材料研究与应用 2022,16(3):409-417 Materials Research and Application

DOI:10.20038/j.cnki.mra.2022.000310

# 超长 $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>纳米线类氧化酶活性及传感应用研究

李春凤,陈荔丝,吴芸芸,陶春兰,秦冬冬\*

(广州大学分析科学技术研究中心,化学化工学院,广东广州 510006)

**摘要:**合成稳定高效的纳米酶代替传统天然酶是目前酶催化领域的研究热点。采用适合大规模制备的溶液共沉淀法,在常温常压下合成了一种稳定的单斜相 $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>纳米线,其长度约为40 µm、长径比可达80 (40 µm/500 nm)。同时,研究了单斜相 $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>纳米线类氧化酶活性。结果表明,该纳米线具有广普的类氧化酶活性,对3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)、邻苯二胺(OPD)、2'-联氨-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)(ABTS)三种底物均表现出了良好的催化活性。另外,系统研究了pH、反应时间及催化剂和底物浓度 对单斜相 $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>纳米线催化活性的影响。结果表明,高酸度有利于体系双电子转移过程的进行,钒酸银纳米线的类氧化酶活性与催化剂和底物浓度正相关。利用经典的酶促反应动力学方程,得到了 $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>纳米线催化TMB氧化的动力学参数和基本规律。研究发现,其米氏常数( $K_m$ )为0.69 mmol·L<sup>-1</sup>,最大初始反应速率( $V_{max}$ )为1.8×10<sup>-7</sup> mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>,纳米线可以有效吸附并活化溶液中的分子氧,真实氧化剂为超氧自由基和单线态氧。在抑制酶促反应模式下,探索了 $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系作为传感平台定量检测生物小分子的能力,结果发现该系统对抗坏血酸具有良好的响应,检测限为6.9 µmol·L<sup>-1</sup>。基于钒酸银纳米线的类氧化酶活性,建立一种快速、简便、灵敏地检测抗坏血酸的比色法。

关键词: α-Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>;纳米线;纳米酶;传感器

**中图分类号:**O646 **文献标志码:** A **文章编号:**1673-9981(2022)03-0409-09

**引文格式:**李春凤,陈荔丝,吴芸芸,等.超长α-Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>纳米线类氧化酶活性及传感应用研究[J].材料研究与应用,2022,16 (3):409-417.

LI Chunfeng, CHEN Lisi, WU Yunyun, et al. Insight Into the Oxidase-like Activity of Ultralong  $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> Nanowire and Its Sensing Application[J]. Materials Research and Application, 2022, 16(3):409-417.

纳米酶是一类尺寸小于100 nm,具有类酶催化 活性的纳米材料。与天然酶相比,纳米酶种类丰富, 可以通过对组成、纳米微结构、反应环境等参数的人 工设计和调控,实现酶活性及反应机理的选择和优 化,从而满足不同体系的应用要求<sup>[1]</sup>。另外,纳米酶 具有成本低廉,易于大规模制备及回收,以及高稳定 性等优点,近年在疾病诊疗、传感分析、环境治理方 面的应用得到了长足的发展,是目前研究的热点<sup>[2]</sup>。 自2004年Scrimin教授<sup>[3]</sup>基于三氮唑环酮-金纳米粒 子催化转磷酸化反应而提出了纳米酶概念,以及 2007年阎锡蕴院士<sup>[4]</sup>发现四氧化三铁纳米粒子的类 过氧化物酶活性以来,各种具有类酶活性的材料被 陆续发现,如碳纳米材料、各种金属及合金、金属有 机框架化合物及金属氧化物等<sup>[5]</sup>。其中,由于金属 氧化物的高结晶性、灵活多变的表界面构建和修饰、 丰富的物种类别等特点,成为科研人员优先考虑的 对象。目前,金属氧化物所发现的类酶活性主要集 中在氧化酶、过氧化物酶、过氧化氢酶、超氧化物歧 化酶,且一种材料往往表现出超过一种类酶活性<sup>[6]</sup>。

钒(V)的多变的氧化态特性,赋予了其氧化物 独特的光、电、磁、热性质,具有巨大的应用价值。特 别是三元金属钒酸盐,被认为是一类新型多功能材 料,近年来受到科研工作者的广泛关注<sup>[7]</sup>。一维材 料(常指纳米线和纳米管)具有大的长径比、高比表 面积和表面态浓度,以及提供的大量活性位点,使其 在界面催化领域中显现出了得天独厚的优势<sup>[8-10]</sup>。

收稿日期:2022-03-15

作者简介:李春凤(1995-),女,广东茂名人,硕士研究生,主要研究方向为纳米酶的表面构建与活性机理研究,E-mail:1292947928@qq.com。 通信作者:秦冬冬(1983-),男,博士,副教授,主要研究方向为一维纳米结构的合成及表界面构建与催化性质研究,E-mail:ccqindd@gzhu.edu.cn。

据报道<sup>[11]</sup>,五氧化二钒纳米线在过氧化氢存在下显示出了明显的类过氧化物酶活性,金属钒离子是催化活性中心。利用酸度调节机制制备的五氧化二钒纳米带,具有显著的类过氧化物酶和类葡萄糖氧化酶催化活性。利用葡萄糖在材料表面的吸附能,以及催化机制设计的非酶在线光学葡萄糖检测平台,可以研究大脑的能量代谢机制<sup>[12]</sup>。最近,Wang等<sup>[13]</sup>合成了一种 $\alpha$ 相的偏钒酸银纳米棒,并利用其灵敏的过氧化物酶活性实现了对双氧水的检测,高催化活性是由于氧化性的银离子与偏钒酸根的协同催化作用,但是 $\alpha$ 相的偏钒酸银处于一种热力学不稳定的亚稳态而限制了其性能优化及应用拓展。

采用适合大规模制备的溶液共沉淀法,通过对 反应条件及前驱体离子物质的量比例的精确调控, 合成了一种物化性质稳定的钒酸银纳米线。该纳米 线对三种底物(TMB、OPD、ABTS)均表现出了良 好的类氧化酶活性,揭示了其类酶反应的广谱性。 综合研究了催化剂和底物浓度、溶液pH值、反应时 间对类氧化酶催化活性的影响,同时探讨了催化反 应机理及动力学过程,最后探索了以钒酸银-TMB 系统构建的光谱传感体系对抗坏血酸的检测应用。 钒酸银材料在锂离子电池和光催化领域中应用较为 广泛,但是纳米酶活性的研究较少,本文的研究结果 有望对拓展钒酸银纳米材料的应用及开发高效纳米 酶提供积极的帮助。

## 1 实验部分

#### 1.1 实验原料

原料:硝酸银(AgNO<sub>3</sub>),购自广州化学试剂厂; 正钒酸钠十二水合物(Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O),购自上海麦 克林生化科技有限公司;3,3′,5,5′-四甲基联苯胺 (TMB),购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 邻苯二胺(OPD),购自上海麦克林生化科技有限公 司;2,2′-联氮-双-3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸 (ABTS),购自上海麦克林生化科技有限公司;叔丁 醇(TBA),购自天津大茂化学试剂厂;对苯醌 (PBQ),购自国药集团化学试剂有限公司;叠氮化 钠(NaN<sub>3</sub>),购自天津市福晨化学试剂厂;抗坏血酸 (AA),购自国药集团化学试剂有限公司。以上试 剂均为分析纯,使用前不用经任何处理,可直接 使用。

#### 1.2 钒酸银纳米线的合成

钒酸银纳米线的合成<sup>[14]</sup>。取一个100 mL的烧杯,先加入40 mL的去离子水,再加入0.2038 g (1.2 mmol)的硝酸银(AgNO<sub>3</sub>),搅拌1h,配制成A 液;另取一个100 mL的烧杯,先加入30 mL的去离子水,再加入0.0736 g(0.4 mmol)的正钒酸钠十二水合物(Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>•12H<sub>2</sub>O),搅拌1h,配制成B液;用滴管将B液滴加到A液中,然后将反应混合物置于黑暗中搅拌反应5h,待反应结束后通过离心收集固体,用水把固体洗涤3次,再将固体置于70℃烘箱中烘干,最终得到黄色的钒酸银纳米线。

### 1.3 仪器及表征

利用X射线粉末衍射仪(PW3040/60)测定样品的晶体结构,利用红外光谱仪和红外显微镜连用系统(TENSOR II+Hyperion 2000)测定样品的结构组成,利用扫描电子显微镜(JSM-7001F)对样品的微观结构和表面形貌进行表征,利用紫外分光光度计(UV-6300)探究钒酸银纳米线的类氧化酶活性。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 钒酸银纳米线的表征

图1为扫描电子显微镜(SEM)照片。从图1可 以看出,钒酸银固体呈线状结构,没有其它杂质和颗 粒出现,纳米线直径约为500 nm,长度可达40 μm。 这证明,钒酸银容易结晶为一维结构或者所选的合 成条件有利于线状结构的生成。一般情况下,一维 晶体材料的生长需要降低晶种浓度并延缓晶体生长 速率,这有利于使晶体在晶种的诱导下沿特定方向 的晶面缓慢堆积,最终形成线状结构。结果表明,所 选用的前驱体浓度和比列(物质的量之比 Ag:V=





Figure 1 The morphologies of  $Ag_3VO_4$  nanowire under different magnification

3:1)及合成条件,符合钒酸银一维结构的形成条件。 需要指出的是,纳米线的合成也需要控制合适的反 应时间。反应时间太短,纳米线生长不完全,样品中 会伴随其它形貌的颗粒或小尺寸纳米线;反应时间 太长,则可能会引起微结构的腐蚀和晶相的改变。

图 2 为钒酸银纳米线 XRD 图。从图 2 可以看 出,钒酸银纳米线的结晶性良好,出现了(011)、 (-121)、(121)、(220)、(301)、(400)和(-213)等 晶面的强衍射峰,表明纳米线是以单斜相存在的,这 与文献[15—16]中报道的大多数α相钒酸银的结果 相似(PDF:43-0542)。



Figure 2 XRD diffraction patterns of Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> nanowire

通常情况下,溶液法合成高结晶性材料需要较为苛刻的水热反应条件或高温退火后处理。而钒酸银纳米线在常温常压下的敞开体系中就可结晶,为其进一步的应用和性能优化提供了便利。图3为钒酸银纳米线的红外光谱图。从图3可见,在723和926 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是钒酸银中VO<sub>4</sub><sup>3</sup>离子中V-O-V的特征伸缩振动引起的<sup>[16-17]</sup>,在3445 cm<sup>-1</sup>处的宽峰为吸附在样品表面水分子的O-H伸



缩振动信号,表明样品表面有大量的吸附水存在。 吸附水(吸附氧)对纳米酶的活性和催化模式有着重 要的作用,并为钒酸银纳米线的类酶活性研究提供 了先决条件<sup>[17]</sup>。

#### 2.2 钒酸银纳米线类氧化酶活性的研究

图 4 为 Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> 和 TMB、OPD、ABTS 及 Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB的紫外吸收图,其中插图为对应溶 液显色照片。从图4可见:TMB底物溶液在可见光 范围内没有任何吸收,这与其分子的电子结构相吻 合,表明TMB对可见光透明的属性可有效避免复 杂体系中底物对吸光度测试结果的干扰;Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>样 品的浓度较低,没有观察到可见光区d-d跃迁信号, 而少量的背景噪音信号可能是溶液中分散的固体颗 粒对入射光的散射造成的;当钒酸银与TMB溶液 混合时,无色的TMB溶液马上变为蓝色,Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+ TMB体系在652 nm处有一个强吸收峰,同时在 450 nm左右处出现一个弱峰。根据以前报道的研 究结果判断,在652 nm处的信号对应于TMB一个 电子的氧化过程,而450 nm处的峰为双电子转移过



**图 4** Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>及 Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+底物(TMB、OPD、ABTS)体系的紫外光谱图 **Figure 4** UV-vis spectra of Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, and the Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+substances (TMB, OPD and ABTS) system

程<sup>[18]</sup>。TMB氧化态特征信号的出现以及溶液变 蓝,证明钒酸银纳米线可以催化TMB底物的氧化, 也就是说所制备的钒酸银纳米线具有类氧化酶活 性。从图4还可见,钒酸银纳米线除了使TMB溶液 显示蓝色外,在相同测试条件下其还可使无色的 OPD溶液显示黄色,使无色的ABTS溶液变为淡绿 色,这一结果证明钒酸银纳米线可以对多种底物表 现出明显的氧化酶活性,揭示了其纳米酶活性的广 谱性。

和天然酶类似,除了纳米酶自身性质之外,环境的pH值、反应物浓度、反应时间对催化过程都有显著的影响<sup>[6]</sup>。为了综合考察Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系的催化反应行为,首先调控了体系的pH值,研究不同pH值对体系催化的影响(图5)。从图5可见,在pH=2-6范围内时,反应溶液显现出了不同的颜色。当pH值从2逐渐提高到4时,溶液分别呈现绿

色、蓝绿色和蓝色;pH=5时溶液呈现淡蓝色,pH= 6时溶液几乎无色。体系的颜色越深,表明反应速 率越快,在相同时间内反应越彻底,这一判断可从 Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系在不同pH值的紫外吸收光谱 得到证明和解释。pH=5-6时,溶液体系在可见光 区的吸收很微弱;随着酸度增大到2-4时,溶液体 系在约652 nm处出现明显的吸收,这对应于TMB 的一电子转移过程;但在pH=2-3时,溶液在450 nm左右处出现了对应TMB两电子氧化过程的第 二个吸收峰,酸度越高吸收信号越强烈。实验结果 证明,酸度对Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系的反应过程有很 大影响,溶液颜色与电子转移数目有关,高酸度有利 于双电子转移过程的进行。基于此,在反应物和体 系稳定的前提下,可以人为选择体系酸度来匹配不 同实际情况对显色的需求。





为考察  $Ag_3VO_4$ +TMB 体系在 652 nm 处的吸 光行为,研究 pH 值、反应时间、 $Ag_3VO_4$ 浓度(TMB 浓度固定为 0.3 mmol·L<sup>-1</sup>)和底物 TMB 浓度 ( $Ag_3VO_4$ 浓度固定为 50 mg·L<sup>-1</sup>)对其吸光度的影响 (图 6),其他后续测试选择对一电子转移过程较为 明显的中等酸度(pH=4)下进行。从图 6 可以看 出:随着溶液 pH 值增大,体系的吸光度呈先增加后 降低的趋势;反应在开始阶段的 5 min之内速率很 快,随着时间的延长反应速率降低并逐渐趋于平衡 状态,表明  $Ag_3VO_4$ 的存在会瞬间催化 TMB 的变 色。钒酸银纳米线所表现的这种反应速率先增大后 减小的趋势与多数文献所报道的线性变化结果不 同,这说明在相同底物浓度下钒酸银纳米线具有更 高的催化活性。从图 6 还可见:当固定底物 TMB的 浓度为 0.3 mmol·L<sup>-1</sup>及钒酸银浓度为 5—70 mg·L<sup>-1</sup>

时,体系在652 nm 处的吸光度逐渐增加,且浓度越 大反应速率提高越快,这一结果符合大多数催化反 应的催化剂浓度增加反应速率加快的基本规律,也 说明钒酸银用量的增加能显著提高催化活性位点浓 度;当固定钒酸银用量固定为50 mg·L<sup>-1</sup>,逐渐将 TMB浓度从0.05 mmol·L<sup>-1</sup>提升至0.4 mmol·L<sup>-1</sup> 时,反应速率几乎是线性提高的,这说明在这个浓度 范围内反应近似于一级反应。

为了进一步研究催化反应机制和动力学过程, 绘制了 Michaelis-Menten动力学曲线及 Lineweaver-Burk 双倒数曲线(图7)。按照酶促反应的基本规 律<sup>[19]</sup>,当底物浓度较低时是一级反应,浓度处于中 间范围时是混合级反应,高浓度反应从一级反应向 零级反应过渡。从图7中 Michaelis-Menten动力学 曲线可见,反应速率与 TMB浓度的关系接近线性



图 6 Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系在652 nm处的吸光度随pH、反应时间、Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>和TMB浓度的变化曲线
 Figure 6 Absorbance of Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB system at 652 nm with the variation of pH, duration of reaction time, as well as the concentration of Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> and TMB, respectively

关系,说明钒酸银催化 TMB 的反应在测试浓度条 件下近似于一级反应。通过形式转化,当以反应速 率的倒数对 TMB 浓度的倒数作图时,得到了双倒 数曲线。从图 7 中 Lineweaver-Burk 双倒数曲线可 见,双倒数呈典型的线性关系,利用该曲线得到了表 征 酶 促反应活性的两个重要参数,即 $K_m$ =0.69 mmol·L<sup>-1</sup>和  $V_{max}$ =1.8×10<sup>-7</sup> mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>。 $K_m$ 作为 酶的特征常数,在一定条件下不同酶所对应的 $K_m$ 数 值不同, $K_m$ 数值的定量化可更容易判断该纳米酶诱 发的催化反应的级数,以及比较不同酶对同一底物 的亲和性和反应活性。通过与文献报道的纳米酶的  $K_m$ 相比较,钒酸银的催化活性高于 $Mn_3O_4^{[18]}$ 和Fe-N/C<sup>[20]</sup>,但是略小于CeO<sub>2</sub><sup>[21]</sup>。鉴于有关钒酸银氧化 酶活性的研究较少,后续可以通过对纳米线微形貌 及表面态种类和浓度的调控,进一步提高其催化 活性。



图 7 Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系的 Michaelis-Menten 动力学曲线及 Lineweaver-Burk 双倒数曲线 Figure 7 Michaelis-Menten and Lineweaver-Burk kinetic curves of Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB system

游离的Ag<sup>+</sup>可以直接氧化TMB变色<sup>[22]</sup>,游离的钒酸根也具有氧化TMB的能力。对于共沉淀法制备的钒酸银纳米线固体,不排除其表面吸附的离子或晶体中的离子在测试酸度下溶解析出到溶液当中,从而导致TMB显色。为了验证此假设,设计了Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>固体及其浸泡5min后的上清液对TMB的催化氧化效果实验。图8为Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系催化氧化效果随时间变化的曲线及氧气饱和溶液和氮气除氧溶液的紫外吸收光谱图。从图8可见:将钒酸银纳米线浸泡在测试溶液5min后,取上清液并加入TMB(0.3mmol·L<sup>-1</sup>),发现在21min内溶液在652nm处的吸光度几乎没有增加,但是在该非变色体系中加入一定量的钒酸银后,溶液马上变为蓝色,

说明底物 TMB 的显色并不是由于钒酸银纳米线中 氧化性离子释放到溶液中而引发的。

既然钒酸银纳米线本身不具有直接氧化 TMB 的能力,那么另外一种可能性就是溶液中溶解的氧 分子在钒酸银的催化下被活化或生成其它具有氧化 性的活性物种,该活性物种作为真实氧化剂氧化 TMB,使之变色<sup>[18,23]</sup>。为了验证这个猜想,在加入 底物之前将钒酸银溶液通入氮气以除去溶解氧,连 续通氮气0.5h后加入 TMB,发现溶液依然会变为 蓝色,但是与未除氧的溶液相比蓝色较浅,且在652 nm处的紫外吸收明显减弱(图8)。结果证明,溶解 氧在 Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB 催化体系中确实起着非常重要 的作用。



**图8** Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系催化氧化效果随时间的变化及氧气饱和溶液和氮气除氧溶液的 紫外吸收光谱图

考虑到溶解氧本身活性较低,是无法在测试条件下氧化底物的,因此进一步对真实氧化剂的检测, 以及对理解该类酶反应的实质是十分必要的。接下 来,分别在平行反应体系中加入了叔丁醇(TBA)、 对苯醌(PBQ)、叠氮化钠(NaN<sub>3</sub>),他们分别作为羟 基自由基(-OH),超氧自由基( $-O_2^{-}$ )和单线态氧 ( $^{1}O_2$ )的清除剂。图9为空白样品和加入这三种清 除剂后反应体系在652 nm 处的紫外吸收柱状图。 从图9可以看出,与空白溶液相比,加入 TBA 后溶 液的吸光度值并没有减小,当加入 PBQ 和 NaN<sub>3</sub>后



图9 Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系中加入清除剂后在652 nm处的吸光度值及催化原理示意图

Figure 9 Absorbance at 652 nm for  $Ag_3VO_4$ +TMB after addition of scavengers, as well as the proposed catalytic mechanism

Figure 8 UV-vis spectra of Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB system after and before removing the dissolved molecular oxygen in the solution

Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系的吸光度有较为明显的减弱。 由此可见,在钒酸银纳米线的类酶催化反应过程中, 没有羟基自由基的参与,但是超氧自由基和单线态 氧却发挥了关键的作用。

超氧自由基作为最常见的氧活性物种,完全可 以氧化有机底物变色。虽然单线态氧不是自由基, 但是处于激发态后单线态氧活性较高,也可以迅速 从底物中夺取电子而发生类氧化酶反应。至此,钒 酸银纳米线对以TMB为主的底物的有效催化变色 所表现的类氧化酶活性的作用机制(图9)已基本清 晰。作为亲水性的高比表面积双金属氧化物,钒酸 银纳米线可以有效吸附溶液中的氧分子,而材料表 面的氧分子经过表面态和缺陷位点的活化,产生了 超氧自由基和单线态氧这两种活性氧物质,活性氧 通过快速的电荷转移从吸附或靠近材料表面的底物 分子中获得一个或两个电子,使底物变为氧化态而 显色。较好的催化活性来源于钒酸银纳米线表面大 量活性位点对吸附氧分子的高效活化,以及电荷在 材料与底物之间的快速转移。根据这一催化机制, 如果在体系中加入一种能够比底物更高效地与活性 氧反应的物质,那么就有可能通过抑制 TMB 显色的行为而建立一种传感体系。

## 2.3 基于钒酸银纳米线的类氧化酶活性建立抗坏 血酸比色传感器

经过大量尝试多种还原性物质后发现, Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB体系可以实现对抗坏血酸(AA)的 分析检测。图10为原始溶液(Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB)及加 入不同量 AA 后溶液在 652 nm 处吸光度的差值 (ΔA)随AA浓度的变化曲线。从图10可以看到:当 体系中AA 的浓度在 8—60 µmol·L<sup>-1</sup>范围内变化时 Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB溶液的蓝色逐渐褪去,当AA浓度 小于 25 µmol·L<sup>-1</sup>时褪色较快,大于 25 µmol·L<sup>-1</sup>时褪 色趋于平缓;AA浓度小于 25 µmol·L<sup>-1</sup>时褪 AG 的检出限(LOD)为 6.9 µmol·L<sup>-1</sup>时ΔA 与 AA 浓度呈线性关系。通过该线性关系,可得到体系对 AA 的检出限(LOD)为 6.9 µmol·L<sup>-1</sup>(LOD= $3\sigma/k$ , 其中  $\sigma$ 是空白值的标准偏差,k为标准曲线的斜率), 这一数值低于人体血浆内所含有的AA 的浓度范围 (28—85 µmol·L<sup>-1</sup>)<sup>[24]</sup>,因而该传感系统在临床诊断 方面具有应用的潜力。



图 10 原始溶液(Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> + TMB)及加入不同量 AA 后溶液在 652 nm 处吸光度的差值(ΔA)随 抗坏血酸(AA)浓度的变化曲线

Figure 10 Absorbance ( $\Delta A$ ) of  $Ag_3VO_4$ +TMB system at 652 nm as a function of concentration of AA

## 3 结论

含银离子、钒离子及亚稳态偏钒酸银具有良好 的纳米酶活性,钒酸银也具有较高的类氧化酶活性。 纳米线高的长经比和大量的活性位点可以有效吸附 并活化溶液中的分子氧而生成超氧自由基和单重态 氧,活性氧作为氧化剂可以连续从底物中获得1-2 个电子而生成有色氧化物种。动力学研究发现,钒 酸银的酶促反应在测试浓度范围内近似于一级反 应,反应5min之内可使底物完全显色。经过筛选, 该酶促反应体系对抗坏血酸显示出了良好的分析检 测能力,检出限为6.9 µmol·L<sup>-1</sup>。研究结果表明,钒 酸银纳米线是一种潜在的纳米酶材料,在疾病诊疗、 生物传感、环境检测等领域有潜在的应用价值。

### 参考文献:

[1] HUANG Y Y, REN J S, QU X G, et al. Nanozymes: Classification, catalytic mechanisms, activity regulation, and applications [J]. Chemical Reviews,

- [2] WANG X Y, HU Y H, WEI H. Nanozymes in bionanotechnology: from sensing to therapeutics and beyond [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2016 (3): 41-60.
- [3] MANEA F, HOUILLON F B, PASQUATO L, et al. Nanozymes: Gold-nanoparticle-based transphosphorylation catalysts[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2004, 43: 6165-6169.
- [4] GAO L Z, ZHUANG J, NIE L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles [J]. Nature Nanotechnology, 2007, 2(9): 577-583.
- [5] WU J J X, WANG X Y, WANG Q, et al. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes (II)
   [J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48: 1004-1076.
- [6] LIU Q W, ZHANG A M, WANG R H, et al. A Review on metal and metal oxide based nanozymes: properties, mechanisms, and applications [J]. Nano-Micro Letters, 2021, 13:154.
- [7] CHEN S, HUANG D L, XU P, et al. Facetengineered surface and interface design of monoclinic scheelite bismuth vanadate for enhanced photocatalytic performance[J]. ACS Catalysis, 2020(10): 1024-1059.
- [8] DUAN S F, JI Y F, WANG W, et al. Unraveling the impact of electrochemically created oxygen vacancies on the performance of ZnO nanowire photoanodes[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019(7): 18165-18173.
- [9] 何运兵,纪红兵.TiO<sub>2</sub>纳米管负载铂催化剂催化完全 氧化甲醛[J].材料研究与应用,2010,4(4):397-401.
- [10] 韦秋钰,李雅欣,李春凤,等.Z-型CdZnS/Ag/NCN 异质结光催化剂的制备及可见光析氢性能研究[J]. 材料研究与应用,2021,15(4):368-376.
- [11] ANDRE R, NATALIO F, HUMANES M, et al.  $V_2O_5$  nanowires with an intrinsic peroxidase-like activity [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21: 501-509.
- [12] SUN J H, LI C Y, QI Y F, et al. Optimizing colorimetric assay based on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanozymes for sensitive detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and glucose [J]. Sensors, 2016, 16: 584.
- [13] WANG Y, ZHANG D, WANG J, et al. Metastable α-AgVO<sub>3</sub> microrods as peroxidase mimetics for colorimetric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [J]. Microchimica Acta, 2018, 185: 1.
- [14] LI S J, HU S W, JIANG W, et al. Facile synthesis of flower-like Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction with enhanced visible-light photocatalytic activity [J].

Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 501: 156-163.

- [15] ZHANG S, ZHENG H J, SUN Y P, et al. Oxygen vacancies enhanced photoelectrochemical aptasensing of 2, 3', 5, 5' -tetrachlorobiphenyl amplified with Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> nanoparticle-TiO<sub>2</sub> nanotube array heterostructure [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2020, 167: 112477.
- [16] PENG C, LIU Y F, WANG J, et al. Preparation and photocatalytic performance of nano-metal Pd-loaded *a*-Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31: 20139-20151.
- [17] JING L Q, XU Y G, HUANG S Q, et al. Novel magnetic CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> /Ag/Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> composites: Highly efficient Visible light photocatalytic and antibacterial activity [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 199: 11-22.
- [18] LU W H, CHEN J, KONG L S, et al. Oxygen vacancies modulation Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanozyme with enhanced oxidase-mimicking performance for L-cysteine detection
  [J]. Sensors and Actuators: B Chemical, 2021, 333, 129560.
- [19] LING P H, ZHANG Q, GAO T T, et al. Versatile three-dimensional porous Cu@Cu<sub>2</sub>O aerogel networks as electrocatalysts and mimicking peroxidases [J]. Angewandte Chemie, 2018, 130: 6935-6940.
- [20] CHEN Q M, LI S Q, LIU Y, et al. Size-controllable Fe-N/C single-atom nanozyme with exceptional oxidase-like activity for sensitive detection of alkaline phosphatase [J]. Sensors and Actuators: B Chemical, 2020, 305: 127511.
- [21] CHENG H J, LIN S C, MUHAMMAD F, et al. Rationally modulate the oxidase-like activity of nanoceria for self regulated bioassays [J]. ACS Sensors, 2016(1): 1336-1343.
- [22] NI P J, SUN Y J, DAI H C, et al. Highly sensitive and selective colorimetric detection of glutathione based on Ag[I] ion-3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine(TMB)
  [J]. Biosensors and Bioelectronics, 2015, 63: 47-52.
- [23] LI S Q, WANG L T, ZHANG X D, et al. A Co, N co-doped hierarchically porous carbon hybrid as a highly efficient oxidase mimetic for glutathione detection [J]. Sensors & Actuators: B. Chemical, 2018, 264: 312-319.
- [24] RAD A S. Vitamin c determination in human plasma using an electro-activated pencil graphite electrode[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2011, 36: 21-28.

# Insight Into the Oxidase-like Activity of Ultralong α-Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> Nanowire and Its Sensing Application

LI Chunfeng, CHEN Lisi, WU Yunyun, TAO Chunlan, QIN Dongdong\*

(Guangzhou University, Centre for Advanced Analytical Science, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The synthesis of stable and high-performance nano enzymes to replace natural enzymes is a hot research subject in the enzyme catalytic field. In this work, the co-precipitation method suitable for largescale preparation was adopted to synthesize a stable monoclinic  $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> nanowire at room temperature and pressure. The length of the nanowire was about 40  $\mu$ m, and the aspect ratio was up to 80 (40  $\mu$ m/500 nm). The oxidase-like activity of such monoclinic  $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> nanowire was investigated. The results suggested that the nanowire had broad-spectrum oxidase-like activity and good catalytic activity toward TMB, OPD, and ABTS. The effects of pH, reaction time, catalyst, and substrate concentration on the catalytic activity were systematically studied. The results indicated that the high acidity was favorable for two-electron transfer, and the catalytic activity was positive correlation to the concentration of material and substance. The kinetic parameters and basic rules of TMB oxidation catalyzed by  $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> nanowire were obtained using the enzymatic reaction's classical kinetic equation. It was found that the Michaelis constant  $(K_m)$  was 0.69 mmol·L<sup>-1</sup>, and the maximum initial reaction rate  $(V_{max})$  is  $1.8 \times 10^{-7}$  mol·L<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>. The mechanism study found that the nanowires could effectively adsorb and activate molecular oxygen in the solution. The real oxidants were superoxide radical and singlet oxygen. Besides, the ability of the  $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>+TMB system as a sensing platform for quantitative detection of small biological molecules under inhibitory enzymatic mode was explored. The sensing system was found to have a good response to ascorbic acid (AA) with a detection limit of 6.9  $\mu$ mol·L<sup>-1</sup>. The findings revealed potential of using oxidase-like activity of  $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> to develop a fast, simple and sensitive colorimetric sensing method for AA. **Keywords**:  $\alpha$ -Ag<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>; nanowire; nanoenzymes; sensor

(学术编辑:宋琛)