

引用格式: 任超, 张瑞敏, 韩贤达, 等. $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 界面的原位组构及电化学性能研究[J]. 中国材料进展, 2025, 44(4): 402-408.

REN C, ZHANG R M, HAN X D, *et al.* *In-Situ* Fabrication and Electrochemical Properties of $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ Interface[J]. Materials China, 2025, 44(4): 402-408.

$\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 界面的原位组构 及电化学性能研究

任超¹, 张瑞敏², 韩贤达¹, 刘霞霞³, 高琦¹,
张志琴¹, 焦鑫¹, 孙燕¹

(1. 山西工学院材料工程学院, 山西 朔州 036000)

(2. 中北大学电力学院, 山西 朔州 036000)

(3. 山西工学院能源工程学院, 山西 朔州 036000)

摘要: 基于 Cu-MOF 导电材料, 建立了 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 界面的电化学原位组构方法, 并对其电化学性能进行了全信息表征。以 RuCl_3 为中心分子、2-氨基对苯二甲酸为配体, 采用电化学阳极合成法构建了 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 界面, 采用方波伏安法和循环伏安法分别考察了该界面对亚甲基蓝(MB)的电化学响应性能。结果表明, 该界面对 MB 的检测限为 4.2 pmol/L, 线性范围为 10.0 pmol/L~100.0 nmol/L, 证明了该界面对 MB 具有优异的电化学响应性能。将该界面应用于组构卡那霉素(Kan-A)电化学适体传感器后, 研究发现该传感器对 Kan-A 的灵敏度为 0.06, 检测限为 12.3 pmol/L, 线性范围为 10.0 pmol/L~100.0 nmol/L。且该传感器能显著区分盘尼西林(Pen-G)、四环素(TET)、阿莫西林(AMO)、磺胺对甲氧基嘧啶(SMZ)4种抗生素, 展现出优异的电化学传感性能, 可用于实际体系中 Kan-A 的定量检测。

关键词: MOF; 原位组构; 界面; 电化学适体传感器; 抗生素

中图分类号: O646; TP212 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2025)04-0402-07

In-Situ Fabrication and Electrochemical Properties of $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ Interface

REN Chao¹, ZHANG Ruimin², HAN Xianda¹, LIU Xiaxia³, GAO Qi¹,
ZHANG Zhiqin¹, JIAO Xin¹, SUN Yan¹

(1. School of Materials Engineering, Shanxi College of Technology, Shuozhou 036000, China)

(2. School of Electric Power, North University of China, Shuozhou 036000, China)

(3. School of Energy Engineering, Shanxi College of Technology, Shuozhou 036000, China)

Abstract: Based on Cu-MOF conductive materials, an *in-situ* electrochemical fabrication method for $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ interface was established and its electrochemical properties were fully characterized. Utilizing RuCl_3 as the central molecule and 2-aminoterephthalic acid as the ligand, the $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ was formed through electrochemical anodic synthesis. The electrochemical response performance of the interface to methylene blue (MB) was investigated by square wave voltammetry (SWV) and cyclic voltammetry (CV). The results show that the detection limit of the interface to MB is 4.2 pmol/L, and the linear range is 10.0 pmol/L~100.0 nmol/L, which proves that the interface has excellent electrochemical response performance to MB. After applying it to the electrochemical aptasensor for Kanamycin (Kan-A), it's found that the sensitivity of the sensor to Kan-A is 0.06, the detection limit is 12.3 pmol/L, and the linear range is 10.0 pmol/L~100.0 nmol/L. The sensor can significantly distinguish the four antibiotics of penicillin (Pen-G), tetracycline (TET), amoxicillin

收稿日期: 2024-07-20 修回日期: 2024-11-22

基金项目: 山西省高等学校科技创新计划资助项目(2023L427);
山西工学院高层次人才科研启动费项目(013017, 013012)

第一作者: 任超, 男, 1984年生, 高级工程师

通讯作者: 韩贤达, 男, 1992年生, 博士, 讲师,

Email: 18845876651@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202407012

MB is 4.2 pmol/L, and the linear range is 10.0 pmol/L~100.0 nmol/L, which proves that the interface has excellent electrochemical response performance to MB. After applying it to the electrochemical aptasensor for Kanamycin (Kan-A), it's found that the sensitivity of the sensor to Kan-A is 0.06, the detection limit is 12.3 pmol/L, and the linear range is 10.0 pmol/L~100.0 nmol/L. The sensor can significantly distinguish the four antibiotics of penicillin (Pen-G), tetracycline (TET), amoxicillin

(AMO) and sulfamethoxypyrimidine (SMZ), showing excellent electrochemical sensing performance and can be used for the quantitative detection of Kan-A in the actual system.

Key words: MOF; *in-situ* fabrication; interface; electrochemical aptasensor; antibiotics

1 前言

卡那霉素(Kan-A)是一类氨基糖苷类抗生素,在畜牧业中被大量使用。由于合成过程中废液的不合理排放等问题,土壤、河流、地下水等中的Kan-A含量超标。过量的Kan-A进入人体会导致过敏反应,严重者会影响肾功能。因此,开发新型快速、灵敏、准确的分析检测手段对保护人类健康至关重要。与其他传统检测方法相比,电化学传感器具有操作简单、灵敏度高、响应速度快的优势,是抗生素残留检测技术发展的重要方向之一。

金属有机框架(metal organic framework, MOF)是一类由金属离子和有机配体通过配位键自组装形成的多孔框架材料,可以作为优良的小分子载体^[1-6]。近年来,为拓展MOF载体在电化学领域的应用,提高MOF材料的电化学性能,具有不同结构的MOF材料逐渐被开发。其中,利用MOF独特“包封”作用形成的新型复合材料^[4, 5]由于具有独特的功能性及稳定的光电化学性能成为近年来的研究热点。典型的是以MOF包封 Ru^{3+} ,其制备方法是以前 Ru^{3+} 为客体分子,利用配体设计调控MOF孔径小于 Ru^{3+} 直径,使材料在合成过程中自发实现主体对客体的“包封”^[7-12]。这种新型负载方式有效解决了合成催化剂的“中毒”问题,显著提高了催化剂的光催化效率^[13-15],为MOF在传感检测中的应用开辟了新途径^[16-18]。2017年,Yin等^[18]合成了一种 $\text{Ru}[\text{bpy}]_3^{2+}@\text{MIL-101}(\text{Al})-\text{NH}_2$ 复合材料,他们将该材料作为荧光体,通过构建比色型传感器来检测有机溶剂中的水含量,结果表明该传感器具有较低的检测限(0.02%)。2019年,Wang等^[19]开发了一种电致化学发光共振能量转移型传感器,利用适体-靶标特异性识别,结合适体功能化信号探针的方式,借助修饰于玻碳电极表面的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet(供体)向Aptamer II- $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}@\text{Zn-MOF}$ (受体)能量转移的光响应增强作用,实现了对目标物多肽的检测,检测限为3.9 fg/mL。2021年,Dong等^[20]借助离子交换作用制备了 $\text{Ru}[\text{bpy}]_3^{2+}@\text{Bio-MOF-1}$ 复合材料,将其作为电致化学发光的发光体修饰玻碳电极,实现了对莱克多巴胺的检测,该传感器的电化学检测限为0.1 nmol/L。以上研究表明,采用包封结构的MOF除具有防止光漂白的优势外,仍保留了 $\text{Ru}[\text{bpy}]_3^{2+}$ 的光电化学性能,表明该类MOF用于光电化学功能界面组构的可行性。

本文采用MOF包封 Ru^{3+} 的方式,结合适体编辑及修

饰技术构建了一种高效的 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 电化学传感界面。采用方波伏安法、循环伏安法和交流阻抗法为信号输出手段,并结合分子识别探针,构建了一种无酶修饰的适体传感器,实现对Kan-A的绿色痕量检测。

2 实验

2.1 仪器与试剂

本研究材料及界面合成在深圳兆信RXN-605D型直流电源上进行。电化学测试分别在电化学工作站CHI1040C和CHI760E上进行。测试采用三电极体系,以制备电极为工作电极,Ag/AgCl(3.0 mol/L)为参比电极,Pt丝为对电极。方波伏安法的电势范围为0~-0.5 V,振幅为25.0 V,静置时间为2.0 s。

适体探针(Kan-CP)5'-MB(亚甲基蓝)-AAAAAAT-GGGGCTTGAGGCTAAGCCGA-(CH_2)₆-HS-3'购自生工生物工程(上海)股份有限公司。Kan-A、6-巯基-1-己醇($\text{C}_6\text{-OH}$)均购自阿拉丁生化(上海)科技股份有限公司,三(2-巯基乙基)磷酸盐(TCEP)购自金克隆生物技术(北京)有限公司。实验所用其他试剂均为分析纯,测试缓冲液为10 mmol/L PBS(0 mmol/L NaCl)。所用的溶液均用去离子水($\geq 18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制。

2.2 界面组构方法

Cu片和Au电极按照文献方法处理^[21, 22], $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 电化学合成机理如图1所示。具体分为以下3步:①称取543.0 mg 2-氨基对苯二甲酸及22.5 mg $\text{RuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于4.0 mL冰醋酸和26.0 mL DMF的混合溶液中,超声振荡混匀;②将预处理后的Cu片和Au电极分别作为阳极和阴极置于溶液中,接入直流电源,设置

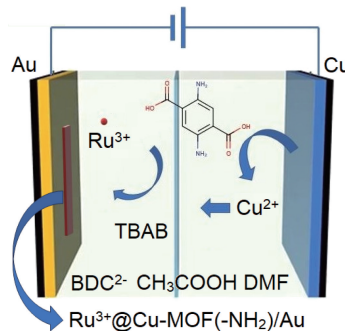


图1 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 电化学合成机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical synthesis mechanism of $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$

电压为 6.0 V; ③ 反应 3.0 h 后关闭电源, 用去离子水冲洗电极以去除吸附的溶液。

2.3 传感器构建方法

传感器的构建分为以下 3 步: ① 将 1.0 μL Kan-CP 与 1.0 μL TCEP 混匀, 并于暗处静置 1 h 以还原适体探针上修饰的二硫键; ② 用 10 mmol/L PBS 缓冲液稀释探针浓度至 1.0 $\mu\text{mol/L}$, 取 10.0 μL 于电极表面静置 1.0 h; ③ 用 10 mmol/L PBS 缓冲液冲洗电极, 并用 $\text{C}_6\text{-OH}$ 钝化电极表面 3.0 h。

2.4 测试方法

电流-浓度曲线均在 10 mmol/L PBS 体系中对系列浓度亚甲基蓝及 Kan-A 作图所得, 确定检测限(信噪

比 $S/N=3$)、灵敏度及线性范围。

信号增益率 $SE\% = [(I - I_0)/I_0] \times 100$, 其中 I 为加入目标物后得到的电流值, I_0 为加入目标物前的平衡电流值。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 材料表征

实验采用 SEM、TEM 和 XRD 对 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 材料进行了形貌及结构分析。从图 2a 的 SEM 照片中可以观察到 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 呈立方体状聚集, 尺寸介于 3.0~4.0 μm 。从图 2b 可以看出, 材料表面呈片状结构密集排列。这种多孔结构促进了 Ru^{3+} 电子传递, 从

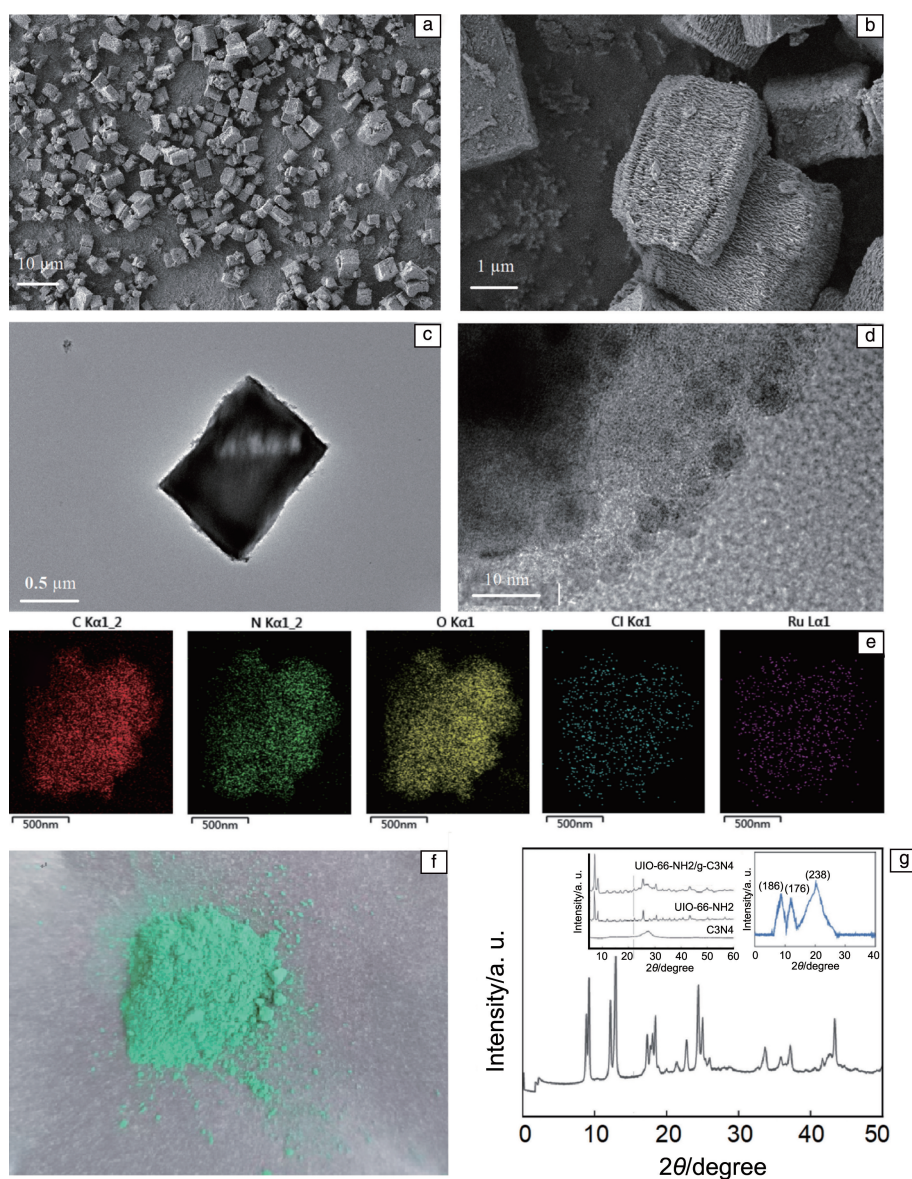


图 2 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 的 SEM 照片(a, b), TEM 照片(c, d), 面扫 EDS 图谱(e), 实物照片(f), 和 XRD 图谱(g)

Fig. 2 SEM images (a, b), TEM images (c, d), EDS mapping (e), physical picture (f) and XRD pattern (g) of $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$

而提高了材料的导电性。从图 2c 和 2d 的 TEM 照片中可以发现, 该材料的尺寸约为 $2.0\ \mu\text{m}$, 与 SEM 结果一致。白色 $\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 框架及内部黑色 Ru^{3+} 清晰可见, 证明了 MOF 包封结构的形成。图 2e 中的元素面扫 EDS 图谱表明 Ru 元素集中分布在材料的内部, 说明成功制备了 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 的“包封”结构。图 2f 表明 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 是一种绿色粉末状固体。图 2g 为 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 的 XRD 图谱, 可以看出在 8.9° 、 12.2° 和 24.4° 出现的主要衍射峰都与文献[23, 24]中出现的 XRD 图谱一致, 证明了本实验合成的材料为 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 。

3.2 界面组装有效性表征

3.2.1 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 界面表征

为探究 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 的电化学性能, 利用方波伏安法和循环伏安法, 通过对比加入 $1.0\ \mu\text{mol/L}$ 的 MB 前后界面的电化学响应信号, 探究 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 的电化学性能(图 3)。对于方波伏安法来说, 加入 MB 前, 由于溶液中不存在电化学活性物质, 因此

并未观察到明显的电流峰; 加入 MB 后在约 $-0.19\ \text{V}$ 处, 出现了一个电流值约为 $23.58\ \mu\text{A}$ 的电流峰, 依据峰的位置可判断此处为 MB 的电流峰。对于循环伏安法来说, 加入目标物前, CV 曲线没有明显的氧化峰和还原峰; 加入目标物后, MB 氧化峰与还原峰的差值(ΔE)为 $255.0\ \text{mV}$ 。以上结果表明, $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 界面具有较好的电化学响应性能, 可作为后续适体传感器的构建平台。

3.2.2 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 界面综合性能

实验考察了界面在 $10\ \text{mmol/L}$ PBS 体系中的电流和 MB 浓度的关系。如图 4a 所示, 界面电流值随 MB 浓度的增大而增大。当 MB 浓度达到 $8.0\ \mu\text{mol/L}$ 时, 电流值达到最大值 $7.0\ \mu\text{A}$, 以信噪比($S/N=3$)确定界面对 MB 的检测限为 $4.2\ \text{pmol/L}$ 。此外, 对 MB 浓度做对数处理(图 4b)后可以发现, 该界面在 $10.0\ \text{pmol/L} \sim 100.0\ \text{nmol/L}$ 的范围内, 电流值与 MB 浓度呈现良好的线性关系, 其线性方程为 $y = 0.83x + 1.9760$, 线性相关系数 $R^2 = 0.9973$, 确定为该界面定量检测 MB 的线性范围。

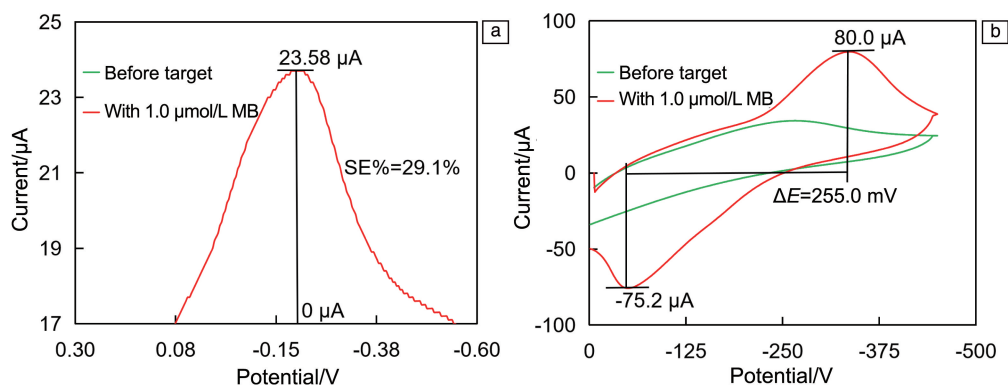


图 3 加入 $1.0\ \mu\text{mol/L}$ MB 前后界面的方波伏安曲线(a)和循环伏安曲线(b)

Fig. 3 Square wave voltammetry curve (a) and cyclic voltammetry curves (b) of the interface before and after adding $1.0\ \mu\text{mol/L}$ MB

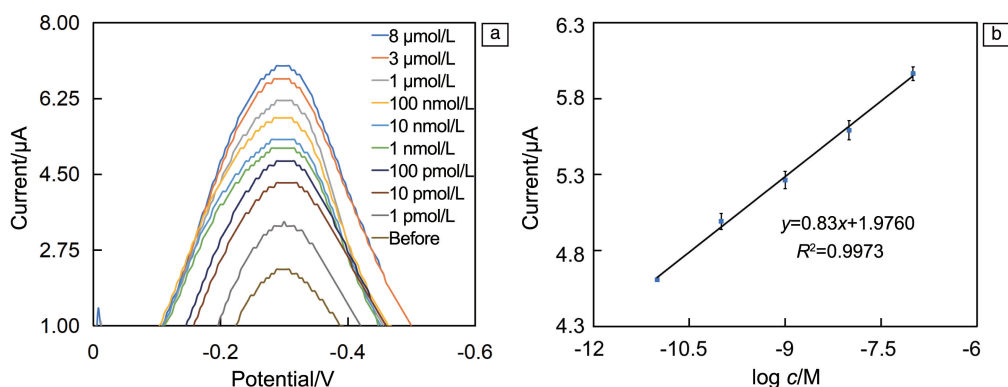


图 4 加入不同浓度 MB 后界面的方波伏安曲线(a), 电流- $\log c$ 对应的线性范围曲线(b)

Fig. 4 Square wave voltammetry curves of the interface with adding different concentrations of MB (a), the corresponding linear range curve of current- $\log c$ (b)

3.3 传感信号转导机制

基于 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 界面, 本文构建了一种直链加长型 Kan 适体传感器, 该传感器的信号响应机制如图 5 所示。加入 Kan-A 之前, KAN-CP 以 Au—S 键固载在电极表面, KAN-CP 在溶液中以自由摆动的状态存

在, MB 距离电极表面较远, 此时采集到的电流值信号较弱; 加入 Kan-A 后, 由于 KAN-CP 可以与 Kan-A 特异性结合, KAN-CP 结构发生改变, 进而将适体 5' 端修饰的 MB 拉近到电极表面, 导致界面电子传递效率增加, 采集到的电流值显著增大。

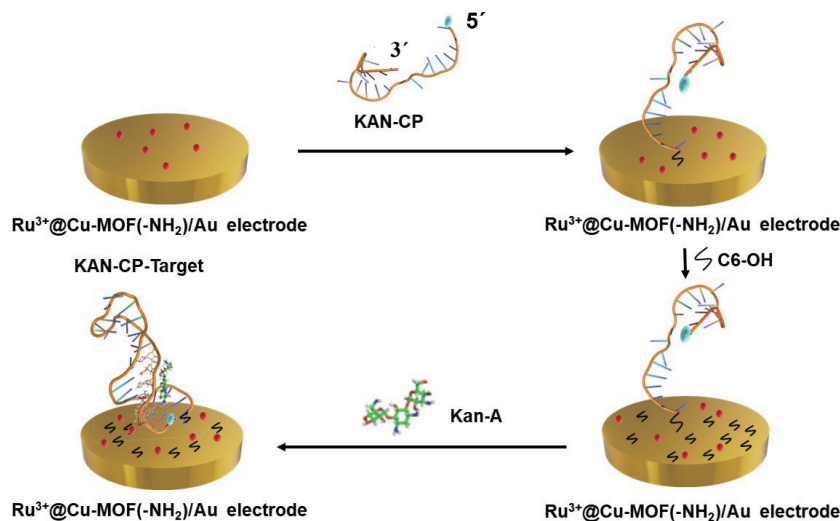


图 5 传感器的信号响应机制示意图

Fig. 5 Schematic diagram of signal transduction mechanism

3.4 结构有效性表征

采用电化学阻抗谱的方法验证传感器的组装过程。如图 6 所示, 空白电极的奈奎斯特半圆半径最小, 即电子转移电阻最小 ($R_{\text{et}} = 106.8 \Omega$); 修饰 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)$ 后, 曲线半径增大, 对应的电子转移电阻值增大 ($R_{\text{et}} = 263.3 \Omega$); 修饰 KAN-CP 后曲线半径达到最大 ($R_{\text{et}} = 336.0 \Omega$), 这是由于 KAN-CP 上带有的大量负电磷

酸基团阻滞了电子向界面扩散, 最终导致界面阻抗值增大。结果表明, KAN-CP 成功修饰在 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 界面上, 即 Kan 电化学适体传感器成功构建。

3.5 最优检测频率优化

实验还对影响传感器性能的主要参数(检测频率)进行了优化。如图 7 所示, 加入 Kan-A 前, 背景电流值随检测频率的增大变化不大; 加入 Kan-A 后, 随着频率从 10 逐渐增大到 1000 Hz, 检测电流值呈现先增大后减小的变化趋势, 当频率为 100 Hz 时, 检测电流达到最大

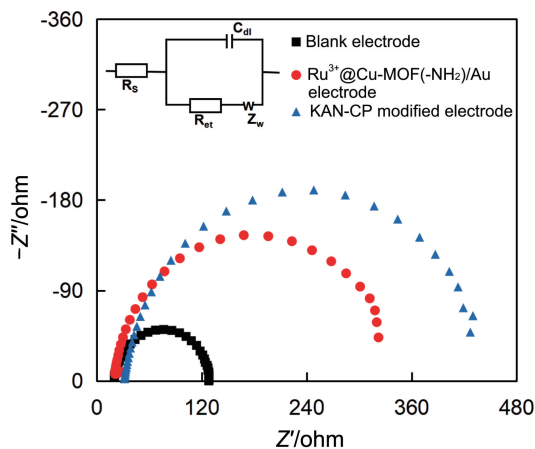


图 6 空白 Au 电极、 $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ 电极、KAN-CP 修饰电极的 EIS 图谱

Fig. 6 EI spectra of blank Au electrode, $\text{Ru}^{3+}@\text{Cu-MOF}(-\text{NH}_2)/\text{Au}$ electrode and KAN-CP modified electrode

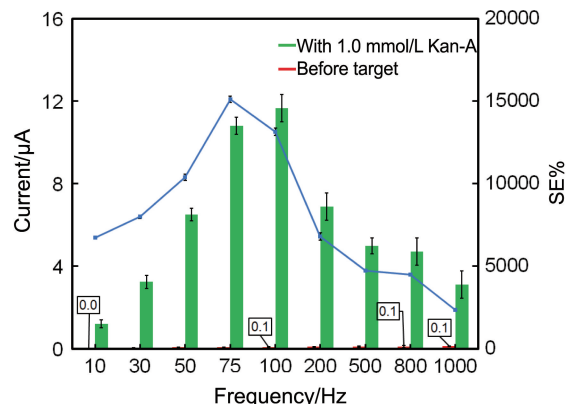


图 7 方波伏安法频率对背景电流、检测电流及信号增益率的影响
Fig. 7 Effect of square wave voltammetry frequency on background current, detection current and signal enhancement

值($11.7 \mu\text{A}$)。这是由于方波伏安法频率能够加快电子传递速率,但是当检测频率太快以至于电子传递速率跟不上电势的振荡频率时,导致出现电流峰值发生扭曲且电流值不再增加。结合背景电流及检测电流计算得到的信号增益率同样呈现出与检测电流相同的变化规律,即从 10 Hz 对应的(6718.2 ± 333.1)增大到 75 Hz 对应的(15150.0 ± 315.6),后减小到 1000 Hz 对应的(2360.3 ± 212.2),表明 75 Hz 是信号增益率变化的“阈值”。因此,75 Hz 是该传感器的最适检测频率。

3.6 传感器的综合性能

实验考察了传感器对 Kan-A 的检测限、灵敏度及线性范围。如图 8a 所示, Kan-A 浓度与电流值呈现正相关关系。当加入 Kan-A 浓度达到饱和浓度 $100.0 \mu\text{mol/L}$ 时,电流值达到最大,为 $4.5 \mu\text{A}$,以信噪比($\text{S/N}=3$)确定该传感器对 Kan-A 的检测限为 12.3 pmol/L 。如图 8b

所示,当 Kan-A 浓度范围为 $10.0 \text{ pmol/L} \sim 100.0 \text{ nmol/L}$ 时,电流值与 Kan-A 浓度成较好的线性关系,线性方程为 $y=0.06x+1.3360$,灵敏度为 0.06, $R^2=0.9182$ 。与其它 Kan 生物传感器相比(表 1),该类传感器表现出低检测度和高灵敏度的优势。

为评估传感器的选择性能,选取与 Kan-A 结构相似的盘尼西林(Pen-G)、四环素(TET)、阿莫西林(AMO)和磺胺对甲氧基嘧啶(SMZ) 4 种抗生素作为干扰分子。在 50% 10 mmol/L PBS 和 50%(体积分数)自来水混合体系中,在最适频率 75 Hz 条件下,采集加入相同浓度抗生素后的电流信号,通过计算信号增益率来评价传感器的抗干扰性能。如图 9 所示,加入 Kan-A 后计算所得信号增益率为(114.8 ± 6.6),与其他 4 种抗生素的信号增益率相比差异较明显,表明该传感器具有较强的抗干扰能力。

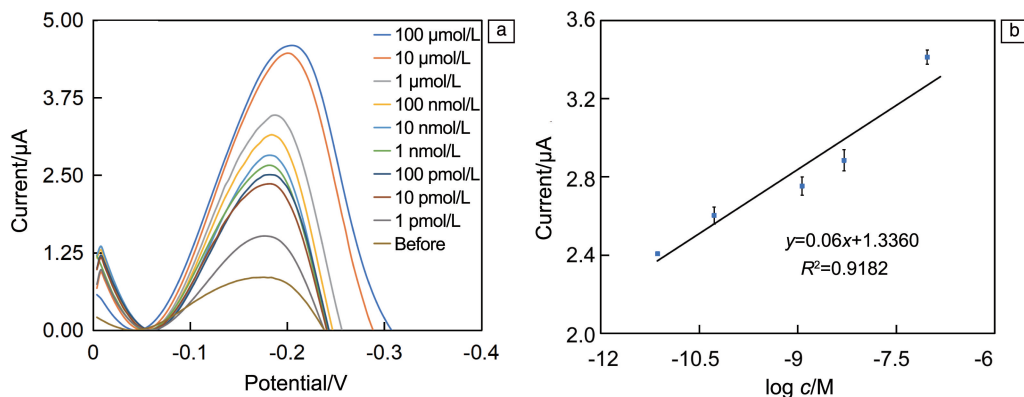


图 8 加入不同浓度 Kan-A 后界面的方波伏安曲线(a), 电流- $\log c$ 对应的线性关系曲线(b)

Fig. 8 Square wave voltammetry curves of the interface with adding different concentrations of Kan-A (a), corresponding linear range curve of current- $\log c$ (b)

表 1 不同方法对 Kan-A 分析测试性能的比较

Table 1 Comparison of Kan-A test performance by different methods

Strategy	Technique	Linear range	Sensitivity	Reference
A molecularly imprinted polymer/apramer	DPV	0.01 ~ 0.5 $\mu\text{mol/L}$	1.9 nmol/L	[25]
Co/Ni-Bio-MOF/ ZrO_2 /apramer	DPV	0.01 ~ 1.0 mmol/L	37.0 $\mu\text{mol/L}$	[26]
Pimers/MB/apramer	DPV	0.05 ~ 1.0 $\mu\text{mol/L}$	6.0 nmol/L	[27]
Pulled platinum microelectrodes/apramer	SWV	1.0 ~ 10^3 nmol/L	61.0 pmol/L	[28]
Ru^{3+} @Cu-MOF($-\text{NH}_2$)-KAN-CP	SWV	10.0 pmol/L ~ 1.0 mmol/L	12.3 pmol/L	This work

Notes: SWV represents square wave voltammetry, DPV represents differential pulse voltammetry

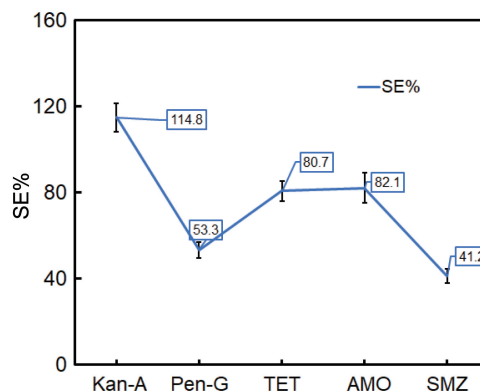


图 9 加入 5 种抗生素分子获得的信号增益率

Fig. 9 Signal inenhancement obtained by adding 5 antibiotics

4 结论

本文采用电化学阳极合成法成功合成了 Ru^{3+} @Cu-

MOF(-NH₂)功能材料,并将该材料应用于 Kan 电化学生体传感器的构建。Ru³⁺@Cu-MOF(-NH₂)/Au 界面及传感器的性能测试结果表明,该材料可以用于构建 Kan-A 的检测平台,所构建传感器具有高效、灵敏、准确测量等优点。Ru³⁺@Cu-MOF(-NH₂)/Au 的界面电化学研究提供了一种抗生素检测的新型定量分析方法,为电化学生感器界面的组构提供了新思路。

参考文献 References

- [1] LIU S Y, LAI C, LIU X G, *et al.* Coordination Chemistry Reviews [J], 2020, 424: 213520.
- [2] SU F F, ZHANG S, JI H F, *et al.* ACS Sensors [J], 2017, 2: 998–1005.
- [3] ZHANG C L, HE J L, ZHANG Y C, *et al.* Biosensors and Bioelectronics [J], 2018, 102(15): 94–100.
- [4] MO G C, HE X M, QIN D M, *et al.* Analyst [J], 2021, 146: 1334–1339.
- [5] ZHU S M, WANG S C, XIA M M, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2019, 11(35): 31693–31699.
- [6] 孔文泉, 魏凯, 赵耀, 等. 稀有金属材料与工程 [J], 2023, 52(7): 2623–2638.
- KONG W Q, WEI K, ZHAO Y, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2023, 52(7): 2623–2638.
- [7] CHEN R, ZHANG J F, CHELORA J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2017, 9(37): 5699–5708.
- [8] ALMAZÁN F, LAFUENTE M, ECHARTE A, *et al.* Chemistry [J], 2023, 5(2): 720–729.
- [9] BAHARI D, BABAMIRI B, MORADI K, *et al.* Biosensors and Bioelectronics [J], 2022, 195: 113657.
- [10] PANG J D, YUAN S, QIN J S, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2019, 141: 3129–3136.
- [11] ZHAO Z, WANG C J, PING Y, *et al.* Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry [J], 2024, 447(15): 115255.
- [12] ZHANG K, PAN J F, YU Z P, *et al.* Talanta [J], 2023, 268: 125310.
- [13] XU W W, DONG M Y, DI L B, *et al.* Nanomaterials [J], 2019, 9: 1432.
- [14] WU C D, ZHAO M. Advanced Materials [J], 2017, 29: 1605446.
- [15] WU Z, GUO S, KONG L H, *et al.* Chinese Journal of Catalysis [J], 2021, 42: 1790–1797.
- [16] ZHAO G H, WANG Y G, LI X J, *et al.* Analytical Chemistry [J], 2019, 91: 1989–1996.
- [17] QIN X L, ZHANG X H, WANG M H, *et al.* Analytical Chemistry [J], 2018, 90: 11622–11628.
- [18] YIN H Q, YANG J C, YIN X B. Analytical Chemistry [J], 2017, 89: 13434–13440.
- [19] WANG Y F, ZHANG Y, SHA H F, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2019, 11(40): 36299–36306.
- [20] DONG X Y, ZHANG R Z, ZHANG T K, *et al.* Electroanalysis [J], 2021, 33: 601–608.
- [21] XU Y M, LI F Q, YU Z G, *et al.* Sensor and Actuator B: Chemical [J], 2017, 239: 786–794.
- [22] HAN X D, YU Z G, XIANG Y K J, *et al.* Applied Surface Science [J], 2022, 597: 153697.
- [23] ZHAO M T, DENG K, HE L G, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 2014, 136(5): 1738–1741.
- [24] LI Y, YANG L, PENG Z, *et al.* Analytical Methods [J], 2018, 10(13): 1560–1564.
- [25] BI H, WU Y H, WANG Y H, *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry [J], 2020, 870: 114216.
- [26] YIN M, ZHANG L, WEI X X, *et al.* Journal of Electroanalytical Chemistry [J], 2022, 920: 116647.
- [27] GAO X L, SUN Z C, WANG X Y, *et al.* Sensors and Actuators B: Chemical [J], 2022, 373: 132706.
- [28] GUPTA V, DICK J E. ACS Sensors [J], 2023, 8: 1143–1150.