

# 基于 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒负载 $\text{Cd}^{2+}$ 的光电化学法检测硫化物

周琦<sup>1</sup>, 朱晓春<sup>2</sup>, 周志成<sup>1</sup>, 梁伟<sup>1</sup>, 朱梦周<sup>1</sup>, 顾子扬<sup>2</sup>, 王欣<sup>2</sup>, 王玉萍<sup>3</sup>

(1. 国网江苏省电力公司电力科学研究院, 江苏 南京 211100)

(2. 南京工程学院自动化学学院, 江苏 南京 211167)

(3. 南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京 210023)

**[摘要]** 本文基于  $\text{Cd}^{2+}$  与硫离子的相互作用, 采用  $\text{Cd}^{2+}$  负载纳米二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )颗粒的复合电极, 建立了一种简易快速检测微量硫化物的光电化学测量方法. 通过扫描和透射电子显微镜、X射线单晶衍射仪、紫外/可见/分光光度计等对所制备的材料和电极进行了表征. 结果表明:  $\text{CdS}$  作为敏化剂, 拓宽了纳米  $\text{TiO}_2$  光吸收范围, 有效地促进光生电子与空穴的分离, 使电极的光电信号显著增强. 在 350 W 氙灯照射下, 利用电流-时间法, 光电流响应值与硫化物的浓度在  $0.001 \mu\text{mol/L} \sim 1000 \mu\text{mol/L}$  范围内呈线性关系, 检测限为  $0.32 \text{ nmol/L}$  ( $S/N=3$ ). 该方法灵敏度高、稳定性及重现性良好, 为实现硫化氢气体的快速测定和测试仪器小型化打下基础.

**[关键词]** 硫化物, 二氧化钛,  $\text{Cd}^{2+}$  负载, 光电化学法

**[中图分类号]** X832, O659.2 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1001-4616(2021)03-0038-07

## Photoelectrochemical Detection of Sulfide Based on $\text{TiO}_2$ Nanoparticles Loaded with $\text{Cd}^{2+}$

Zhou Qi<sup>1</sup>, Zhu Xiaochun<sup>2</sup>, Zhou Zhicheng<sup>1</sup>, Liang Wei<sup>1</sup>, Zhu Mengzhou<sup>1</sup>,  
Gu Ziyang<sup>2</sup>, Wang Xin<sup>2</sup>, Wang Yuping<sup>3</sup>

(1. Jiangsu Electric Power Company Research Institute, Nanjing 211100, China)

(2. School of Automation, Nanjing Institute of Engineering, Nanjing 211167, China)

(3. School of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Based on the interaction between  $\text{Cd}^{2+}$  and sulfur ion, the simple and rapid detection photoelectrochemical method for trace sulfide was studied by using  $\text{Cd}^{2+}$  doped nano titanium dioxide( $\text{TiO}_2$ ) particles composite electrode. The prepared PEC electrodes were characterized by scanning electron and transmission electron microscopy, X-ray single crystal diffractometer, UV-vis spectrophotometer, etc. The results showed that  $\text{CdS}$ , as a sensitizer, widened the photoabsorption range of nano  $\text{TiO}_2$ , effectively promoted the separation of photogenerated electron holes, and significantly enhanced the photoelectric signal of the electrode. Using current-time method, the photocurrent response value showed a linear relationship with the sulfide concentration within the range of  $0.001 \mu\text{mol/L}$  to  $1000 \mu\text{mol/L}$ , and the detection limit was  $0.32 \text{ nmol/L}$  ( $S/N=3$ ) under 350 W xenon lamp irradiation. The method has high sensitivity, good stability and reproducibility, which lays a foundation for the rapid determination of hydrogen sulfide gas and the miniaturization of test instrument.

**Key words:** sulfide, titanium dioxide,  $\text{Cd}^{2+}$  doping, photoelectrochemical method

硫化氢是一种易燃危化品和腐蚀性很强的气体,即使较低浓度也可能对环境、设备和人体健康产生危害<sup>[1-3]</sup>. 含硫化氢的尾气一般采用碱液吸收形成硫化物再进行净化. 目前,已报道硫化氢的检测方法有荧光法<sup>[4-5]</sup>、电化学法<sup>[6-7]</sup>、比色法<sup>[8]</sup>、拉曼法<sup>[9]</sup>和光学法<sup>[10]</sup>等,但它们的检测范围通常在微摩尔到毫摩尔之间. 为了提高废气及吸收液中硫化氢检测的选择性和灵敏度,近年来,研究者使用纳米材料制造传感器,

收稿日期:2020-02-21.

基金项目:国家自然科学基金项目(51578295).

通讯作者:朱晓春,教授,研究方向:自动化检测技术的研究. E-mail:zhuxc@njit.edu.cn

利用各种手段检测硫化物<sup>[11-14]</sup>。其中,光电化学(PEC)法是一种新兴的、有发展潜力的传感检测技术<sup>[15-17]</sup>。在PEC分析过程中,纳米光电材料和电极间发生电荷转移,引起光电流的增大或减小,光电流的变化可以用来测定物质的浓度<sup>[18]</sup>。目前所报道纳米传感器一般采用特定形貌的纳米材料<sup>[19-20]</sup>。例如,房家骅<sup>[21]</sup>等利用碳纳米管掺杂二氧化锡粉末制备了气敏元件,用于有害气体甲醛的检测;Puttharugsa<sup>[22]</sup>等人选用钛片作为光电化学活性材料,通过电化学法制成二氧化钛纳米管阵列,用于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的传感检测。电极材料对测定方法的灵敏度及重现性有重要的作用<sup>[23]</sup>。而制备方法和制备条件对材料和电极的结构和性能有较大影响。

在本实验中,以商品纳米氧化钛颗粒(P25)和CdSO<sub>4</sub>为原料,利用化学沉积法制备了TiO<sub>2</sub>纳米颗粒负载Cd<sup>2+</sup>的复合材料,并将复合材料制成Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>电极用于检测溶液中的硫化物。考察了方法的线性范围、灵敏度、重现性以及可能共存离子的干扰。为构建快速测定硫化物的化学传感器打下基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

本实验主要试剂有硫酸钠、乙酸钠、硝酸钠、氯化钠、碳酸钠、硫化钠(Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O)、硝酸镉(3CdSO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O)、氯化钾(国药集团化学试剂有限公司);铁氰化钾(上海凌峰化学试剂有限公司);三水亚铁氰化钾(上海阿拉丁公司);纳米二氧化钛粉末(Degussa,德国)。以上试剂均为分析纯,缓冲液为磷酸盐缓冲溶液,实验用水为自制超纯水。

主要仪器设备有CHI660E(上海辰华仪器有限公司);SHZ-88A型恒温水浴振荡器(太仓市仪器设备有限公司);WT-100型马弗炉(东南大学四达仪器公司);氧化铟锡(ITO)电极(金坛康达克光电科技有限公司);GZX-9146MBE型电热鼓风干燥箱(上海博讯实业有限公司);HI-4型磁力搅拌器(常州国华电器有限公司);HITACHI S4800型扫描电子显微镜(日本Jeol公司);H-7650型透射电子显微镜(TEM,日本Hitachi公司);D/max 2500型X射线粉末衍射仪(日本Rigaku公司);Cary 5000紫外/可见/近红外分光光度计(美国Varian公司)。

### 1.2 Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>纳米材料和PEC电极的制备

将0.4 g的TiO<sub>2</sub>粉末加入到40 mL 10 mmol/L的CdSO<sub>4</sub>溶液中,超声30 min后,用磁力搅拌器搅拌6 h,离心,然后在烘箱里100 ℃干燥6 h,制成Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>纳米材料备用。

首先将ITO导电玻璃分别在丙酮、乙醇、去离子水中超声清洗15 min,烘干。取2 mg的Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>纳米材料放入1 mL的去离子水中,超声10 min形成均匀的悬浮液。将10 μL的悬浮液均匀地滴在ITO导电玻璃上,自然风干24 h,然后在马弗炉中450 ℃退火煅30 min,制备Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>/ITO电极。

### 1.3 光电化学对硫离子的测定

不同浓度硫化钠溶液的配制:先将硫化钠配制成10 mmol/L的储备液,然后用0.025 mol/L磷酸盐缓冲液(pH=6.8)对10 mmol/L的硫化钠溶液进行10、10<sup>2</sup>、10<sup>3</sup>、10<sup>4</sup>、10<sup>5</sup>、10<sup>6</sup>、10<sup>7</sup>倍的稀释,对应硫离子的浓度分别为1×10<sup>6</sup>、1×10<sup>5</sup>、1×10<sup>4</sup>、1×10<sup>3</sup>、1×10<sup>2</sup>、1×10<sup>1</sup>、1×10<sup>0</sup> nmol/L。

采用自制的光电化学系统进行了光电测试,350 W的氙灯作为光源,光电流是在CHI660E电化学工作站上进行。采用三电极体系:以Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>/ITO电极为工作电极,铂丝为对电极,银氯化银电极为参比电极。0.025 mol/L的磷酸盐缓冲液(pH=6.8)作为电解液,起始电压为0 V。将上述不同浓度的S<sup>2-</sup>的磷酸盐缓冲液倒入电解池内,电解池与光源的距离始终保持10 cm,测量前用蒸馏水润洗含有材料的工作电极,3个电极插入电解液中,连接电化学工作站,打开光源,通开关光源进行测量,所有实验均平行测定3次。

### 1.4 电化学阻抗图谱(EIS)测定

电化学阻抗测试是以5 mmol/L K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>](1:1)含0.1 mol/L KCl作为氧化还原探针,在频率范围为0.01 Hz~10 kHz,起始电压0.24 V下进行测试的。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PEC电极检测硫离子的光电流响应及稳定性

图1为Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>/ITO电极及其在10<sup>3</sup> nmol/L Na<sub>2</sub>S溶液中的光电流-时间曲线。在350 W氙灯的照

射下,在 0.025 mol/L 的磷酸盐缓冲液 (pH = 6.8) 中  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$  电极的光电流为 125 nA; 当在 0.025 mol/L 的磷酸盐缓冲液 (pH = 6.8) 含  $1 \times 10^3$  nmol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}$  的光电流为 235 nA, 可以看到光电流明显的增大, 这可能是溶液中的  $\text{S}^{2-}$  电极材料中的  $\text{Cd}^{2+}$  结合形成 CdS 的缘故。

稳定性是 PEC 检测中的重要参数. 本实验对含有  $10^3$  nmol/L  $\text{Na}_2\text{S}$  的磷酸盐缓冲溶液进行 20 s 开-关光源, 连续 11 个循环的光电流测试, 实验结果如图 2 所示. 从图 2 可知, 11 次循环测定的结果无明显差异, 表明该电极具有良好的稳定性。

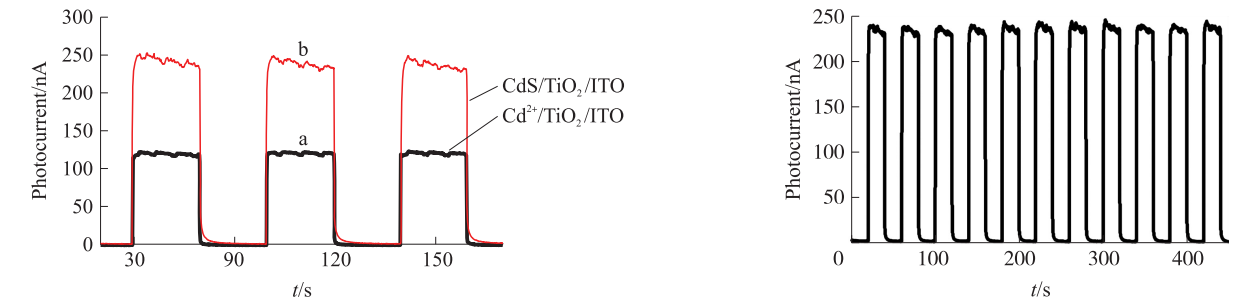


图 1 检测前后电极的光电流响应图

Fig. 1 Photocurrent response of electrodes before and after detection

图 2 PEC 检测硫离子的循环实验

Fig. 2 Cyclic experiment of detecting sulfur ion by PEC

2.2 PEC 电极对硫化物的检测范围和检测限

图 3(A) 为  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$  电极在不同浓度  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中形成的光电流-时间曲线. 从图 3(A) 可见, 随着  $\text{Na}_2\text{S}$  浓度的增加, 光电流值逐渐增加. 以光电流值为纵坐标, 硫化钠浓度的对数值为横坐标获作图, 结果如图 3(B) 所示. 从图 3(B) 可见, 硫化钠浓度在  $0.001 \mu\text{mol} \sim 1\,000 \mu\text{mol}$  的对数值与电极的光电流有良好的线性关系, 根据  $D = 3N/S$ , 取多次平行测定  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  的光电流值, 计算这些数据的标准偏差, 与灵敏度的比值, 得出检测限为 0.32 nmol/L. 与相关文献所报道  $\text{H}_2\text{S}$  检测方法相比 (见表 1), 除了 Petrucci<sup>[10]</sup> 等的光学法, 本方法的检测范围和检测限远优于荧光法、比色法、电化学法和拉曼法; 与  $\text{Cd}^{2+}$  修饰的氧化钛纳米管 PEC 法相比, 本方法检测范围更宽. 由于本法中使用商用氧化钛, 材料的性质和性能稳定, 所制得的电极材料稳定、重现性好, 检测范围和检测限较低, 有望成为水中低含量硫化物的快速检测方法。

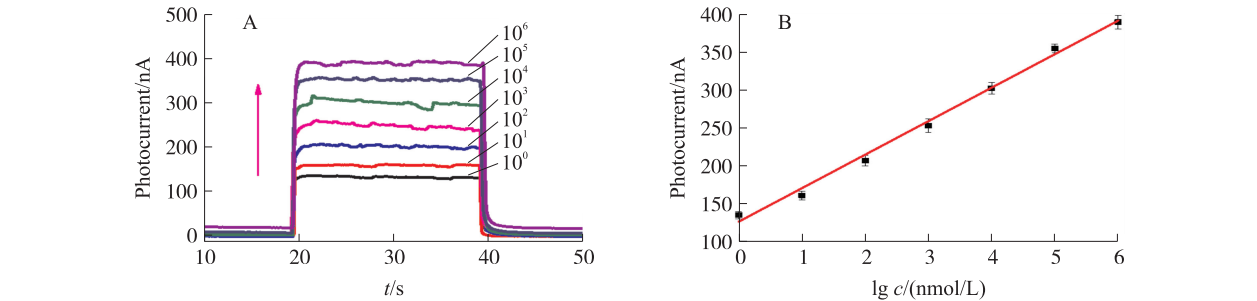


图 3 (A) 不同浓度硫离子的光电流响应; (B) 光电流与硫离子对数浓度关系曲线

Fig. 3 (A) Photocurrent response of sulfur ions at different concentrations; (B) Relationship between photocurrent and logarithmic concentration of sulfur ions

表 1 与其他检测 H<sub>2</sub>S 的方法比较

Table 1 Comparison with other methods for detecting H<sub>2</sub>S

方法	线性范围/( $\mu\text{mol/L}$ )	检测限/(nmol/L)	参考文献	方法	线性范围/( $\mu\text{mol/L}$ )	检测限/(nmol/L)	参考文献
荧光法	10~600	$5.45 \times 10^3$	[4]	光学法	$0.65 \times 10^{-3} \sim 2.54 \times 10^{-3}$	0.11	[10]
电化学	25~2 500	$6.02 \times 10^3$	[6]	光电化学	0.01~0.1	10	[11]
比色法	0~10	300	[8]	光电化学	$1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-2}$	$0.36 \times 10^{-3}$	[12]
拉曼法	0.12~84	100	[9]	光电化学	0.01~1 000	0.7	[19]
荧光法	10~1 000	100	[5]	光电化学	0.01~1 000	0.31	[24]
电化学	0.08~0.38	38	[7]	光电化学	0.001~1 000	0.32	本工作

2.3 Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>/ITO 电极的选择性

考察了 Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>/ITO 电极的选择性. 在磷酸盐缓冲液中溶液, 分别加入 1×10<sup>4</sup> nmol/L 浓度的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup> 钠盐溶液, 测定光电流值, 并与含 10<sup>3</sup> nmol/L Na<sub>2</sub>S 磷酸盐缓冲液中溶液的光电流值比较, 结果如图 4 所示.

从图 4 可见, 与检测 10<sup>3</sup> nmol/L 的 S<sup>2-</sup> 的光电流相比, 电极对其他几种阴离子的光电流响应很小, 表明 Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>/ITO 对硫化物有较好的选择性, 这可归因于硫化物中 S<sup>2-</sup> 与 Cd<sup>2+</sup> 之间具有较高的亲和力. 以上实验表明, 利用通过 Cd<sup>2+</sup> 负载的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子制备的电极, 可以选择性检测溶液中较低浓度的硫化物.

2.4 材料和电极的表征

图 5 为将所制备 Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 材料加入含 10<sup>3</sup> nmol/L S<sup>2-</sup> 磷酸盐缓冲液, 洗涤, 烘干获得材料的 XRD 图谱. 由图可知, 负载 Cd<sup>2+</sup> 的 TiO<sub>2</sub> 在 2θ=25.3°、37.8°、48.0°、53.9°、55.1° 和 62.7° 出现的特征峰分别对应于锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(004)、(200)、(105)、(211) 和 (204) 晶面的衍射峰, 与标准卡片 JCPDS 65-5714 一致<sup>[24]</sup>. 与 Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 相比, CdS/TiO<sub>2</sub> 衍射峰强度减弱. 这可能是因为 CdS 的形成影响了 TiO<sub>2</sub> 结晶度. 图中没有出现 CdS 的特征衍射峰, 可能是因为 CdS 的负载量较少.

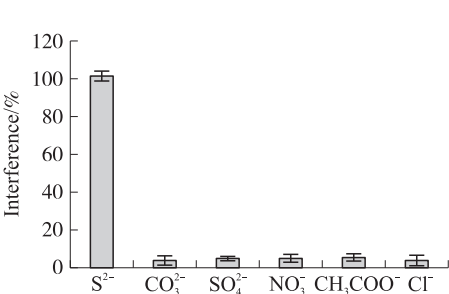


图 4 Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>/ITO 电极的选择性实验

Fig. 4 Selectivity experiment of Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>/ITO electrode

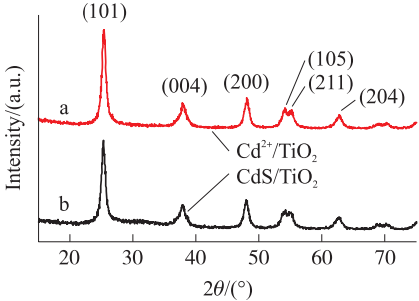
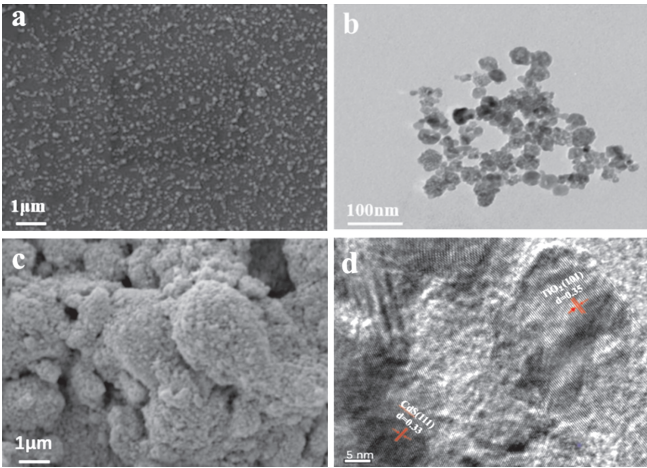


图 5 (a) Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 和 (b) CdS/TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of (a) Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> and (b) CdS/TiO<sub>2</sub>

图 6 分别是 Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 和 CdS/TiO<sub>2</sub> 在扫描电镜和透射电镜下的微观形貌以及 CdS/TiO<sub>2</sub> 的 EDS 图谱. 由图 6(a) 和 6(b) 可知, Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 是 20 nm 的小颗粒, 有团聚的现象. 从图 6(c) 可知, 形成 CdS 后 TiO<sub>2</sub> 的尺寸大于纯 Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>. 从图 6(d) 可观测到 0.35 nm 的晶格间距, 对应为 TiO<sub>2</sub> 锐钛矿相 (101) 晶面的距离, 晶格间距为 0.33 nm 来自于 CdS (JCPDS 10-0454) 的 (111) 面<sup>[25]</sup>. 这些都表明 Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub>/ITO 电极经过硫化钠溶液后, 在电极上形成了 CdS, 这与 XRD 结果一致. 通过 EDS 图 (图 6e) 进一步分析证明了 Cd, S, Ti 和 O 元素的存在, 其中 Ti 和 O 是主要存在的元素.



Cd<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> 的 (a) SEM 和 (b) TEM; CdS/TiO<sub>2</sub> 的 (c) SEM 和 (d) TEM; (e) CdS/TiO<sub>2</sub> 的 EDS 图谱

图 6 样品的电镜图和 EDS 图谱

Fig. 6 Electron microscopy and EDS spectra of the samples

图 7 是  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2$  和  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  在波长范围 250 nm~800 nm 之间的紫外-可见漫反射光谱. 可以发现  $\text{Cd}^{2+}$  修饰的氧化钛仅对紫外区域有吸收; 而  $\text{CdS}$  修饰后材料在 400 nm~530 nm 处出现明显的吸收峰, 说明  $\text{CdS}$  可以显著提高  $\text{TiO}_2$  的光响应范围、减小材料的带隙, 提高其对可见光的响应, 这与文献的报道一致<sup>[26-27]</sup>.

图 8 为  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$  电极在检测硫离子前后的 EIS 图. EIS 测试可以用来表征 PEC 电极的界面电子传递速率<sup>[28]</sup>. 一般来说, EIS 图中弧半径越小, 表明界面电荷转移越快, 电荷分离效率越高<sup>[29]</sup>. 图 8 的结果可见,  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$  电极检测  $10^3 \text{ nM}$  硫离子后, 高频区半圆直径明显减小. 这可能是在电极上形成  $\text{CdS}$ , 而  $\text{CdS}$  具有较好的电荷转移速率, 可以加速光生电子-空穴对的分离, 抑制光生电荷的快速复合, 从而增强了电极与溶液间电子的传递, 导致电子转移阻抗明显减小<sup>[30]</sup>. 因而,  $\text{CdS}$  负载的  $\text{TiO}_2$  具有更强的导电能力.

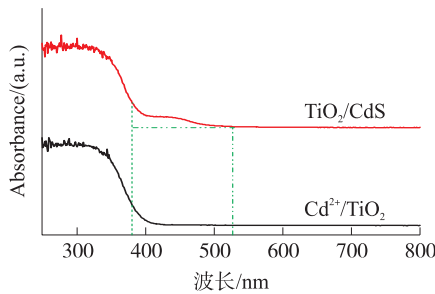


图 7 样品的紫外-可见漫反射光谱

Fig. 7 UV-Vis diffuse reflection spectrum of samples

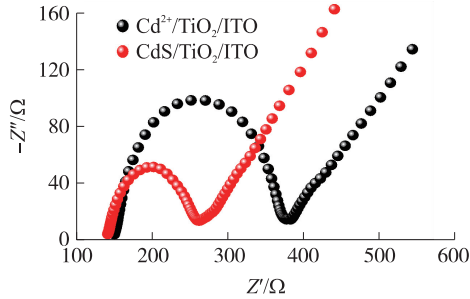


图 8 PEC 电极检测前后的电化学阻抗图谱

Fig. 8 Electrochemical impedance spectra before and after PEC electrode detection

### 2.5 $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$ 电极检测 $\text{S}^{2-}$ 的机理分析

图 9 是  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$  电极对  $\text{S}^{2-}$  的检测机理示意图. 由于  $\text{TiO}_2$  较宽的带隙 (3.2 eV), 仅对紫外光有较强的吸收能力; 而  $\text{CdS}$  带隙较窄 (2.4 eV), 导电能力较高, 是提高  $\text{TiO}_2$  光电性能的合适敏化剂之一<sup>[31]</sup>. 当  $\text{CdS}$  纳米颗粒作为敏化剂,  $\text{CdS}$  导带 (CB) 的激发电子注入到  $\text{TiO}_2$  晶体中.  $\text{TiO}_2$  带隙较大, 对于紫外光的吸收能力较强. 在 350 W 氙灯的光照下,  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$  电极在含有  $\text{S}^{2-}$  的磷酸盐溶液中形成  $\text{CdS}$ , 负载在  $\text{TiO}_2$  上的  $\text{CdS}$  会发生电荷分离, 产生电子空穴 ( $\text{e}^- - \text{h}^+$ ) 对. 由于  $\text{CdS}$  的 CB 比  $\text{TiO}_2$  的负电荷多, 所以  $\text{CdS}$  的光电子可以快速注入  $\text{TiO}_2$  中, 从而减少电子空穴的复合过程, 引起光电流的增大.

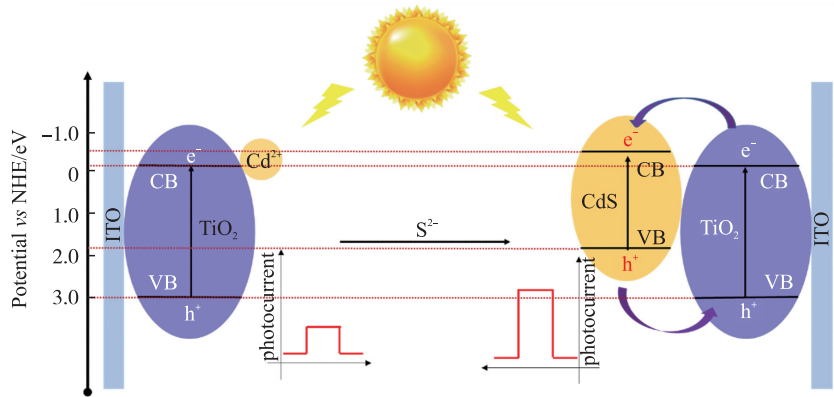


图 9  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$  电极对硫化物的传感机理

Fig. 9  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$  electrode sensing mechanism for sulfide

### 3 结论

利用镉离子负载的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒制备了  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2/\text{ITO}$  电极, 并利用  $\text{Cd}^{2+}/\text{TiO}_2$  材料构建了光电化学传感平台, 用于溶液中微量硫化物的快速检测. 实验结果表明: 光电流响应值与硫化物的浓度对数值在



0.001 μmol~1 000 μmol 内呈现良好的线性关系,检测限为 0.32 nmol/L. 水中的常见阴离子 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>不影响测定. 该化学传感材料具有制造方法简易和成本低,线性范围广、选择性和灵敏度高、稳定性好和快速检测等优点.

### [参考文献]

- [1] PLUTH M, BAILEY T, HAMMERS M, et al. Natural products containing hydrogen sulfide releasing moieties[J]. *Synlett*, 2015, 26(19): 2633–2643.
- [2] GIULIANI D, OTTANI A, ZAFFE D, et al. Hydrogen sulfide slows down progression of experimental Alzheimer's disease by targeting multiple pathophysiological mechanisms[J]. *Neurobiology of learning and memory*, 2013, 104: 82–91.
- [3] KATOCH A, KIM J H, KIM S S, et al. CuO/SnO<sub>2</sub> mixed nanofibers for H<sub>2</sub>S detection[J]. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2015, 15(11): 8637–8641.
- [4] ZHANG X, HU Q, XIA T F, et al. Turn-on and ratiometric luminescent sensing of hydrogen sulfide based on metal-organic frameworks[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 47(8): 32259–32265.
- [5] TIAN X D, LI Z Y, LAU C, et al. Visualization of in vivo hydrogen sulfide production by a bioluminescence probe in cancer cells and nude mice[J]. *Analytical chemistry*, 2015, 87(22): 11325–11331.
- [6] SAFAVI A, ABI A. A selective and sensitive sensor for determination of sulfide in aquatic environment[J]. *IEEE sensors journal*, 2015, 15(6): 3507–3513.
- [7] DHAKSHINAMOORTHY J, PULLITHADATHIL B. New insights towards electron transport mechanism of highly efficient p-Type CuO(111) nanocuboids-based H<sub>2</sub>S gas sensor[J]. *The journal of physical chemistry C*, 2016, 120(7): 4087–4096.
- [8] ZHANG J, YUAN Y, XU X W, et al. Core/shell Cu@Ag nanoparticle: a versatile platform for colorimetric visualization of inorganic anions[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2011, 3(10): 4092–4100.
- [9] LI D W, QU L L, HU K, et al. Monitoring of endogenous hydrogen sulfide in living cells using surface-enhanced Raman scattering[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2015, 54(43): 12758–12761.
- [10] PETRUCI J F S, CARDOSO A A. Portable and disposable paper-based fluorescent sensor for in situ gaseous hydrogen sulfide determination in near real-time[J]. *Analytical chemistry*, 2016, 88(23): 11714–11719.
- [11] TANG J, ZHANG Y Y, KONG B, et al. Solar-driven photoelectrochemical probing of nanodot/nanowire/cell interface[J]. *Nano letters*, 2014, 14(5): 2702–2708.
- [12] LI H B, LI J, ZHU Y Y, et al. Cd<sup>2+</sup>-doped amorphous TiO<sub>2</sub> hollow spheres for robust and ultrasensitive photoelectrochemical sensing of hydrogen sulfide[J]. *Analytical chemistry*, 2018, 90(8): 5496–5502.
- [13] 赵灵芝, 常鹏飞, 张小清, 等. 纳米材料在 H<sub>2</sub>S 及硫化物光学分析检测的应用进展[J]. *化学与生物工程*, 2019, 36(7): 1–6.
- [14] ZHAO L Z, CHANG P F, ZHANG X Q, et al. Application progress of nanomaterials in optical analysis of hydrogen sulfide and sulfide[J]. *Chemistry & bioengineering*, 2019, 36(7): 1–6.
- [15] YUE Z, LISDAT F, PARAK W J, et al. Quantum-dot-based photoelectrochemical sensors for chemical and biological detection[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2013, 5(8): 2800–2814.
- [16] DEVADOSS A, SUDHAGAR P, TERASHIMA C, et al. Photoelectrochemical biosensors: new insights into promising photoelectrodes and signal amplification strategies[J]. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*, 2015, 24: 43–63.
- [17] ZHAO C Q, DING S N. Perspective on signal amplification strategies and sensing protocols in photoelectrochemical immunoassay[J]. *Coordination chemistry reviews*, 2019, 391: 1–14.
- [18] TU W W, WANG Z Y, DAI Z H. Selective photoelectrochemical architectures for biosensing: design, mechanism and responsibility[J]. *TrAC trends in analytical chemistry*, 2018, 105: 470–483.
- [19] DING L H, MA C, LI L, et al. A photoelectrochemical sensor for hydrogen sulfide in cancer cells based on the covalently and in situ grafting of CdS nanoparticles onto TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2016, 783: 176–181.
- [20] WANG W, XIE Y B, XIA C, et al. Titanium dioxide nanotube arrays modified with a nanocomposite of silver nanoparticles and reduced graphene oxide for electrochemical sensing[J]. *Microchimica acta*, 2014, 181(11–12): 1325–1331.
- [21] 房家骅, 谭秋林, 刘文怡, 等. CNT-SnO<sub>2</sub> 复合材料的制备及甲醛气敏性的研究[J]. *科学技术与工程*, 2016(1): 53–57.
- [22] PUTTHARUGSA C, AEIMBHU A. Fabrication of highly uniform gold nanoparticles-titanium dioxide nanotube arrays for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- sensing[J]. *Analytical sciences*, 2018, 34(3):311–316.
- [23] YU S Y, ZHANG L, ZHU L B, et al. Bismuth-containing semiconductors for photoelectrochemical sensing and biosensing[J]. *Coordination chemistry reviews*, 2019, 393:9–20.
- [24] LI H, TIAN Y, DENG Z F, et al. An in situ photoelectrochemical determination of hydrogen sulfide through generation of CdS nanoclusters onto TiO<sub>2</sub> nanotubes[J]. *Analyst*, 2012, 137(19):4605–4609.
- [25] CHANG Y S, CHOI M, BAEK M, et al. CdS/CdSe co-sensitized brookite H-TiO<sub>2</sub> nanostructures: charge carrier dynamics and photoelectrochemical hydrogen generation[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2018, 225:379–385.
- [26] LIN H, MAO Z, ZHOU N J, et al. Fabrication of CdS quantum dots sensitized TiO<sub>2</sub> nanowires/nanotubes arrays and their photoelectrochemical properties[J]. *SN applied sciences*, 2019, 1(5):391–398.
- [27] MACAK J M, SCHMUKI P. Anodic growth of self-organized anodic TiO<sub>2</sub> nanotubes in viscous electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 52(3):1258–1264.
- [28] HU Y W, LI F H, HAN D X, et al. Simple and label-free electrochemical assay for signal-on DNA hybridization directly at undecorated graphene oxide[J]. *Analytica chimica acta*, 2012, 753:82–89.
- [29] DU X J, JIANG D, DAI L M, et al. Fabricating photoelectrochemical aptasensor for selectively monitoring microcystin-LR residues in fish based on visible light-responsive BiOBr nanoflakes/N-doped graphene photoelectrode[J]. *Biosensors and bioelectronics*, 2016, 81:242–248.
- [30] SUN W T, YU Y, PAN H Y, et al. CdS quantum dots sensitized TiO<sub>2</sub> nanotube-array photoelectrodes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(4):1124–1125.
- [31] ZHU Y X, WANG Y F, CHEN Z, et al. Visible light induced photocatalysis on CdS quantum dots decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays[J]. *Applied catalysis A: general*, 2015, 498:159–166.

[责任编辑:顾晓天]