu X. J., et al. A dual-mode PCT electrochemical immunosensor with CuCo₂S₄ bimetallic sulfides as enhancer [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 163: 112280.
- [96] Chauhan M., Reddy K. P., Gopinath C. S., et al. Copper cobalt sulfide nanosheets realizing a promising electrocatalytic oxygen evolution reaction [J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7: 5871-5879.
- [97] Zhu H., Zhang C., Xie K., et al. Photocatalytic degradation of organic pollutants over MoS₂/Ag-ZnFe₂O₄ Z-scheme heterojunction: Revealing the synergistic effects of exposed crystal facets, defect

- engineering, and Z-scheme mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 453: 139775.
- [98] Chauhan M., Soni K., Karthik P. E., et al. Promising visible-light driven hydrogen production from water on a highly efficient CuCo_2S_4 nanosheet photocatalyst [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 6985-6994.
- [99] Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set [J]. *Computational Materials Science*, 1996, 6: 15-50.
- [100] Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77: 3865-3868.
- [101] Blochl P. E. Projector augmented-wave method [J]. *PhysICAL Review B*, 1994, 50: 17953-79.
- [102] Monkhorst H. J., Pack J. D. Special points for brillouin-zone integrations [J]. *PhysICAL Review B*, 1976, 13: 5188-5192.
- [103] Cheng D., Wu H., Feng C., et al. Bifunctional photoelectrochemical sensor based on $\text{Bi}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiVO}_4$ for detecting hexavalent chromium and hydrogen peroxide [J]. *Sensors and Actuators: B Chemical*, 2022, 353: 131108.
- [104] Sethulakshmi N., Mohan A., Sharma S. Nanocoral CuCoNiS_4 : Enhancement in the electrochemical capacitance by Ni incorporation in CuCo_2S_4 [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: 104912.
- [105] Seshadri R. A., Jongsung K. An efficient g- C_3N_4 -decorated CdS-nanoparticle-doped Fe_3O_4 hybrid catalyst for an enhanced H_2 evolution through photoelectrochemical water splitting [J]. *Applied Surface Science* 2020, 513: 145836.
- [106] Zhang K., Zeng H. Y., Li H. B., et al. Controllable preparation of CuCo_2S_4 nanotube arrays for high-performance hybrid supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 404: 139681.
- [107] Li L. J., Xu J., Ma J. P., et al. A bimetallic sulfide CuCo_2S_4 with good synergistic effect was constructed to drive high performance photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552: 17-26.
- [108] Shan J. Y., Wu X. L., Li C. F., et al. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{rGO}$ magnetic nanocomposite mechanism: Modeling and optimization [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30: 8098-8109.
- [109] Zhu L. D., Zhou Y. X., Fei L. Y., et al. Z-scheme $\text{CuO}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{GO}$ heterojunction photocatalyst:

- Enhanced photocatalytic performance for elimination of tetracycline [J]. *Chemosphere*, 2022, 309: 136721.
- [110] Baptyayev B., Mustazheb D., Abilova Z., et al. Nanostructured flower-shaped CuCo_2S_4 as a Pt-free counter-electrode for dye-sensitized solar cells [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(81): 12190-12193.
- [111] Yang Z. f., Xia X. N., Shao L. H., et al. Efficient photocatalytic degradation of tetracycline under visible light by Z-scheme Ag_3PO_4 /mixed-valence MIL-88A(Fe) heterojunctions: Mechanism insight, degradation pathways and DFT calculation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128454.
- [112] Cai T., Zeng W. G., Liu Y. T., et al. A promising inorganic-organic Z-scheme photocatalyst Ag_3PO_4 /PDI supermolecule with enhanced photoactivity and photostability for environmental remediation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental* 2020, 263: 118327.
- [113] Hui S. C., Ju W. X., Hao F. Z., et al. Novel Z-scheme $\text{W}_{18}\text{O}_{49}/\text{CeO}_2$ heterojunction for improved photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 579: 297-306.
- [114] Zhang J., Yang D., Shi J., et al. Improving oxygen evolution activity by constructing a perylene imide based Z-scheme heterojunction [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(27): 14513-14528.
- [115] Chi H., Li Y., Liu G. Q. A molecularly imprinted electrochemical sensor based on a MoS_2 /peanut shell carbon complex coated with AuNPs and nitrogen-doped carbon dots for selective and rapid detection of benzo[a]pyrene [J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2022, 57: 5376-5387.
- [116] Yuan D., Zhang L. X., Ma F., et al. Simultaneous determination of aflatoxins and benzo[a]pyrene in vegetable oils using humic acid-bonded silica SPE HPLC-PHRED-FLD [J]. *Toxins* 2022, 14: 352.
- [117] Sun Y., Zhou Q. X., Sheng X. Y., et al. Highly selective fluorescence sensor sensing benzo[a]pyrene in water utilizing carbon dots derived from 4-carboxyphenylboronic acid [J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 131127.
- [118] Zhu N. F., Li X. S., Liu Y., et al. Dual amplified ratiometric fluorescence ELISA based on G-quadruplex/hemin DNAzyme using tetrahedral DNA nanostructure as scaffold for ultrasensitive detection of dibutyl phthalate in aquatic system [J]. *Science of the Total Environment* 7, 2021, 784: 147212.

- [119] Li J. W., Jin H. L., Wei M., et al. Dual mode competitive electrochemical immunoassay for dibutyl phthalate detection based on PEI functionalized nitrogen doped graphene-CoSe₂/gold nanowires and thionine-Au@Pt core-shell [J]. *Sensors and Actuators: B Chemical*, 2021, 331: 129401.
- [120] Xiong D., Zhu N., Zhu F., et al. Investigation and risk assessment of dibutyl phthalate in a typical region by a high-throughput dual-signal immunoassay [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 425: 127991.
- [121] Zhao Y. F., Boukherroub R., Liu L., et al. Boron nitride quantum dots-enhanced laser desorption/ionization mass spectrometry analysis and imaging of bisphenol A [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132336.
- [122] Zhang Y., Ma H., Chen X., et al. CQDs improved the photoelectrocatalytic performance of plasma assembled WO₃/TiO₂-NRs for bisphenol A degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130250.
- [123] Moslan M. S., Othman M. H. D., Zakria H. S., et al. Photocatalytic degradation of bisphenol A and energy storage capability of novel MoO₃/ZnO/GO under visible light irradiation [J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(22): 9233-9250.
- [124] Allsop T., Neal R., Wang C., et al. An ultra-sensitive aptasensor on optical fibre for the direct detection of bisphenol A [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 135: 102-110.
- [125] Zhou Q. X., Xing A., Li J., et al. Synergistic enhancement in photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A by CeO₂ and reduced graphene oxide co-modified TiO₂ nanotube arrays in combination with Fenton oxidation [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 209: 379-388.
- [126] Wang Q. Y., Chen L. Y., Cui X. Y., et al. Determination of trace bisphenols in milk based on Fe₃O₄@NH₂-MIL-88(Fe)@TpPa magnetic solid-phase extraction coupled with HPLC [J]. *Talanta*, 2023, 256: 124268.
- [127] McCracken K. E., Tat T., Paz V., et al. Smartphone-based fluorescence detection of bisphenol A from water samples [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(15): 9237-9243.
- [128] Sun R. F., Yu X. M., Chen J., et al. Highly electrochemiluminescent Cs₄PbBr₆@CsPbBr₃ perovskite nanoacanthospheres and their application for sensing bisphenol A [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(49): 17142-17150.

- [129] Chen X., Wu W. Q., Zhang Q., et al. Z-scheme Bi₂O₃/CuBi₂O₄ heterojunction enabled sensitive photoelectrochemical detection of aflatoxin B₁ for health care, the environment, and food [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 214: 114523.
- [130] Ma Q. L., Song R., Ren F. J., et al. Photoelectrocatalytic degradation of refractory pollutants over WO₃/W network photoelectrode with heterophase junction for enhancing mass transportation and charge separation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121292.
- [131] Zeng J., Xu R., El-Kady A. A., et al. Nanomaterials enabled photoelectrocatalysis for removing pollutants in the environment and food [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 166: 117187.
- [132] Xu Q. L., Zhang L. Y., Yu J. G., et al. Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications [J]. *Materials Today*, 2018, 21(10): 1042-1063.
- [133] Ye J. B., Chen T., Chen Q. N., et al. Facile hydrothermal synthesis of SnCoS₄/graphene composites with excellent electrochemical performance for reversible lithium ion storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(34): 13194-13202.
- [134] Liang Q., Jin J., Zhang M., et al. Construction of mesoporous carbon nitride/binary metal sulfide heterojunction photocatalysts for enhanced degradation of pollution under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 218: 545-554.
- [135] Zhong J. Y., Xiao X. Z., Wu Z. C., et al. Enhancing the reversibility of SnCoS₄ microflower for sodium-ion battery anode material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 825: 154104.
- [136] Zhang Y., Jin Y. H., Song Y. Y., et al. Induced bimetallic sulfide growth with reduced graphene oxide for high-performance sodium storage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 642: 554-564.
- [137] Ponnaiah S. K., Prakash P., Arumuganathan T., et al. Effectual light-harvesting and electron-hole separation for enhanced photocatalytic decontamination of endocrine disruptor using Cu₂O/BiOI nanocomposite [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, 380: 111860.
- [138] Chu J. Y., Sun G. J., Han X. J., et al. Ultrafine CoO nanoparticles as an efficient cocatalyst for enhanced photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Nanoscale*, 2019, 11(33): 15633-15640.
- [139] Chakraborty P., Deka N., Patra D. C., et al. Hydrothermally grown porous cobalt oxide nanostructures for enzyme-less glucose detection [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2021, 50(6):

3699-3705.

- [140] Yang X., Chen W. J., Liu Y., et al. In situ construction of a flower-like Z-scheme $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ heterostructure with superior photoelectrocatalytic performance [J]. *Ceramics International*, 2023, 49(5): 8435-8446.
- [141] Patra D. C., Chakraborty P., Deka N., et al. Electrochemical nitric oxide detection using gold deposited cobalt oxide nanostructures [J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, 802: 139795.
- [142] Zhong J. Y., Xiao X. Z., Wu Z. C., et al. Enhancing the reversibility of SnCoS_4 microflower for sodium-ion battery anode material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 825:154104.
- [143] Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. *Physical Review Letter B*, 1999, 59: 1758-1775.
- [144] John P. P., Kieron B., Matthias E. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77: 3865-3868.
- [145] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(15): 154104.
- [146] Zhou F., Cococcioni M., Kang K., et al. The Li intercalation potential of LiMPO_4 and LiMSiO_4 olivines with $M=\text{Fe, Mn, Co, Ni}$ [J]. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6(11): 1144-1148.
- [147] Zhao S., Zhou T. Y., Khan A., et al. A novel electrochemical biosensor for bisphenol A detection based on engineered *Escherichia coli* cells with a surface-display of tyrosinase [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 353: 131063.
- [148] Zhuo Y., Wang Q. W., Qiao. J. T., et al. Simultaneous detection of bisphenol A and bisphenol S with high sensitivity based on a new electrochemical sensor [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 854: 113541.
- [149] T. S. S. K. N., Simranjeet S., Pavithra N., R. V., et al. Advanced experimental techniques for the sensitive detection of a toxic bisphenol A using UiO-66-NDC/GO -based electrochemical sensor [J]. *Chemosphere*, 2022, 311: 137104.
- [150] Jia M., Chen S., Shi T., et al. Competitive plasmonic biomimetic enzyme-linked immunosorbent assay for sensitive detection of bisphenol A [J]. *Food Chemistry*, 2021, 344: 128602.

- [151] Baccarin M., Ciciliati M. A., Oliveira Jr O. N., et al. Pen sensor made with silver nanoparticles decorating graphite-polyurethane electrodes to detect bisphenol-A in tap and river water samples [J]. *Materials Science & Engineering C* 2020, 114: 110989.
- [152] Chen X. W., Ma H., Wang R., et al. Plasma-assisted assembly of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ -NRs for photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A in solution and muddy systems [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 340: 122876.
- [153] Goulart L. A., Alves S. A., Mascaro L. H. Photoelectrochemical degradation of bisphenol A using Cu doped WO_3 electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 839: 123-133.
- [154] Xiang G. I., Yu Z. B., Hou Y. P., et al. Simulated solar-light induced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol-A using Fe^{3+} -doped TiO_2 nanotube arrays as a photoanode with simultaneous aeration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 161: 144-151.
- [155] Yin S., Li M., Fan W. M., et al. Controlled synthesis of novel PbBiO_2I microsphere structure towards photocatalytic degradation of bisphenol A [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, 44(10): 5879-5891.
- [156] Mao L. B., Liu H., Yao L. L., et al. Construction of a dual-functional CuO/BiOCl heterojunction for high-efficiently photoelectrochemical biosensing and photoelectrocatalytic degradation of aflatoxin B1 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132297.
- [157] Jin Y. X., Wu Z., Hu C., et al. $\text{NiCo}_2\text{S}_4@/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ -Assisted All-in-One Self-Powered electrochemical device for ultrasensitive detection and degradation of AFB_1 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143830.
- [158] Jiang X. Y., He X. D., Huang H. Y., et al. Ag doped $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Br}$ with active (002) facet for the promotion of bisphenol A photodegradation: Mechanism, pathways and DFT calculation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 963: 171221.