

基于三维枝状TiO₂纳米阵列的三相酶催化反应界面及高效光电化学传感

王丹丹¹, 陈礼平², 封心建²

(1. 山西科技学院化学工程学院, 晋城 048011;

2. 苏州大学材料与化学化工学部, 仿生界面材料科学全国重点实验室, 苏州 215123)

摘要 针对传统光电化学酶生物传感器溶解氧受限的核心问题, 提出了一种基于三维枝状纳米阵列结构的“固-液-气三相反应界面”的构建策略, 共通过两步水热法在氟掺杂氧化锡导电玻璃上制备了具有三维枝状结构的TiO₂纳米阵列, 再经过选择性疏水和亲水化处理与氧化酶修饰, 构筑了稳定的三相界面. 此设计实现了氧气可直接通过气相传输至催化位点, 有效解决了传统固-液两相界面氧气供应不足的瓶颈问题. 结果表明, 该传感器的线性检测范围相较于传统结构提升了20倍, 并表现出优异的稳定性(相对标准偏差<2%). 本文研究结果为开发高灵敏度、高稳定性的光电化学传感器提供了新的构筑策略, 有望在慢性疾病的早期诊断中发挥重要作用.

关键词 光电化学生物传感器; 三维枝状二氧化钛纳米阵列; 三相界面; 氧化酶

中图分类号 O643

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250330

Three-phase Enzymatic Reaction Interface Based on 3D Branched TiO₂ Nanoarrays for High Performance Photoelectrochemical Sensing

WANG Dandan¹, CHEN Liping^{2*}, FENG Xinjian^{2*}

(1. School of Chemical Engineering, Shanxi Institute of Science and Technology, Jincheng 048011, China;

2. State Key Laboratory of Bioinspired Interfacial Materials Science, College of Chemistry,

Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract This study addressed the critical challenge of the limited dissolved oxygen in traditional photoelectrochemical enzyme biosensors by proposing a construction strategy for a “solid-liquid-gas three-phase enzymatic reaction interface”, utilizing a three-dimensional (3D) dendritic nanostructure. The methodology involved the preparation of titanium dioxide (TiO₂) nanowire arrays featuring a 3D dendritic structure on fluorine-doped tin oxide conductive glass through a two-step hydrothermal process. Following selective hydrophobic and hydrophilic treatments, along with enzyme modification, a stable three-phase interface was successfully established. This innovative design facilitates the direct transport of oxygen to the catalytic sites *via* the gas phase, effectively addressing the limitations associated with insufficient oxygen supply at the conventional solid-liquid two-phase interface. Experimental results demonstrate that the linear detection range of this sensor has been enhanced by a

收稿日期: 2025-11-04. 网络首发日期: 2025-12-11.

联系人简介: 封心建, 男, 博士, 教授, 主要从事表界面化学与催化方面的研究. E-mail: xjfeng@suda.edu.cn

陈礼平, 男, 博士, 副研究员, 主要从事光电化学生物传感方面的研究. E-mail: lpchen@suda.edu.cn

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目(批准号: 2024L452)、山西省基础研究计划资助项目(批准号: 202403021222360)和国家重点研发计划项目(批准号: 2019YFA0709200)资助.

Supported by the Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi Province, China (No. 2024L452), the Fundamental Research Program of Shanxi Province, China (No. 202403021222360) and the National Key Research and Development Program of China (No. 2019YFA0709200).

factor of 20 compared to traditional structures, while exhibiting excellent stability (relative standard deviation < 2%).

This research introduces a novel construction strategy for the development of highly sensitive and stable photoelectrochemical sensors, which may significantly contribute to the early diagnosis of chronic diseases.

Keywords Photoelectrochemical biosensor; 3D branched TiO₂ nanoarrays; Three-phase interface; Oxidase

随着现代生活方式的转变与人口老龄化趋势的加剧, 心脑血管疾病、糖尿病和痛风等慢性疾病的发病率持续攀升, 其早期诊断需求已成为精准医学领域亟待解决的核心问题之一^[1-5]. 开发兼具高灵敏度、高特异性与稳定性的生物标志物检测技术, 对于实现疾病早筛早治、优化治疗方案及降低医疗成本具有重要意义^[6-10]. 在众多传感技术中, 光电化学生物传感因其独特的“光激发-电检测”协同机制脱颖而出. 该技术通过将光学信号的非侵入性激发与电化学信号的定量检测相结合, 实现了激发信号与检测信号的完全分离, 有效降低了背景噪音, 展现出高灵敏度和低检出限等优势, 已成为生物分析领域的研究热点^[11-14].

基于氧化酶的光电化学生物传感器是该领域的典型代表^[15-18]. 其工作原理依托于氧化酶在半导体表面的催化循环: 修饰在半导体表面的氧化酶选择性地对待分析物催化氧化, 生成产物并自身转化为还原态; 随后, 在氧气参与下, 还原态的酶被恢复为氧化态, 同时氧气被还原为过氧化氢^[19,20]. 当半导体光电极在光照激发下产生光生空穴时, 这些空穴与过氧化氢发生电化学反应, 引起光电流的动态变化. 通过监测光电流响应, 不仅可以实现对过氧化氢的精准检测, 还可反推待测物的浓度, 从而完成定性或定量分析.

然而, 传统的氧化酶催化反应界面受限于固-液两相体系, 其氧气供应完全依赖于水溶液中的溶解氧. 受限于溶解氧在水中的低溶解度(约 8.5 mg/L, 25 °C)及较慢的扩散速率(约 2×10^{-9} m²/s)^[21], 反应界面的氧气难以及时补充, 导致酶催化效率下降. 此外, 环境温度、压力等因素的波动也会影响溶解氧浓度, 严重制约了传感器的检测范围、准确性及稳定性. 通过模仿自然界中特定的物理化学现象或结构特征, 研究者已开发出多种人工仿生材料, 并在多个领域实现了多元化应用^[22-24]. 在此基础上, 针对传统体系中氧气传输受限的核心问题, 本团队进一步受自然界中超疏水现象的启发^[25-27], 创新性地提出了“固-液-气三相反应界面”的概念^[28-30]. 前期研究以一维纳米线阵列为载体构建三相酶催化反应界面, 通过结构设计实现了电荷传输和氧气传输的同步加速, 成功将传感器的线性检测范围提升 10 倍以上^[31-35]. 但一维结构纳米线阵列比表面积有限, 导致氧化酶与氧气、底物的接触效率仍有待优化.

相对于传统一维阵列结构, 三维纳米结构凭借其巨大的比表面积^[36], 不仅能够通过多重散射效应增强光能捕获能力^[37], 更为氧化酶提供了高密度的负载位点. 因此, 将三维纳米结构与表面润湿性调控策略相结合, 能够使得氧化酶活性位点与氧气、底物的接触效率显著提升, 从而加速催化反应动力学. 这在理论上可突破现有的性能瓶颈, 进一步提升光电化学传感器的综合性能.

本文通过两步水热法在氟掺杂氧化锡 (FTO) 导电玻璃上构建了具有三维枝状结构的 TiO₂ 纳米阵列. 经过选择性疏水和亲水化处理与氧化酶修饰后, 构筑了稳定的固 (TiO₂ 阵列)-液 (电解液)-气 (空气) 三相界面酶生物传感光电极, 保证气相氧气可直接扩散至酶活性中心. 与传统两相固-液电极 (图 S1, 见本文支持信息) 不同, 基于三维枝状结构 TiO₂ 纳米阵列制备的三相界面酶生物光电极浸没在水溶液中时, 其顶部的氧化酶层被溶液浸湿, 而底部因疏水特性仍保持与气相接触 [图 1(A)], 从而为氧气的高效传输提供了通道. 在氧气存在时, 氧化酶催化反应产物过氧化氢能够与半导体被光激发后产生的空穴反应, 使得基底收集到更多的电子, 通过检测光电流的变化可实现对待测物的检测 [图 1(B)]. 实验结果表明, 该三相界面酶电极线性检测范围较传统两相结构提升了 20 倍, 同时在 1800 s 内连续 18 次照光-挡光测试中表现出优异的稳定性 (相对标准偏差 < 2%). 这一设计为高灵敏度、高重复性的疾病标志物检测提供了可靠的技术支撑, 有望推动光电化学传感器在慢性病早期诊断及个性化治疗监测中的实际应用.

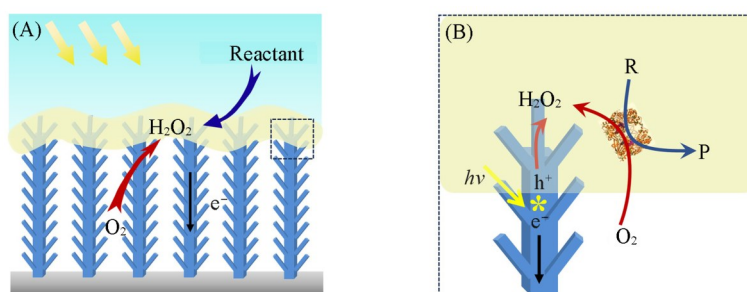


Fig. 1 Schematic illustration of the electrode structure

(A) The solid-liquid-gas three-phase oxidase-based photoelectrochemical electrode; (B) enlarged view of the interface reaction region. R: reactant, P: product.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇、丙酮、钛酸四丁酯、二乙醇胺、2-丁酮、浓盐酸、环己烷、壳聚糖、葡萄糖、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、氯化钾和过氧化氢(质量分数30%)为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 戊二醛为分析纯, 麦克林化学试剂有限公司; 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-全氟辛基三氯硅烷(PFOTS, 纯度97%)、三氯化钛(质量分数15%~20%, 盐酸溶液), 安耐吉化学有限公司; 葡萄糖氧化酶(120 U/mg), 日本Toyobo公司。

Regulus 8230扫描电子显微镜(SEM), 日本Hitachi公司; CHI-660F电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; SPV-5等离子清洗机, 东莞晟鼎精密仪器有限公司; Microsolar 300氙灯光源, 北京泊菲莱科技有限公司; TecnaiG2F20透射电子显微镜(TEM), 美国FEI公司; SmartLabSE X射线粉末衍射仪(XRD), 日本Gigaku公司; JC2000D6接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; MP516溶解氧测定仪, 上海三信仪表厂。

1.2 三维枝状TiO₂纳米阵列的制备

三维枝状TiO₂纳米阵列的合成通过两步水热法完成。第一步制备一维TiO₂纳米线阵列。配制由1.2 mL钛酸四丁酯、10 mL盐酸(质量分数37%)、0.1 mL乙醇及1.9 mL 2-丁酮组成的混合前驱体溶液, 并将该溶液转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中。随后, 将预先在表面修饰有TiO₂纳米晶种层^[38]的氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃基底浸入该反应釜内衬, 使导电面朝下斜靠在内衬中, 将反应釜密闭后于170 °C恒温反应5 h。反应结束后取出样品, 依次用水和乙醇洗涤, 去除未反应的前驱体溶液成分, 自然干燥后置于400 °C马弗炉中煅烧1 h, 得到一维TiO₂纳米线阵列。第二步制备三维枝状TiO₂纳米阵列。配制由10 mL去离子水、0.2 mL盐酸(质量分数37%)和0.2 mL三氯化钛盐酸溶液(15%~20%, 质量分数)组成的混合液, 并转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 将第一步制备的一维TiO₂纳米线阵列浸入反应釜内衬, 密闭后于80 °C下进行二次水热反应(2 h)。反应结束后, 洗涤样品并于空气中自然干燥, 随后将样品置于马弗炉中, 在空气氛围中于400 °C下再次煅烧1 h, 最终得到三维枝状TiO₂纳米阵列(B-TiO₂)。

1.3 三维枝状TiO₂纳米阵列三相界面酶电极的制备

电极表面浸润性调控: 为了构建三相界面, 首先对三维枝状TiO₂纳米阵列进行疏水化处理。将样品浸入10 mL含有0.05%(体积分数)1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-全氟辛基三氯硅烷的环己烷溶液中, 静置1 h以完成氟硅烷在TiO₂表面的自组装。随后, 用无水乙醇清洗以去除未反应的硅烷残留物, 最后将样品置于120 °C烘箱中热处理1 h, 通过形成Si—O—Ti共价键, 使三维枝状TiO₂纳米阵列表面呈疏水特性。

氧化酶修饰: 将疏水化处理的TiO₂纳米阵列置于等离子清洗机中, 控制暴露面积为0.25 cm², 在100 W功率下进行8 s氧等离子体处理, 以去除表层疏水基团, 从而暴露亲水性TiO₂活性位点。随后, 将5 μL氧化酶混合溶液滴加在经氧等离子体处理后的亲水区域, 干燥后得到酶电极。其中, 氧化酶混合溶液的配制方法: 将20 mg/mL葡萄糖氧化酶水溶液、2 mg/mL壳聚糖醋酸水溶液(醋酸质量分数为

1%)、水和5%戊二醛水溶液以体积比为20:10:9:1混合. 该混合液通过壳聚糖提供生物相容性基质, 戊二醛作为交联剂固定酶活性位点. 作为对比, 传统两相酶电极的制备方法为将相同组成的氧化酶混合液直接滴加在未经疏水化处理的三维枝状TiO₂纳米阵列表面.

1.4 酶电极传感性能测试

所有光电化学与电化学测试均基于电化学工作站, 采用三电极体系进行测试. 具体配置为: 以三维枝状TiO₂纳米阵列制备的电极作为工作电极, 以铂丝电极作为对电极, Ag/AgCl作为参比电极, 电解质溶液为pH=7、0.2 mol/L磷酸盐缓冲溶液(PBS). 在光电化学测试过程中, 采用全光谱氙灯作为光源, 并通过调节光源与工作电极的距离, 使照射在电极表面的光强控制约为10 mW/cm². 采用线性扫描伏安法测试时, 电位扫描区间为-0.2~0.6 V, 扫描速度设定为50 mV/s. 采用计时电流法测试时, 工作电位设定为0.1 V, 记录电流随时间的变化, 以评估电极的响应特性及稳定性. 在考察溶解氧浓度对传感检测结果的影响时, 通过向电解质溶液中通入N₂气来降低溶液中的溶解氧浓度, 并使用溶解氧测定仪精确测量电解质中的溶解氧浓度, 测试过程中搅拌速度为600 r/min.

2 结果与讨论

2.1 电极结构与形貌表征

采用SEM对所制备一维TiO₂纳米线阵列及三维枝状TiO₂纳米阵列的表面形貌与截面结构进行了表征. 如图S2(见本文支持信息)所示, 一维TiO₂纳米线阵列呈现出高度有序的垂直生长取向, 其整体高度约为5 μm. 由图2(A)可观察到, 单根纳米线通过交织作用形成微米孔状结构, 且纳米线直径在20~80 nm范围内呈现离散分布特征. 经过二次生长工艺后, TiO₂纳米阵列的高度仍然保持在5 μm(图S3, 见本文支持信息), 但其形貌特征发生了显著变化, 即在一维纳米线骨架的基础上, 成功构筑了三维分枝状结构[图2(B)]. 进一步通过高倍SEM观察[图2(C)], 三维枝状TiO₂纳米阵列的分枝平均长度约为100 nm. 值得注意的是, 分枝结构的引入并未完全填充纳米线间的间隙, 这种保留的间隙可能为后续构建氧气传输通道提供了物理空间基础, 对提升酶催化反应中气体扩散效率具有潜在价值.

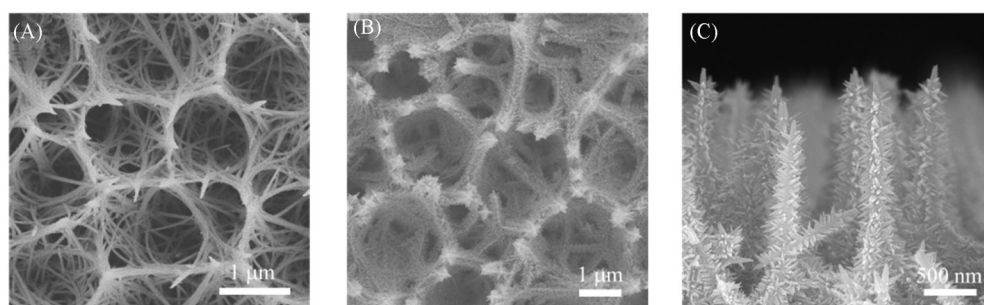


Fig. 2 Top-view SEM image of one-dimensional TiO₂(A), top-view SEM image of B-TiO₂(B) and side-view SEM image of B-TiO₂(C)

图3(A)示出了通过水热法制备的一维TiO₂纳米线阵列与三维枝状TiO₂纳米阵列的X射线衍射(XRD)谱图. 结果显示, 两种形貌的TiO₂纳米结构在特征衍射峰位($2\theta=36.04^\circ, 54.42^\circ, 62.68^\circ$)及相对强度上高度一致, 分别对应金红石相TiO₂的(101), (211)和(002)晶面(JCPDS No. 21-1276)^[39], 其余衍射峰可归属为FTO导电基底的贡献. 值得注意的是, B-TiO₂(002)晶面衍射峰强度显著增强($I_{002}/I_{101}=1.6$), 这一现象表明样品中存在明显的[001]晶向择优生长的行为.

为了进一步探究三维枝状TiO₂纳米阵列的微观结构特征, 采用TEM对三维枝状TiO₂纳米阵列进行表征. 如图3(B)所示, 单根三维枝状TiO₂纳米阵列的中心仍保持为纳米线结构, 其侧面分布着上下方向延伸的枝状结构, 形成了典型的“主干-分枝”微纳结构. 通过高分辨透射电子显微镜(HRSEM)发现, 三维枝状TiO₂中心纳米线区域呈现清晰的晶格条纹[图3(C)], 晶面间距为0.325 nm, 对应于TiO₂的

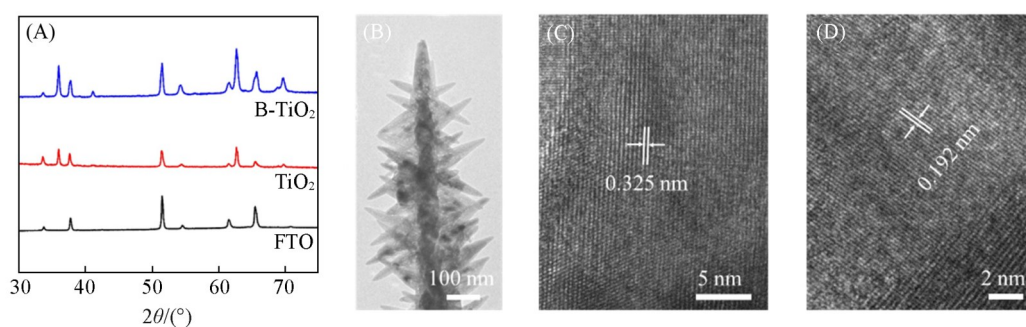


Fig. 3 XRD patterns of the FTO substrate, one dimensional TiO_2 and B- TiO_2 (A), TEM image of the B- TiO_2 (B), HRTEM image of the central nanowire(C) and HRTEM image(D) of the branched nanoarray structure

(110)晶面；而分枝状结构[图3(D)]晶面间距为0.192 nm，对应于 TiO_2 的(200)晶面。

2.2 电极光电化学性能

基于以上形貌结构表征结果，进一步通过光电化学测试考察了一维 TiO_2 纳米线阵列与三维枝状 TiO_2 纳米阵列的性能。如图4(A)所示，在暗态条件下，两种纳米结构电极的背景电流高度一致，表明其本底电化学行为无显著区别；然而在全光谱氙灯光照条件下，三维枝状 TiO_2 纳米阵列展现出显著增强的光电流响应。在0.4 V (vs. Ag/AgCl)电位时，其光电流达到8.82 μA ，较一维纳米线阵列(6.19 μA)提升约42.5%。这一显著差异表明，三维枝状纳米结构通过增大光吸收面积、优化光子捕获效率及光生载流子的产生与分离过程，有效提升了整体的光电化学性能。

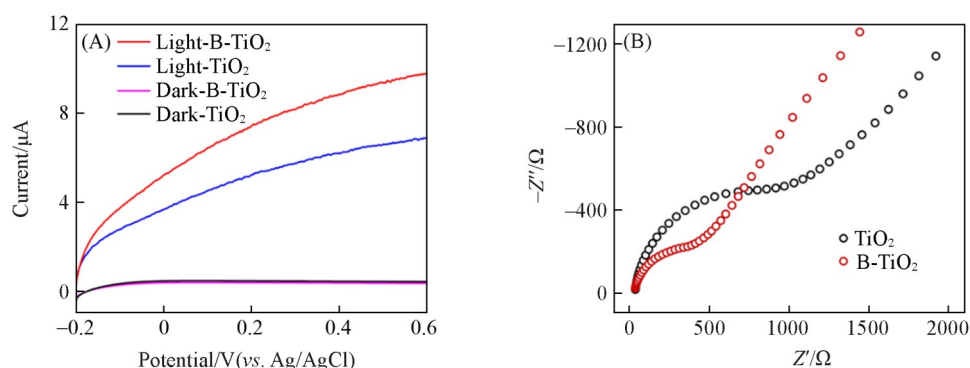


Fig. 4 Linear sweep voltammogram of one-dimensional TiO_2 and B- TiO_2 photoelectrode, recorded both in the dark and under light irradiation(A), electrochemical impedance spectra(EIS) of one-dimensional TiO_2 and B- TiO_2 under light irradiation(B)

如图4(B)所示，在三维枝状 TiO_2 纳米阵列的Nyquist图谱中，电荷转移过程对应的半圆弧直径显著小于一维纳米线阵列。这一结果揭示了三维枝状结构 TiO_2 纳米阵列在电极与电解质界面处的电荷传输阻力大幅降低，有利于光生载流子的快速迁移和收集，从而减少复合损失，增强光电转换效率。

综合光电流响应与阻抗测试结果，三维枝状 TiO_2 纳米阵列相较于一维结构，在载流子产生、传输及收集环节均表现出更优的协同效应，验证了其作为光阳极材料的结构优势。

2.3 三相酶电极结构及酶催化反应动力学

为了构建具备固-液-气三相界面的酶生物光电极，采用低表面能的有机分子PFOTS对三维枝状 TiO_2 纳米阵列进行疏水化处理，以形成具有疏水性质的光响应材料。随后，通过等离子清洗技术对特定区域进行处理，使该区域接枝的PFOTS断裂，从而使纳米阵列顶端区域恢复亲水性。最后，将一定量的葡萄糖氧化酶混合液滴加至亲水区域并干燥，成功构筑了具有三相界面的酶生物光电极。如图5(A)所示，三相酶电极的平面SEM照片清晰揭示了电极的结构特征，其在等离子处理区域被氧化酶覆盖，而未处理区域仍保持三维枝状 TiO_2 纳米阵列的原始形貌。图5(B)进一步展示了氧化酶在阵列顶

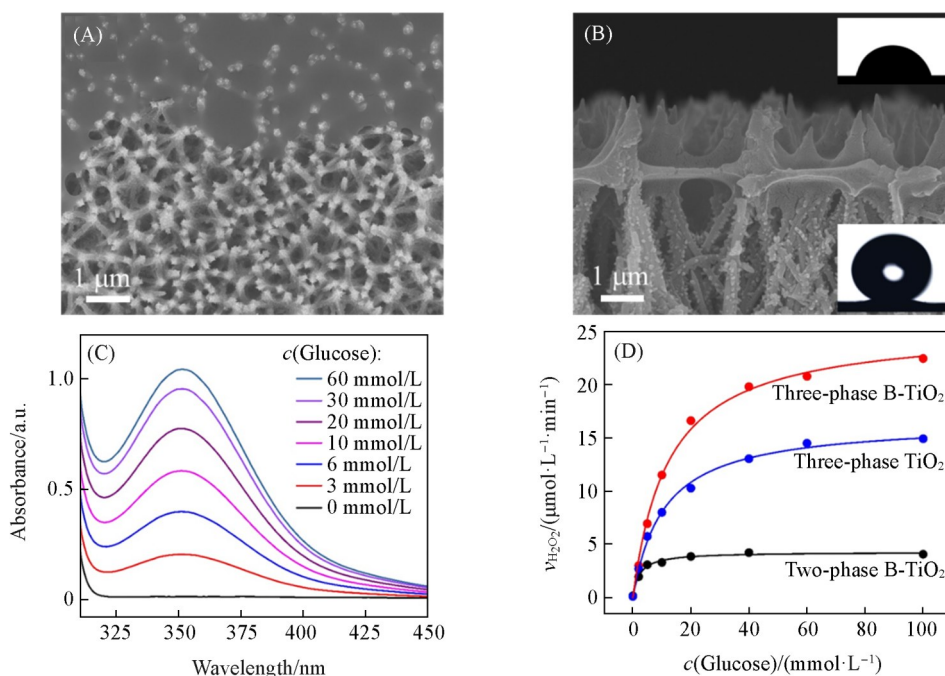


Fig. 5 Top-view SEM image of the oxidase-based electrode(A), side-view SEM image of the oxidase-based electrode, photographs of a water droplet on the B-TiO₂ after superhydrophobic treatment(bottom) and on the oxidase-based photoelectrode(top)(B), absorption spectra of H₂O₂ generated at different glucose concentrations within the three-phase system(C), H₂O₂ generation rate relayed on B-TiO₂ based three-phase electrode, one-dimensional TiO₂ based three-phase electrode and traditional two-phase electrode(D)

端的分布特征, 其与纳米阵列的接触深度约为 1.5 μm, 酶层的厚度约为 200 nm. 通过接触角测试 [图 5(B) 右下插图] 可以看出, PFOTS 疏水化处理后的纳米阵列表面接触角为 (165±2)°, 证实了其超疏水性质; 而负载氧化酶后, 电极表面接触角降至 (65±2)° [图 5(B) 右上插图], 表明其亲水性恢复, 从而确保与溶液的有效接触.

该三相酶电极的独特设计为氧气传输与催化反应提供了双重优势. 酶层下方疏水区域形成的氧气传输通道可实现气相氧气向酶催化界面的快速扩散, 从而为酶催化反应提供充足且恒定浓度的氧气; 而表面亲水的酶层能够与溶液充分接触, 为氧化酶催化反应及后续光电化学检测提供丰富的反应位点. 这一结构有效解决了传统两相体系中氧气扩散受限的问题, 从而显著提升了酶催化反应的效率.

为了量化三相结构对酶催化动力学的影响, 采用碘化显色法并结合分光光度法对氧化酶催化反应产物过氧化氢的浓度进行了量化分析^[40]. 以葡萄糖氧化酶为例, 图 5(C) 示出了三维枝状 TiO₂ 纳米阵列构筑的三相酶电极在不同葡萄糖浓度中时, 过氧化氢与碘化试剂溶液反应后的吸收曲线. 从图中可以看出, 随着葡萄糖浓度的增加, 中心峰位为 355 nm 的吸收峰强度呈持续增强趋势, 表明酶催化产物过氧化氢的生成量与底物浓度呈正相关. 根据朗伯-比尔定律计算不同葡萄糖浓度下的过氧化氢生成速率, 并绘制动力学曲线 [图 5(D)]. 结果表明, 当葡萄糖浓度低于 20 mmol 时, 过氧化氢的生成速率随葡萄糖浓度的增加而快速上升; 葡萄糖浓度进一步升高后, 过氧化氢的生成速率趋于平缓, 这一趋势符合经典的米氏 (Michaelis-Menten) 动力学模型. 米氏方程的表达式为

$$v = (v_{\max} [S]) / (K_m + [S]) \quad (1)$$

式中: v (μmol·L⁻¹·min⁻¹) 为酶催化反应速率, K_m (mol/L) 为米氏常数, $[S]$ (μmol/L) 为酶催化底物浓度. 通过非线性拟合分析, 基于三维枝状 TiO₂ 纳米阵列的三相酶电极体系展现出显著优势: 其最大反应速率 (v_{\max}) 达到 21.61 μmol·L⁻¹·min⁻¹, 而传统两相酶电极体系的 v_{\max} 值仅为 2.11 μmol·L⁻¹·min⁻¹, 前者约为后者的 10.24 倍. 这一结果表明, 三相电极的构筑有效促进了酶催化反应动力学. 这是因为三相结构

可以保证氧气能够由气相快速传输到酶催化反应界面,使得反应界面氧气浓度保持较高水平,进而确保底物浓度较高时仍然可以有充足的氧气供给到酶催化反应活性中心.而对于传统的两相体系,酶催化反应所需氧气只能通过低浓度的溶解氧从溶液中缓慢扩散到反应界面.此外,基于一维TiO₂纳米线阵列构筑的三相酶电极,其 v_{\max} 为15.88 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ [图4(D)和图S4,见本文支持信息],表明在原有的一维结构基础上引入三维枝状结构,能有效增加所负载的酶与溶液的接触面积及暴露更多的活性位点,进一步提升催化效率.

2.4 光电化学传感性能

在基于氧化酶的光电化学传感器中,过氧化氢作为关键中间产物,其检测能力直接决定了对底物的响应性能.为了验证三相界面酶电极对过氧化氢的检测特性,采用线性扫描伏安法考察了基于三维枝状TiO₂纳米阵列所制备的三相界面酶电极在暗态与光照条件下对过氧化氢的响应差异.如图6(A)所示,在暗态条件下,向空白电解质溶液中加入过氧化氢,浓度为1 mmol/L时,输出电流(红色曲线)与背景电流(黑色曲线)完全重合,表明传统电化学方法在-0.2~0.6 V电位范围内无法有效检测过氧化氢.然而,在光照条件下,空白溶液的背景光电流(蓝色曲线)显著增加且随电位升高呈上升趋势;当体系中过氧化氢浓度为1 mmol/L时,光电流(粉色曲线)进一步提升,表明光电化学方法能够有效捕捉过氧化氢的存在.值得注意的是,扣除背景电流后的绝对响应值在工作电位高于0.1 V时趋于稳定,因此后续实验将工作电位设定为0.1 V,以确保检测信号的可靠性.

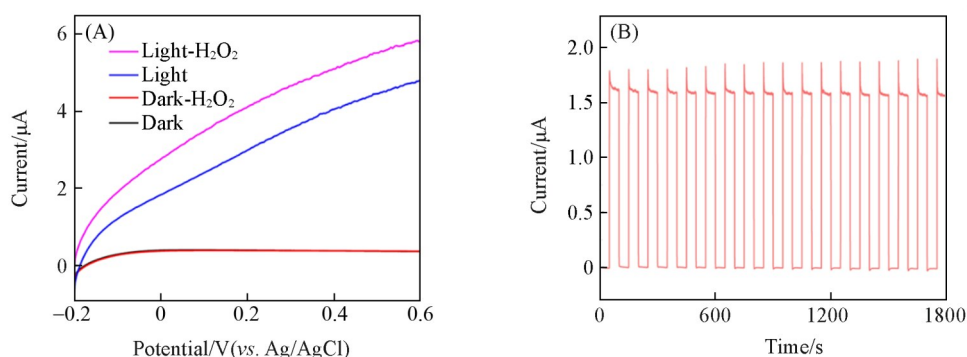


Fig. 6 Linear sweep voltammogram of B-TiO₂ based three-phase photoelectrode in response to 1 mmol/L H₂O₂, recorded in the dark and under light irradiation(A) and time-based photocurrent response of the B-TiO₂ based three-phase electrode in PBS during on/off irradiation cycles over a duration of 1800 s(B)

稳定性是光电传感器性能的另一重要评价指标.如图6(B)所示,将基于三维枝状TiO₂纳米阵列的三相界面酶电极置于空白缓冲溶液中,在1800 s的间歇性光照循环测试中,其暗态条件下的电流与光响应电流均保持高度稳定.通过计算,光电流响应的相对标准偏差<2.0%,表明该三相界面酶电极体系具有优异的抗漂移能力与长期稳定性.

图7(A)示出了以三维枝状TiO₂纳米线阵列为基底构筑的三相界面酶电极在葡萄糖检测中的计时电流曲线.当葡萄糖浓度从0 mmol/L递增至40 mmol/L时,体系的光电流响应随底物浓度升高而持续增加,呈现出良好的浓度依赖性.相比之下,传统固-液两相界面酶电极(图S5,见本文支持信息)在低浓度范围内(0~4 mmol/L)同样表现出光电流响应随葡萄糖浓度增加而上升的趋势,但当浓度进一步提高时,电流响应值不再增加,无法实现高浓度葡萄糖的有效检测.通过取光电流平台值与葡萄糖浓度对数值作图[图7(B)],三相界面酶电极在0.2~20.0 mmol/L葡萄糖浓度范围内展现出线性响应特性.而传统固-液两相电极[图7(B)插图]的线性检测上限只能到达1.0 mmol/L.这一显著差异源于三相界面中氧气浓度的稳定供给,其通过疏水通道与亲水酶层的协同作用,有效缓解了传统体系中因氧气扩散受限导致的动力学抑制问题,从而拓宽了线性检测范围.

当溶液中溶解氧浓度发生变化时,所构建的三相界面酶电极同样具有良好的检测稳定性.如

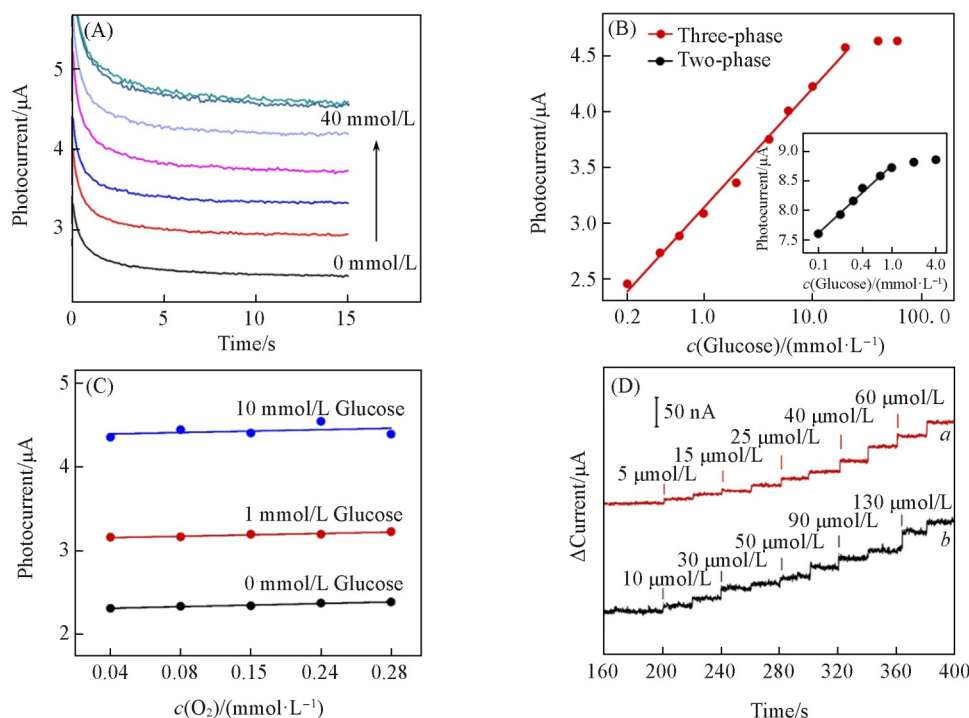


Fig. 7 Effect of varying glucose concentrations on photocurrent responses based on B-TiO₂ three-phase photoelectrode(A), calibration curve depicting the relationship between photocurrent and glucose concentrations(B), photocurrent output in response to different oxygen concentrations in the electrolyte(C), amperometric *i-t* curves for B-TiO₂(a) and one-dimensional TiO₂-based three-phase photoelectrode(b) at low glucose concentrations(D)

(A) Concentration/(mmol·L⁻¹) from bottom to up: 0, 0.8, 2, 0, 4, 0, 10, 0, 20, 0, 40, 0.

图7(C)和图S6(见本文支持信息)所示,在葡萄糖浓度分别为0, 1和10 mmol/L的PBS缓冲溶液中,基于三维枝状TiO₂纳米阵列的三相界面酶电极的光电流响应值并没有发生明显的改变,这表明所得到的传感光电极具有较好的抗溶解氧波动性能.这一优异性能赋予了三相界面酶电极在实际检测场景中的高检测准确性.另外,基于三维枝状结构TiO₂纳米阵列构建的三相界面光电化学酶电极的最低检出限可低至5 μmol/L[图7(D)曲线a],而相同实验条件下,基于一维纳米线构建的传感电极其最低检出限为10 μmol/L[图7(D)曲线b].这一结果表明,基于三维枝状结构TiO₂纳米阵列构建的三相界面酶电极,不仅能够提升酶催化本征动力学,还能通过结构优势提升检测灵敏度,使其在葡萄糖检测中展现出更优异的传感性能.最后,对同一电极连续进行5次葡萄糖光电流响应情况测定,结果显示,连续5次的相对标准偏差为3.2%(图S7,见本文支持信息),且经过多次传感测试后,电极的形貌及疏水性(图S8,见本文支持信息)均未发生明显改变.

3 结 论

构建了具有三维枝状结构的TiO₂纳米阵列固-液-气三相界面酶光电极.该三维结构在保持5 μm高度的同时,通过分枝状微结构与晶向择优生长显著提升了光电化学性能,在光照条件下光电流较一维纳米线阵列提升42.5%,且电荷转移阻力大幅降低.进一步通过PFOTS疏水化与等离子清洗润湿性协同设计构建的三相酶光电极,实现了氧气的高效传输与稳定供给,其最大酶催化反应速率为21.61 μmol·L⁻¹·min⁻¹,为传统两相体系的10.24倍,同时将葡萄糖检测线性范围扩展至0.2~20.0 mmol/L,最低检出限降至5 μmol/L,并展现出优异的抗溶解氧干扰稳定性.本研究验证了三维枝状结构与三相界面设计对光电化学传感性能的协同增强作用,为解决氧气传输瓶颈提供了新策略.未来,通过进一步优化电极结构以实现更高的灵敏度和选择性,有望将该技术应用于其它生物分子的检测,为生物医学

诊断和环境监测等实际应用提供更有力的技术支持。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20250330>。

参 考 文 献

- [1] Jia Y., Chen S., Wang Q., Li J., *Nanoscale*, **2024**, 16(6), 2834—2846
- [2] Xu X., Zhang H., Li C. H., Guo X. M., *Microchem. J.*, **2022**, 175, 107198
- [3] Mruga D., Berketa K., Dzyadevych S., Soldatkin O., *Trac-trend. Anal. Chem.*, **2025**, 193, 118471
- [4] Ding Z., Wang D., Chen L., Yu H., Zhou H., Zhou Y., Feng X., Jiang L., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(4), 2210674
- [5] Zhou K. T. Y., James S., Gaca M., Lecamwasam A., Dervisevic M., O'Neal D., Voelcker N. H., Ekinici E. I., *Diabetes Technol. Ther.*, **2024**, 26(12), 885—896
- [6] Liu H., Sun X., Dai Y., Zhang X., Xia F., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(2), 326—332
- [7] Arora P., Zheng H. Y., Munusamy S., Jahani R., Guan X. Y., *Electrophoresis*, **2024**, 45(21/22), 2034—2044
- [8] Shrikrishna N. S., Gandhi S., *J. Nanobiotechnology*, **2025**, 23(1), 663
- [9] Zheng D. L., Zhang R. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, 45(8), 20240183(郑德论, 张锐龙. 高等学校化学学报, **2024**, 45(8), 20240183)
- [10] Li Z., Meng X., Fang C., Yi Z., Wu Y., Liu X., Zhong W., Zhang L., Xie Z., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(5), 874—880
- [11] Wang L. Y., Wei Y. P., Chen J. S., Zhu H., Liu X. P., Mao C. J., Jin B. K., *Sens. Actuators B: Chem.*, **2026**, 447, 138810
- [12] Dashtian K., Zahedpour F., Foroozandeh A., Abdouss M., Hajati S., Golzani M., *Trac-trend. Anal. Chem.*, **2025**, 193, 118471
- [13] Deng H. M., Yang N., Xu J., Geng X. C., Yuan Y. L., Yuan R., Chai Y. Q., *Chem. Eng. J.*, **2025**, 522(15), 167103
- [14] Li Q., Fu S., Wang X., Wang L., Liu X., Gao Y., Li Q., Wang W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(51), 57471—57480
- [15] Zhao W. W., Xu J. J., Chen H. Y., *Biosens. Bioelectron.*, **2017**, 92, 294—304
- [16] Tang J., Wang Y., Li J., Da P., Geng J., Zheng G., *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2(17), 6153—6157
- [17] Zhang L., Ruan Y. F., Liang Y. Y., Zhao W. W., Yu X. D., Xu J. J., Chen H. Y., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(4), 3372—3379
- [18] Si Z. Z., Shao R., Li T., Yang M. H., *Microchim. Acta*, **2025**, 192(9), 568
- [19] Wilson G. S., Hu Y., *Chem. Rev.*, **2000**, 100(7), 2693—2704
- [20] Rahman M. M., Ahammad A. J. S., Jin J. H., Ahn S. J., Lee J. J., *Sensors*, **2010**, 10(5), 4855—4886
- [21] Cussler E., *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, 2nd Ed.*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **1997**
- [22] Nie C., Ma T., Chen T., Chu X., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(2), 333—342
- [23] He L., Luo Y., Zhang Y., Yan T., Liu J., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, 41(1), 95—100
- [24] Wen Z. X., Xin W. W., Xu Q., Chen W. P., Zhou T., Fang R. C., Kong X. Y., Jiang L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, 44(10), 20230116(闻治瑄, 辛伟闻, 徐倩, 陈伟鹏, 周腾, 房若辰, 孔祥玉, 江雷. 高等学校化学学报, **2023**, 44(10), 20230116)
- [25] Feng L., Li S., Li Y., Li H., Zhang L., Zhai J., Song Y., Liu B., Jiang L., Zhu D., *Adv. Mater.*, **2002**, 14(24), 1857—1860
- [26] Guittard F., Amigoni S., Darmanin T., *ACS Nano*, **2025**, 19(41), 36005—36026
- [27] Shome A., Das A., Borbora A., Dhar M., Manna U., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, 51(13), 5452—5497
- [28] Zhou Y. F., Ding Z. Y., Sun Q. H., Chen L. P., Wang D. D., Bao X. G., Feng X. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, 146(24), 16581—16589
- [29] Huang L., Zeng M., Li Y., Liu Z., Zhang J., Feng X., *ACS Sens.*, **2025**, 10(5), 3433—3440
- [30] Zhou H., Sheng X., Ding Z., Chen X., Zhang X., Feng X., Jiang L., *ACS Catal.*, **2022**, 12, 13690—13696
- [31] Wang D., Ding Z., Zhou H., Chen L., Feng X., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2021**, 4(9), 9401—9408
- [32] Wang Z., Chen L., Wang D., Ding Z., Zhang X., Feng X., Jiang L., *CCS Chem.*, **2022**, 4(3), 1044—1053
- [33] Wang D., Chen L., Ding Z., Feng X., *Sol. RRL*, **2020**, 4(8), 1900185
- [34] Wang D., Ding Z., Cheng H., Chen L., Feng X., *Sens. Actuators B*, **2023**, 392, 134125
- [35] Wang D., Chen L., Feng X., *Droplet*, **2023**, 2, e51
- [36] Mao D., Wang C., Li W., Zhou L., Liu J., Zheng Z., Zhao Y., Cao A. M., Wang S., Huang J., Huo F., Chen H., Mai L., Yu R., Wang L., Lu Y., Yu C., Yang Q., Yang Z., Zeng H. C., Zhao H., Tang Z., Zhao D., Wang D., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(3), 346—393
- [37] Sheng X., He D., Yang J., Zhu K., Feng X., *Nano Lett.*, **2014**, 14(4), 1848—1852
- [38] Liu J., Sheng X., Guan F., Li K., Wang D., Chen L., Feng X., *Chem. Sci.*, **2018**, 9(37), 7400—7404
- [39] He L., Liu Q., Zhang S., Zhang X., Gong C., Shu H., Wang G., Liu H., Wen S., Zhang B., *Electrochem. Commun.*, **2018**, 94, 18—22
- [40] Zhang J. Y., Ding Z. Y., Wang D. D., Chen L. P., Feng X. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(10), 3167—3174(张嘉懿, 丁臻尧, 王丹丹, 陈礼平, 封心建. 高等学校化学学报, **2021**, 42(10), 3167—3174)

(Ed.: F, K, S)