高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于p-n异质结CuO/TiO_2复合物高效的载流子分离能力构建超灵敏AFP光电化学分析

郑德论，张锐龙
（汕头职业技术学院建设生态学院，汕头 515041）

摘要 将TiO_2纳米粒子与Cu(pta) MOFs复合，通过高温煅烧策略制得CuO/TiO_2复合物．在最优实验条件下，基于复合物对可见光更强的吸收利用效率，CuO/TiO_2修饰的ITO电极展现出显著的光电化学(PEC)响应信号，其光电流值(59.4 μA)分别是单组分TiO_2和CuO粒子的15.5和7.4倍．线性扫描伏安法(LSV)测试结果证实CuO/TiO_2/ITO电极比CuO和TiO_2材料具有更大的LSV响应强度．这可归因于获得的薄片层状CuO粒子及其兼有的多孔隙特征促进了光的多重散射/反射效应，同时CuO/TiO_2复合材料具有的典型p-n异质结构(能级带隙匹配)大幅促进了光生电荷载流子(e^-/h^+)的分离与转移．选用戊二醛(GA)作为交联手臂分子，通过温和的醛胺反应将壳聚糖(CS)和anti-AFP抗体组装于CuO/TiO_2/ITO电极表面，再用牛血清蛋白(BSA)封闭活性位点，构建出PEC传感平台(BSA/anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO_2/ITO)，实现了对不同浓度甲胎蛋白(AFP)的高灵敏检测(检出限达到2.63×10^{-4} ng/mL)．制备的传感电极同时展示出良好的稳定性和选择性．

关键词 薄片层CuO粒子；CuO/TiO_2复合物；p-n异质结；光电化学传感器；AFP检测
中图分类号 O657；O614　　**文献标志码** A　　doi: 10.7503/cjcu20240183

Construction of an Ultrasensitive AFP Photoelectrochemical Analysis Based on the Efficient Carrier Separation Capability of p-n Heterojunction CuO/TiO_2 Complexes

ZHENG Delun*, ZHANG Ruilong
(*College of Construction and Ecology*, *Shantou Polytechnic*, *Shantou* 515041, *China*)

Abstract The p-n type composite materials are considered valuable materials to improve their photoelectrochemical (PEC) performance. In this paper, TiO_2 nanoparticles were composited with Cu(pta) MOFs, and the CuO/TiO_2 complex materials were prepared by the high-temperature calcination strategy. Under the optimal experimental conditions, based on the stronger absorption and utilization efficiency of visible light by the complexes, the CuO/TiO_2-modified ITO electrodes exhibited significant enhancement of the PEC response signal, with the photocurrent value (59.4 μA) 15.5 and 7.4 times higher than that of single-component TiO_2, and CuO particles, respectively. Linear scanning voltammetry (LSV) result confirmed that the CuO/TiO_2/ITO electrode had a greater LSV response intensity than the CuO and TiO_2 materials. It was attributed to the obtained lamellar layered CuO particles with porous features promoting the multiple scattering/reflection effect of light, while the typical p-n heterostructure

收稿日期: 2024-04-12. 网络首发日期: 2024-05-17.
联系人简介: 郑德论, 男, 博士, 实验师, 主要从事光电化学传感器和电分析化学方面的研究. E-mail: dlzheng@stpt.edu.cn
基金项目: 广东省科技创新战略专项资金(批准号: pdjh2023b0989)和广东省普通高校特色创新项目(自然科学)(批准号: 2023KTSCX335)资助.
Supported by Guangdong Special Fund for Scientific and Technological Innovation Strategy Project, China(No.pdjh2023b0989) and the Characteristic Innovative Projects of Guangdong Ordinary Colleges and Universities, China(No.2023KTSCX335).

(energy level band gap matching) of CuO/TiO_2 composites substantially facilitated the separation and transfer of photo-generated charge carriers (e^-/h^+). GA was chosen as the crosslinking arm molecule to assemble CS and anti-AFP on the surface of CuO/TiO_2/ITO electrodes through a simple aldolamine reaction, and then the active sites were closed with BSA, for which to construct a PEC sensing platform (BSA/anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO_2/ITO) and had achieved the high sensitivity detection of different concentrations of α-fetoprotein AFP (the detection limit reached to 2.63×10^{-4} ng/mL). This prepared sensing electrode demonstrated both good stability and satisfactory selectivity.

Keywords Thin-layered CuO particles; CuO/TiO_2 composite; p-n Heterojunction; Photoelectrochemical sensor; AFP detection

癌症是最致命的疾病之一，严重威胁人类生命健康，找到一种能够早期诊断癌症的方法极为重要. 作为生物标记物的一种，蛋白质生物标记物可以根据其在血清中的高低浓度表达来指示疾病状态. 甲胎蛋白(AFP)是一种胚胎特异性糖蛋白，已被广泛用作乳腺癌、胃癌、结直肠癌和肺癌等多种恶性肿瘤的重要蛋白质生物标志物[1]. 因此，低浓度和精确测定甲胎蛋白的方法将在癌症诊断中发挥重要作用. 最常用的甲胎蛋白检测方法有酶联免疫吸附法、荧光光谱法、高效液相色谱串联质谱法等[2]. 但这些方法大多存在成本高、操作过程复杂、灵敏度和选择性有限、检测时间长等缺点.

光电化学(PEC)传感技术具有成本低、灵敏度高和操作简便等优点，近年来备受关注. 在PEC分析中，光活性材料由于影响着PEC性能的提升而成为一个关键因素[3~5]. 迄今，各种类型的光活性材料已被用于PEC研究，如TiO_2[6]，ZnO[7]，WO_3[8]，CdS[9]，CuO[10]，WS_2[11]和金属有机框架(MOFs)[12]等. 然而，这些光活性材料存在一些固有的缺陷，如TiO_2是一种典型的n型金属氧化物，由于带隙较宽(~3.2 eV)，只吸收波长范围＜400 nm的紫外可见光(UV)[13,14]，而大多数生物大分子会受到紫外线的损伤. CuO作为p型半导体材料，表现出较窄的能级带隙(1.3~1.7 eV)[15]，但单组分的CuO粒子在光电化学过程中容易产生光腐蚀现象，且电荷载流子迁移滞缓和光电流输出不稳定[16~18]. 将TiO_2或CuO与其它光活性材料耦合形成带隙能级(E_g)匹配的p-n型异质结构被认为是有效的改性策略之一. 在这些结构类型材料中，不同成分之间能自发建立内部电场，并促进光激发的电子/空穴对(e^-/h^+)的空间分离，而且能减少其复合机率[19,20].

Peng等[21]制备了一种p-n型异质结构的Fe_2O_3/TiO_2(E_g分别为1.9和3.2 eV)光催化剂，可以提高太阳光的转换效率，并在光电化学水分解氧反应中表现出优异的性能. Singh等[22]构建的$BiVO_4/TiO_2$异质结构可以提高对光吸收的能力，同时以$BiVO_4/TiO_2$作为光电极材料，具有较高的光催化分解水活性. Gao等[23]报道了一种TiO_2(E_g=3.13 eV)和CdS(E_g=2.27 eV)形成的p-n异质结，具有在紫外区域明显增加的光吸收能力，基于CdS/TiO_2纳米复合构建的PEC传感器对亚硝酸盐检测具有低的检测限. Basnet等[24]基于CuO(E_g=1.7 eV)和TiO_2(E_g=3.2 eV)良好的带隙匹配关系制备的杂化纳米CuO-(R)TiO_2复合物能充分利用可见光的吸收，并实现对甲基蓝(MB)染料的高活性光催化降解. Zou等[25]通过直接煅烧Cu^{2+}掺杂材料，制备了一种新型p-n结CuO-ZnO，基于这种光电复合物诱导的信号放大策略构建的PEC免疫检测CA125方法展现出很高的灵敏度.

另一个改善光电性能的策略是制备特定形态或构造的薄层壁[26]、分层级结构[27]和高孔隙率等[28]. 具有薄层壁及多孔隙性的光活性材料由于其多重反射效应可以增强其光收集能力，从而在内部空隙中产生更多的电荷载流体. 同时，薄壁层具有增大的比表面积，可以为界面反应提供丰富的活性位点，从而促进光催化效率的进一步提升. Dinh等[29]制备了一种薄壳空心的Au/TiO_2光催化剂，具有大孔隙特征，表现出明显的光子活性行为. Pei等[30]通过在TaON粒子表面原位生长更薄片层石墨烯(GR)，得到了具有大空间分离活性位点的石墨烯@TaON复合材料，可以提高可见光驱动的CO_2还原性能. 然而，各种光电材料无法完全兼容，导致所制备的复合物材料的结构稳定性减弱，影响光电流的持续稳定输出[31].

本文基于CuO和TiO_2可形成带隙能级搭配的关系(E_g分别为~1.3 eV和~3.2 eV)，将TiO_2粒子和Cu(tpa)材料先后修饰于ITO电极表面，并对其进行高温热处理，制备了紧密连接的异质结CuO/TiO_2复

合材料. 紫外光谱表征结果表明，相比于单组分的CuO和TiO_2粒子，CuO/TiO_2复合物在可见光波长范围内具有明显增强的吸收性能. PEC实验结果表明，CuO和TiO_2的光电流响应值分别为8.0和3.84 μA，而CuO/TiO_2的PEC信号大幅提升至59.4 μA. 光电转换性能的改善可归因于材料紧密连接的p-n型异质结构，可以产生更多的光生电子对并实现其高效率分离；通过高温煅烧得到的裸露金属节点(Cu，Ti)和CuO薄片层具有大的比表面积，可用于提高光催化活性的位点；CuO粒子的多孔隙性特征有助于促进电解液的渗入穿透，同时有利于提高电荷的迁移速率. 采用戊二醛(GA)作为交联手臂分子，通过胺醛缩合反应将CS和抗体anti-AFP固载于CuO/TiO_2/ITO电极表面上，再用牛血清蛋(BSA)封闭其余位点，构建了BSA/anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO_2/ITO传感平台(图1). 分析性能测试结果表明，制备的传感器可实现对0.001~56.25 ng/mL浓度目标物甲胎蛋白(AFP)的定量测定，并具有低的检出限(2.63×10^{-4} ng/mL). 该传感器在测试过程中显示出良好的稳定性. 选择性实验结果表明，传感器对AFP抗原具有较好的特异性识别.

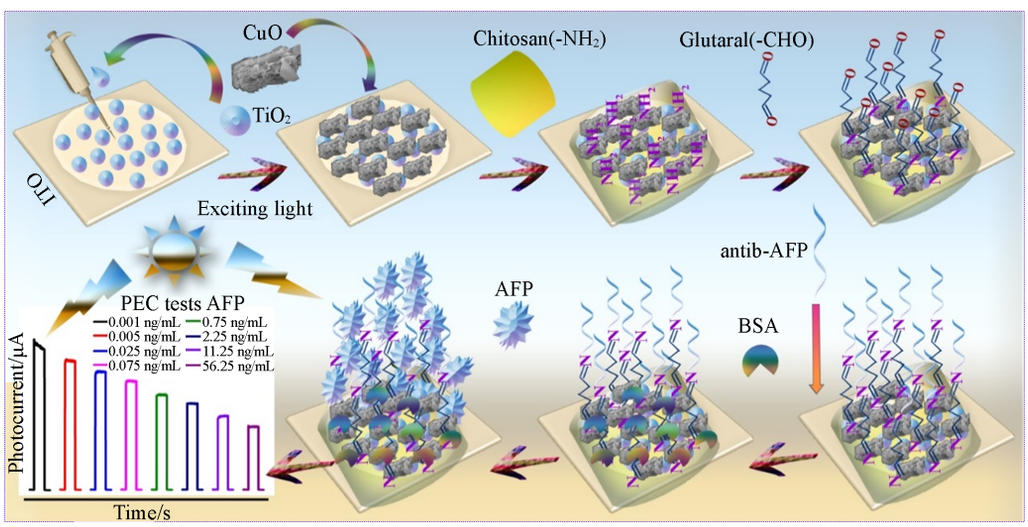


Fig. 1　Schematic illustration of the preparation process of proposed PEC biosensors for AFP detection

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

三水合硝酸铜[$Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$]、对苯二甲酸(tpa)、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)和磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)均为分析纯，购于上海阿拉丁试剂有限公司；铁氰化钾[$K_3Fe(CN)_6$]、亚铁氰化钾[$K_4Fe(CN)_6$]和无水乙醇均为分析纯，购于汕头西陇化工有限公司；牛血清蛋白(BSA)、甲胎蛋白抗体(anti-AFP)、甲胎蛋白抗原(AFP)、癌胚抗原(CEA)和前列腺特异抗原(PSA)，购于北京科跃中楷生物技术有限公司；实验用水均为二次蒸馏水(DDW).

CHI650E型电化学工作站，上海辰华仪器有限公司；300FEI型场发射扫描电子显微镜，德国ZEISS公司(SEM)；D8-ADVANCE型X射线粉末衍射仪(XRD)，德国Bruker公司；Lambda 950型紫外-可见分光光度计(UV-Vis)，美国Perkin Elmer公司；H1850型台式高速离心机，湖南湘仪仪器有限公司；PHS-25型pH酸度计，上海仪电科学仪器股份有限公司；AB135-S型电子分析天平，瑞士梅特勒-托利多仪器公司；PM203型光功率计，美国Thorlabs公司.

1.2　Cu(tpa)粒子的合成

参照文献[32]方法稍做改进合成Cu(tpa). 先将0.6 g(2.48 mmol) $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$与0.3 g(1.8 mmol)对苯二甲酸(tpa)溶解在5 mL水中，然后加入15 mL *N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)和15 mL乙醇. 随后，将混合物搅拌30 min，并转移到不锈钢内衬反应器(50 mL)中，加热至120 ℃反应16 h. 冷却到室温后，通过离心(8000 r/min，10 min)收集产物，分别用水和乙醇洗涤，于60 ℃真空干燥8 h，得到蓝色颗粒物Cu(tpa).

1.3 TiO_2/ITO, CuO/ITO, CuO/TiO_2/ITO 和 CS/CuO/TiO_2/ITO 修饰电极的制备

在修饰制备材料前，将氧化铟锡导电电极(ITO)依次置于丙酮、NaOH(1.0 mol/L)-乙醇混合液(体积比1∶1)和去离子水中各洗涤15 min. 然后，将18 mg TiO_2固体粉末超声分散溶解在10 mL去离子水中，再将8 μL 1.8 mg/mL TiO_2悬浮液滴涂到上述ITO电极表面，于室温下自然晾干，得到TiO_2/ITO电极.

将8 μL 1.8 mg/mL的Cu(tpa)蓝色悬浮液涂抹至TiO_2/ITO电极表面，室温下自然晾干，获得的修饰电极记为Cu(tpa)/TiO_2/ITO. 将上述修饰电极置于程控式高温干燥箱中，于550 ℃隔绝空气条件下煅烧1.5 h以使CuO和TiO_2材料形成紧密连接的界面，同时使CuO/TiO_2复合物牢固地黏附在ITO电极基底表面(CuO/TiO_2/ITO). 为了进行比照实验，单独修饰Cu(tpa)或TiO_2粒子到ITO电极表面，在相同煅烧条件下制得CuO/ITO和TiO_2/ITO修饰电极. 另外单独煅烧Cu(tpa)前体可制备得到CuO粒子. 将0.3%的壳聚糖(CS)溶液超声分散15 min，并取5 μL CS溶液覆盖在CuO/TiO_2/ITO电极表面，得到稳定的保护膜层修饰电极(CS/CuO/TiO_2/ITO).

1.4 PEC和电化学生物传感器的构建

将上述制备的电极滴涂上6 μL 5%的戊二醛(GA)溶液，自然晾干后，再滴加6 μL 25 μg/mL anti-AFP抗体溶液到CS/CuO/TiO_2/ITO电极表面，于4 ℃孵育3 h，交联剂分子GA的—CHO与CS和抗体含有的—NH_2通过温和的醛胺缩合反应，获得了anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO_2/ITO修饰电极. 最后，将6 μL BSA溶液(质量分数1%)覆盖在anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO_2/ITO表面30 min，并用PBS缓冲液(0.1 mol/L，pH=7.4)淋洗电极以除去非特异性物理吸附的BSA. 晾干后，将得到的BSA/anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO_2/ITO传感器电极于4 ℃保存，备用.

1.5 PEC与电化学检测

将上述传感器电极与不同浓度的AFP抗原反应30 min，得到的目标物孵育电极分别放入含有8 mL PBS缓冲液(pH=7.4，0.1 mol/L)的称量瓶中，以ITO电极为工作电极，饱和Ag/AgCl作为参比电极，铂丝作为对电极，在无偏压条件下，采用滤光片(λ≥420 nm)过滤激发光，光照强度为25 mW/cm^2，并每间隔10 s实行光照/挡光操作，进行PEC光电流测试. 使用自行搭建的光电化学设备(CHI 650E电化学站和氙灯光源)进行PEC测量. 电化学阻抗谱表征(EIS)在含有0.1 mol/L KCl的5.0 mmol/L $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$溶液中进行，测试电位0.172 V，频率范围1.0×10^4~0.1 Hz，电压振幅5.0 mV.

2 结果与讨论

2.1 Cu(tpa)与CuO的表征

通过SEM对制备样品的相关结构进行表征. 从图2(A)可以看出，Cu(tpa)的具有较好的结晶形

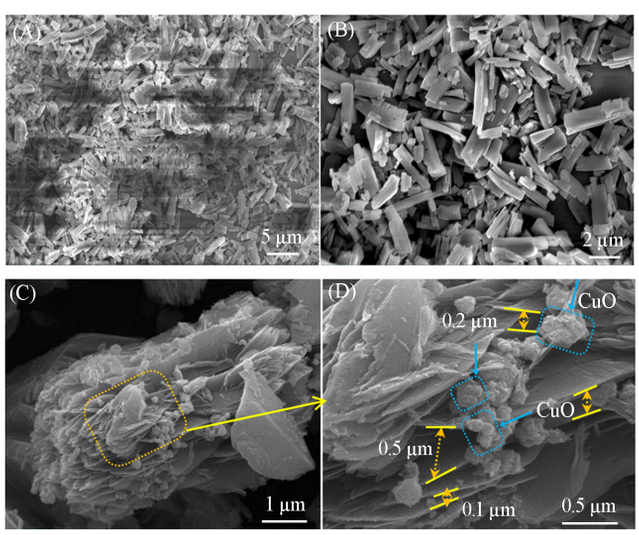


Fig. 2 Low(A, C) and high(B, D) magnification SEM images of Cu(tpa)(A, B) and CuO(C, D)

貌，其结晶体主要呈长方条形状，直径约2~5. 5 μm[图2(B)]. 经过高温煅烧后，样品呈现薄片层状组成物(这可能是由过热的气流上升导致)，同时表面凸出的小结块同片层化合物均为典型的CuO粒子组分[图2(C)和(D)]. 另外，这些片层结构之间存在大小为0. 2~0. 5 μm的空隙或孔径.

2.2 材料的表征、PEC性能及机理

采用粉末X射线衍射(XRD)技术表征了所制备材料的晶体结构. 如图3(A)所示，在2θ=25. 43°，37. 75°，48. 22°，54. 18°和55. 31°处的衍射峰分别归属为锐钛矿TiO_2(JCPDS，No. 73-1764)的(101)，(004)，(200)，(105)和(211)特征晶面. CuO的典型衍射峰在2θ=32. 43°，35. 54°，38. 85°，48. 79°，53. 58°和58. 36°处，分别对应于(110)，(002)，(200)，(112)，(020)和(021)晶面(PDF#04-0784)，表明Cu(tpa) MOFs已转化为CuO组份. 在图S1(见本文支持信息)中，Cu(tpa)的大部分衍射峰都与文献[32]报道的面心立方晶形一致，表明合成的Cu-MOFs材料纯度较高. 采用UV-Vis DRS模式对所制备材料的光学性能进行表征. 如图3(B)所示，CuO和TiO_2在380 nm波长的紫外光区域内具有小幅度捕集能力，但CuO/TiO_2形成复合物后，其在紫外-可见光区域展现出逐渐增强的吸收性能，同时表明该复合材料更有利于提高对太阳光的利用效率.

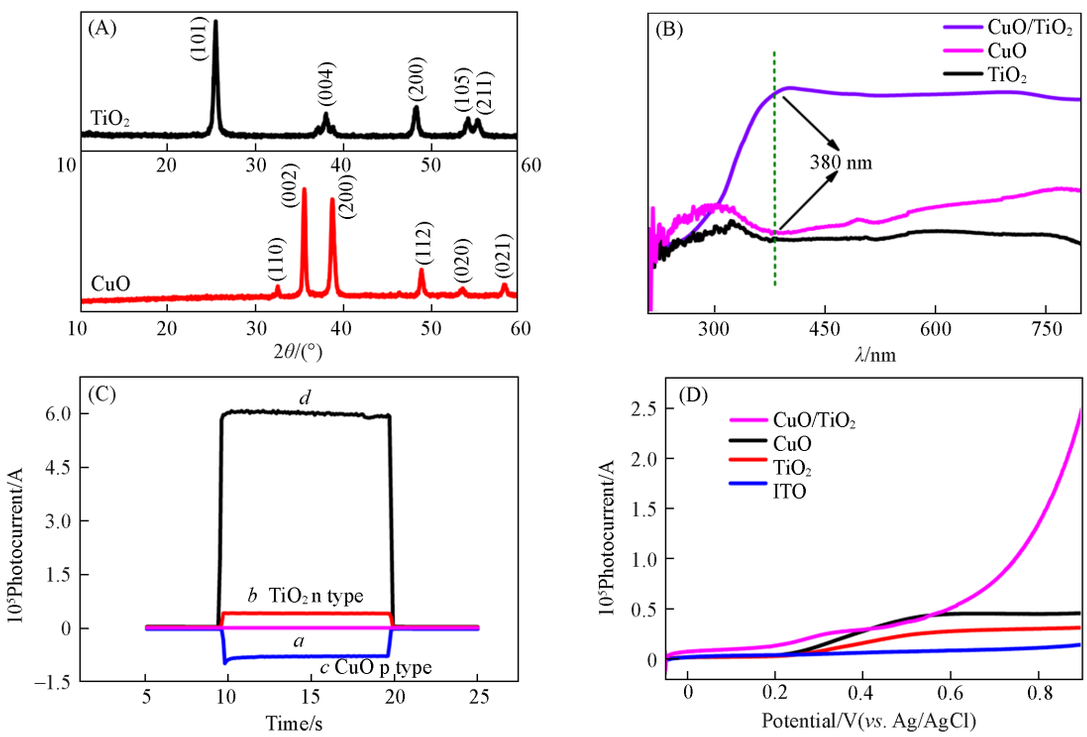


Fig. 3 XRD patterns of TiO_2 and CuO(A), UV-Vis spectra of TiO_2, CuO and CuO/TiO_2(B), PEC response of bare ITO(*a*), TiO_2/ITO(*b*), CuO/ITO(*c*), CuO/TiO_2/ITO(*d*) in 0. 1 mol/L PBS (pH=7. 4) containing 0. 15 mmol/L AA(C), LSV curves in 0. 1 mol/L Na_2SO_4 with a scan rate of 80 mV/s of the ITO, TiO_2, CuO and CuO/TiO_2 modified ITO electrodes(D)

采用PEC测试研究了不同修饰材料的光电流响应性能，所有测试在0. 1 mol/L PBS(pH=7. 4)缓冲溶液中进行. 如图3(C)所示，裸ITO电极没有任何光电流响应(曲线*a*). TiO_2/ITO修饰电极的PEC响应值为3. 84 μA(曲线*b*)，表明单种光活性材料不能有效提升其光子-电子转换效率，同时TiO_2受光照后的曲线变化证实其为n型半导体材料. 当CuO粒子被修饰到ITO电极后，其PEC响应值增大至8. 0 μA(曲线*c*)，这是由于煅烧衍生得到的CuO粒子特定薄壁层及其孔隙性结构促进了对光的吸收性能. 值得注意的是，CuO/ITO电极的光电流信号沿负极方向(向下)呈现，这是p型半导体材料的典型特性[15]，与其受光激发后产生的自由电子和空穴数量有关. 而在CuO/TiO_2/ITO修饰电极上，对应的PEC电流值大幅增加至59. 4 μA(曲线*d*)，分别为CuO和TiO_2的7. 4和15. 5倍. 这是因为CuO/TiO_2通过高温烧结形成的p-n型异质结复合物能显著提高光生载流子(电子-空穴对)的分离能力.

图3(D)为裸ITO和CuO，TiO_2，CuO/TiO_2修饰的ITO电极在0.1 mol/L Na_2SO_4溶液中的线性扫描伏安(LSV)曲线．在可见光照射下，相比于裸ITO电极，TiO_2具有明显的LSV响应，CuO/ITO修饰电极上的LSV响应信号较TiO_2增大了．而LSV曲线在CuO/TiO_2/ITO电极上获得最大的响应，表明复合物材料协同提高了其光子-电子的转换性能．

另外，由文献[16,26]可知，CuO的能级带隙(E_g)比TiO_2更小，而通过XPS光电子能谱表征和经验公式$E_{CB}=E_{VB}-E_g$(E_{CB}为导带电位，E_{VB}为价带电位)可知，TiO_2的E_{CB}与E_{VB}电位均比CuO的导带和价带电位更低．因此，CuO粒子能与TiO_2形成交错型异质能级结构．在可见光激发下，光诱导产生的电子从CuO的导带转移至TiO_2的导带，而空穴从TiO_2的价带转移到CuO的价带上，由此促进了电子-空穴对的迁移．同时，空穴可被电子供体AA迅速清除，最终引起光生电流的大幅提升(电子转移机理如本文支持信息中图S2所示)．

2.3 传感器的分析性能

图4(A)示出了利用所制备材料逐步构建传感平台的过程．将CS，GA和anti-AFP先后修饰到CuO/TiO_2/ITO电极上，它们对应的光电流值分别下降至56.0，52.1和48.2 μA(谱线*b*~*d*)，这是由它们的绝缘性和位阻空间效应引起的．PEC表征结果证明了AFP生物传感器已构建．

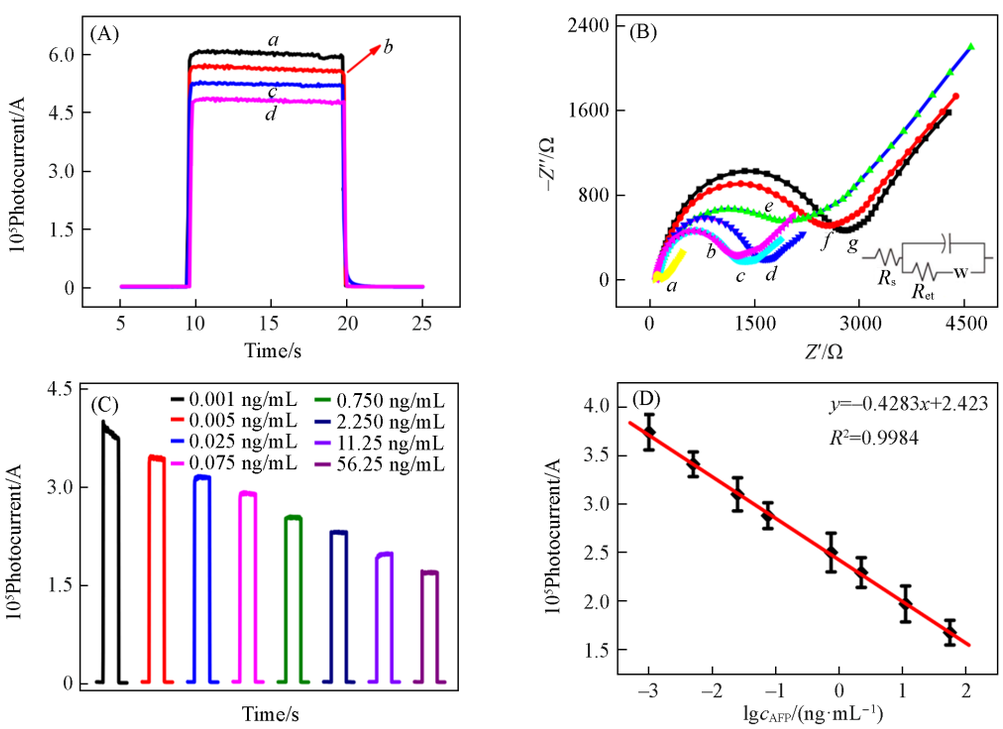


Fig. 4 PEC response of CuO/TiO_2/ITO(*a*), CS/CuO/TiO_2/ITO(*b*), GA-CS/CuO/TiO_2/ITO(*c*) and anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO_2/ITO(*d*) in 0.1 mol/L PBS(pH=7.4 containing 0.15 mmol/L AA)(A), EIS of bare ITO(*a*), TiO_2/ITO(*b*), CuO/ITO(*c*), CuO/TiO_2/ITO(*d*), CS/CuO/TiO_2/ITO(*e*), GA-CS/CuO/TiO_2/ITO(*f*) and anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO_2/ITO(*g*) in 5 mmol/L$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ containing 0.1 mol/L KCl(B), PEC response (C) and the corresponding calibration curve(D) of anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO_2/ITO sensor for the detection of different concentrations of target AFP

Inset of (B) is the schematic of the equivalent circuit.

电化学阻抗谱(EIS)是反映电极表面阻抗变化的重要技术之一，电子转移电阻(R_{et})可以通过Nyquist图中的半圆直径直接测定．以$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$作为氧化还原探针，通过EIS测量进一步考察了传感电极的逐步修饰过程．如图4(B)所示，裸ITO电极的小半圆对应的R_{et}值为140 Ω(谱线*a*)．与TiO_2/ITO修饰电极得到的R_{et}值(1445 Ω，谱线*c*)相比，CuO/ITO电极的R_{et}减小为1250 Ω(谱线*b*)，这表明薄壁层及孔隙性结构的CuO粒子能促进$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$在电极表面的电子转移．CuO/TiO_2/ITO的R_{et}值

为1750 Ω(谱线*d*)，这是由于复合物材料增加了电极修饰的膜层厚度，从而减弱电子发生传递的能力．当CS，GA和anti-AFP先后修饰到修饰电极上，获得的R_{et}值逐渐分别增加至2230，2500和2780 Ω(谱线*e*~*g*)，表明生物分子、蛋白质等差的导电性阻碍了电荷的传输速率．上述EIS结果与PEC表征基本对应一致，进一步表明光电传感平台制备成功．

将传感平台与不同浓度的AFP进行孵育，以考察PEC生物传感器的分析性能．如图4(C)所示，在优化实验条件下，PEC响应强度随着AFP浓度逐渐增加(0. 001~56. 25 ng/mL)而降低，并与AFP浓度的对数呈现出良好的线性关系，获得的LOD值低至2. 63×10^{-4} ng/mL(S/N=3)．回归方程为ΔI(μA)=−0. 4283 lg c_{AFP}(ng/mL)+2. 423[R^2=0. 9984，图4(D)]．为了评判所制备传感器在AFP检测中的分析性能，通过与其它分析方法(见本文支持信息表S1)比较，可知本文提出的PEC生物传感器显示出更好的检测性能．

2.4 传感器的稳定性、储存性和选择性

图5(A)为制备的PEC生物传感器的稳定性考察结果．在光照条件下，将传感器与10 ng/mL的AFP孵育后进行400 s(每10 s开/关)的循环测试，发现其光电流响应没有明显变化，表明该PEC生物传感器对AFP分析具有良好的稳定性．此外，当传感器在4 ℃下存放7 d后，与原来的光电流强度(100%)相比，其光电流减少至98. 1%．当储存时间超过14 h后，光电流下降到94. 7%[图5(B)]，表明anti-AFP的生物活性仍然保持良好．

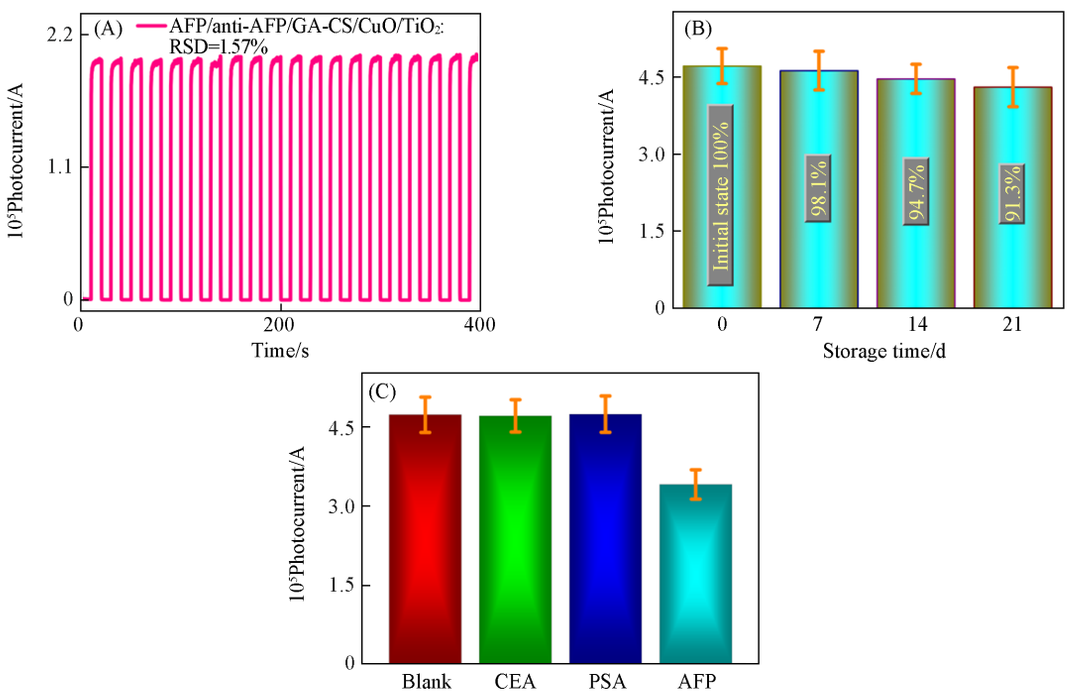


Fig. 5 Time-based photocurrent response of anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO$_2$/ITO electrodes after reaction with 10 ng/mL AFP and with light on and off cycles(A), photocurrent responses of the as-prepared biosensor after different storage time in 0. 1 mol/L PBS(pH=7. 4)(B), and the selectivity of the PEC biosensors to the blank, 0. 005 ng/mL CEA and PSA(C)

图5(C)示出了PEC传感器的选择性考察结果．通过测量与其它干扰物质如0. 005 ng/mL的癌胚抗原(CEA)、前列腺特异性抗原(PSA)和0. 05 ng/mL AFP孵育反应后的光电流响应，可以发现其光电流值只在存在AFP的情况下才发生明显变化，表明该PEC生物传感器对AFP检测具特异选择性．

2.5 实际样品分析

为了进一步研究PEC传感器检测AFP的可行性，用标准添加法测试了含有不同浓度AFP的人体血清样品．实验结果表明，其回收率在111. 7%~94. 4%之间(见本文支持信息表S2)，相对标准偏差RSD<3. 13%，表明该PEC传感平台对于AFP的临床分析具有适用性．

3 结　论

制备了一种紧凑连接的CuO/TiO_2复合光电材料，由其构建的BSA/anti-AFP/GA-CS/CuO/TiO_2/ITO传感平台实现了对AFP的预期检测．得益于CuO粒子的多孔隙性和薄片层结构产生的多重散射/反射效应，所制备的复合物材料显著提高了对可见光的捕获能力．尤为关键的是，CuO/TiO_2之间形成能级搭配的p-n型异质结，可激发更多的光诱导e^-/h^+对，并促进这些载流子的快速迁移和分离，从而极大地提升了光电流的响应性能．通过与其它报道的文献作比较，用所制备材料构建的PEC生物传感器应用于AFP检测显示出更高的分析灵敏度．该PEC传感器在AFP检测还表现出良好的稳定性和令人满意的选择性．基于CuO/TiO_2复合物材料出色的光-电转换性能，可以启发我们开发更多p-n型或异质结光活性材料的MOFs衍生产物，并深入应用于PEC研究领域．

支持信息见http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240183.

参　考　文　献

[1] Huang X., Cui B., Ma Y., Yan X., Xia L., Zhou N., Wang M., He L., Zhang Z., *Anal. Chim. Acta*, **2019**, *1078*, 125—134
[2] Li X., Pan X., Lu J., Zhou Y., Gong J., *Biosens. Bioelectron.*, **2020**, *158*, 112158
[3] Ren H., Dittrich T., Ma H., Hart J. N., Fengler S., Chen S., Li Y., Wang Y., Cao F., Schieda M., Ng Y. H., Xie Z., Bo X., Koshy P., Sheppard L. R., Zhao C, Sorrell C. C., *Adv. Mater.*, **2019**, *31*(8), 1807204
[4] Yu X., Wang Y., Chen X., Wu K., Chen D., Ma M., Huang Z., Wu W, Li C., *Anal. Chem.*, **2015**, *87*(8), 4237—4244
[5] Peng J., Zheng Z., Tan H., Yang J., Zheng D., Song Y., Lu F., Chen Y., Gao W., *Sens. Actuat. B: Chem.*, **2022**, *363*, 131863
[6] Wu F., Yu Y., Yang H., German L. N., Li Z., Chen J., Yang W., Huang L., Shi W., Wang L, Wang X., *Adv. Mater.*, **2017**, *29*(28), 1701432
[7] Kargar A., Sun K., Jing Y., Choi C., Jeong H., Zhou Y., Madsen K., Naughton P., Jin S., Jung G. Y., Wang D., *Nano Lett.*, **2013**, *13*(7), 3017—3022
[8] Zhang Z., Zhao C., Lin S., Li H., Feng Y., Gao X., *Fuel*, **2021**, *285*, 119171
[9] Jamal A. N., Ziaur R., Ali-Syed S. N., Azam K, Ian S. B., *J. Mater. Chem. A*, **2020**, *8*(40), 20752—20780
[10] Li C., He J., Xiao Y., Li Y., Delaunay J. J., *Energy Environ. Sci.*, **2020**, *13*(10), 3269—3306
[11] Li F., Zhou Y. L., Wang S. Y., Yin H. S., Chen Y., Luo H. Y., Ai S. Y., *Biosens. Bioelectron.*, **2020**, *151*, 111973
[12] Lv S., Zhang K., Zhu L., Tang D., *Anal. Chem.*, **2020**, *92*(1), 1470—1476
[13] Han S., Choi S. H., Kim S. S., Cho M., Jang B., Kim D. Y., Yoon J., Hyeon T., *Small*, **2005**, *1*(8/9), 812—816
[14] Kment S., Riboni F., Pausova S., Wang L., Wang L., Han H., Hubicka Z., Krysa J., Schmuki P., Zboril R., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*(12), 3716—3769
[15] Cots A., Bonete P., Gomez R., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, *10*(31), 26348—26356
[16] Zheng D., Xie J., Zheng S., Chen M., Chen Y., Gao W., *Microchem. J.*, **2023**, *190*, 108596
[17] Kecsenovity E., Endrodi B., Toth P. S., Zou Y., Dryfe R. A. W., Rajeshwar K, Janaky C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*(19), 6682—6692
[18] Hu G., Hu C. X., Zhu Z. Y., Zhang L., Wang Q., Zhang H. L., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, *6*(7), 8801—8808
[19] Jiang C., Moniz S. J. A., Wang A., Zhang T., Tang J., *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*(15), 4645—4660
[20] Wang S., Guan B. Y., Lu Y., Lou X. W. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*(48), 17305—17308
[21] Peng Z., Le Y., Lou X. W. D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 15076—15080
[22] Singh A. P., Kodan N., Mehta B. R., Held A., Mayrhofer L., Moseler M., *ACS Catal.*, **2016**, *6*(8), 5311—5318
[23] Gao B., Zhao X., Liang Z., Wu Z., Wang W., Han D., Niu L., *Anal. Chem.*, **2021**, *93*(2), 820—827
[24] Basnet P., Anderson E., Zhao Y., *ACS Appl. Nano Mater.*, **2019**, *2*(4), 2446—2455
[25] Zou K., Fu Y., Yang R., Zhang X., Du C., Chen J., *Anal. Chim. Acta*, **2020**, *1099*, 75—84
[26] Zheng D., Chen M., Peng J., Chen J., Chen T., Chen Y., Huang L., Gao W., *Mikrochim. Acta*, **2021**, *188*(10), 328
[27] Wang W., Jin C., Qi L., *Small*, **2018**, *14*, 1801352
[28] Wang H., Liu X., Wang S., Li L., *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, *222*, 209—218
[29] Dinh C. T., Yen H., Kleitz F., Do T. O., *Angew. Chem.*, **2014**, *53*(26), 6618—6623
[30] Pei L., Yuan Y., Bai W., Li T., Zhu H., Ma Z., Zhong J., Yan S, Zou Z., *ACS Catal.*, **2020**, *10*(24), 15083—15091
[31] Hwang Y. J., Boukai A, Yang P. D., *Nano Lett.*, **2009**, *9*(1), 410—415
[32] Wang X., Wang Q., Wang Q., Gao F., Gao F., Yang Y., Guo H., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*(14), 11573—11580

(Ed.: N, K)