中国科学: 化学 2026 年 第 56 卷 第 10 期: 3336 ~ 3349
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
论 文

近红外光增强$Cu_{2-x}Se$@COF/PB类过氧化物酶活性及比色-光热双模式检测单宁酸

杨雪莹†, 张藜†, 蒋忠伟, 王燚*

重庆师范大学化学与材料科学学院, 绿色催化材料与技术重庆市重点实验室, 重庆 401331
†同等贡献
*通讯作者, E-mail: ywang@cqnu.edu.cn

收稿日期: 2026-06-15; 接受日期: 2026-07-20; 网络版发表日期: 2026-09-24
重庆市教育委员会科学技术研究重大项目(编号: KJZD-M202500501)资助

摘要 本文制备了一种近红外光(NIR)响应的复合纳米酶, 用于抗氧化剂单宁酸(TA)的高灵敏检测. 以具有局域表面等离激元共振(LSPR)特性的Cu_2Se空心立方体为内核, 通过聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和聚乙烯亚胺(PEI)双配体辅助策略, 在其表面原位生长共价有机框架(COFs)壳层, 制备核壳结构$Cu_{2-x}Se$@COF; 进而利用COFs的大比表面积吸附普鲁士蓝(PB)纳米颗粒, 构建了功能化复合纳米酶$Cu_{2-x}Se$@COF/PB. 光热性能研究表明, $Cu_{2-x}Se$@COF/PB在NIR-II区具有强LSPR吸收, 光热转换效率高达53.45%. 同时, 1064 nm激光辐照可显著增强$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的类过氧化物酶(POD)催化活性. 机理研究表明, 该增强效应源于CuSe内核的LSPR效应将光能转化为热能, 促进活性氧自由基·OH、$\cdot O_2^-$和$^1O_2$的生成. 基于单宁酸的多酚羟基结构可有效清除自由基、抑制近红外光增强的类POD活性, 本文建立了比色-光热双模式TA传感方法, 检测范围为0.2~20 μM. 该方法具有优异的选择性和抗干扰能力, 并成功应用于茶叶样品中TA含量的检测, 为食品质量安全监测提供了新思路.

关键词 共价有机框架, 纳米酶, 光热效应, 硒化铜, 普鲁士蓝, 双模式传感

1 引言

单宁酸(Tannic Acid, TA)是一种广泛存在于茶叶、水果、蔬菜中的天然多酚类化合物, 其分子结构由中心碳水化合物骨架和十个没食子酰基团组成, 富含酚羟基等活性官能团[1]. 适量摄入TA可发挥收敛、利尿和抗炎等生理活性, 在食品和医药领域被广泛用作添加剂、澄清剂和调味剂[2]. 然而, 过量摄入TA会对人体健康造成危害, 可能引起腹泻、呕吐、循环障碍, 甚至导致死亡[3]. 此外, TA还可与环境中的金属离子形成有毒配合物, 对生态系统构成潜在威胁[4]. 因此, 建立简便、灵敏、环境友好的TA定量检测方法, 对于食品质量控制及人体健康保护均具有重要意义.

目前, TA的检测方法主要包括传统化学分析法和现代仪器分析法[5,6]. 传统方法如香草醛-盐酸法、丁醇-盐酸法等操作简便、成本较低, 但选择性较差. 高效液相色谱法和超高效液相色谱-串联质谱法等仪器分析方法虽灵敏度高、特异性强, 能够实现复杂样品

引用格式: Yang X, Zhang L, Jiang Z, Wang Y. $Cu_{2-x}Se$@COF/PB with near-infrared light-enhanced peroxidase-like activity enables colorimetric-photothermal dual-mode detection of tannic acid. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 3336–3349, doi: 10.1360/SSC-2026-0125

© 2026 《中国科学》杂志社

中TA的精确定量, 但存在仪器昂贵、操作复杂、耗时较长、依赖专业人员和烦琐样品前处理等不足, 难以满足现场快速检测的需求. 近年来, 基于纳米材料的比色传感方法因其操作简便、响应快速、成本低廉以及可视化程度高等优势而备受关注[7~9]. 其中, 纳米酶作为一类具有类酶催化活性的人工纳米材料, 兼具纳米材料独特的物理化学性质和酶催化特性, 在传感领域展现出广阔的应用前景[10~12].

等离激元纳米酶是一类同时具有局域表面等离激元共振(LSPR)特性和类酶催化活性的功能纳米材料. 凭借其独特的光热转换能力和可调催化活性, 这类材料在分析检测领域受到了广泛关注[13]. LSPR效应使其能够将特定波长的光能高效转化为热能, 从而通过光热效应调控其催化性能[14]. 研究表明, 近红外光(NIR)辐照可以显著增强多种等离激元纳米酶的类过氧化物酶(Peroxidase, POD)活性, 其增强机制主要包括热电子注入、光热效应和局域电磁场增强等[15]. 例如, Tan等[16]报道了空心AuAg@CeO_2等离激元纳米酶, 利用LSPR诱导的热电子注入、光热激活和等离激元共振三重协同效应, 显著增强了类POD活性, 实现了对碱性磷酸酶的高灵敏检测. Zhao等[17]构建了Ti_3C_2 MXene/铁基金属有机框架(Fe-MOFs)复合等离激元纳米酶, 利用MXene的LSPR效应产生热电子注入Fe-MOFs以促进Fenton反应, 同时光热效应协同增强化学动力学治疗, 实现了对多重耐药菌的高效抗菌. 这些研究充分表明, 利用光热效应调控等离激元纳米酶的活性是提升其催化效率的有效策略.

在众多等离激元纳米材料中, 硒化铜(CuSe)作为一种重要的P型半导体, 因其形貌结构多样、带隙范围宽(1.2~2.3 eV)以及固有的铜空位缺陷所赋予的LSPR特性, 在近红外区表现出较强的光吸收和优异的光热转换能力[18]. 共价有机框架(Covalent Organic Frameworks, COFs)材料具有独特的多孔结构和大比表面积, 可为无机纳米材料提供丰富的反应位点并提高其分散性[19,20]. 普鲁士蓝(Prussian Blue, PB)纳米颗粒具有优异的类POD催化活性, 其Fe^{3+}/Fe^{2+}氧化还原活性位点可高效催化H_2O_2分解产生活性氧(Reactive Oxygen Species, ROS)物种, 进而氧化显色底物[21,22].

基于上述材料的特性, 本文设计并构建了一种新型功能化复合纳米酶$Cu_{2-x}Se$@COF/PB. 该材料以具有LSPR特性的Cu_2Se空心立方体为内核, 通过双配体辅助策略在其表面生长COF壳层, 形成稳定的核壳结构, 并进一步利用COF的大比表面积吸附PB纳米颗粒. 系统研究了该材料在NIR-II区的光热性能及1064 nm激光辐照增强其类POD活性的机制. 在此基础上, 利用TA多酚羟基结构的自由基清除能力对光热增强类POD活性的抑制作用, 建立了比色-光热双模式传感策略, 实现了对TA的高灵敏、高选择性检测, 并成功应用于茶叶样品分析(图1).

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

单宁酸、色氨酸、无水亚硫酸钠、柠檬酸三钠二水合物、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, K30)购自国药集团化学试剂有限公司(上海, 中国); 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPB)、硒粉、硫脲(THU)、对苯醌(PBQ)、抗坏血酸、聚乙烯亚胺(PEI, 分子量(M_w)≈70,000)、邻苯二胺(OPD)和3,3′,5,5′-四甲基联苯胺(TMB)均购自阿拉丁化学试剂有限公司(上海, 中国); 铁氰化钾、氢氧化钠、硫酸铜、盐酸、冰乙酸、乙腈、四氢呋喃、过氧化氢和无水乙醇购自成都科隆化学品有限公司(成都, 中国); 2,5-二甲氧基-1,4-二醛(DMTP)和聚乙烯吡咯烷酮(M_w≈55000)购自Sigma公司(美国). 所有实验试剂均为分析纯级别, 实验用水均为超纯水(18.2 MΩ cm).

天美UV-2310-II型紫外-可见-近红外吸收光谱仪(中国), 日立Regulus 8220型场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本), FEI Tecnai G2 F30场发射透射电子显微镜(TEM, 美国), ESCALAB 250Xi型X射线光电子能谱仪(XPS, 美国), 岛津Lab XRD-6100型多功能X射线衍射仪(XRD, 日本), 布鲁克A300-10/12型电子顺磁共振仪(EPR, 德国), Spectrum Two FT-IR型傅里叶变换红外光谱仪(美国), 凯普林1064 nm近红外激光器(中国), FOTRIC 220s型便携式红外热像仪(中国).

2.2 $Cu_{2-x}Se$@COF/PB的合成

首先, 以Cu_2O为模板通过模板牺牲法制备Cu_2Se空心立方体[23,24]. 具体步骤为: 将50 mg Cu_2O纳米立方体(制备方法见补充材料)超声分散于20 mL去离子水中, 在剧烈搅拌下加入5 mL Na_2SeSO_3溶液(0.015 M, M=mol L^{-1}, 制备方法见补充材料), 搅拌反应20 min后离心洗涤, 得到中间产物Cu_2O@Cu_2Se. 将中间产物转

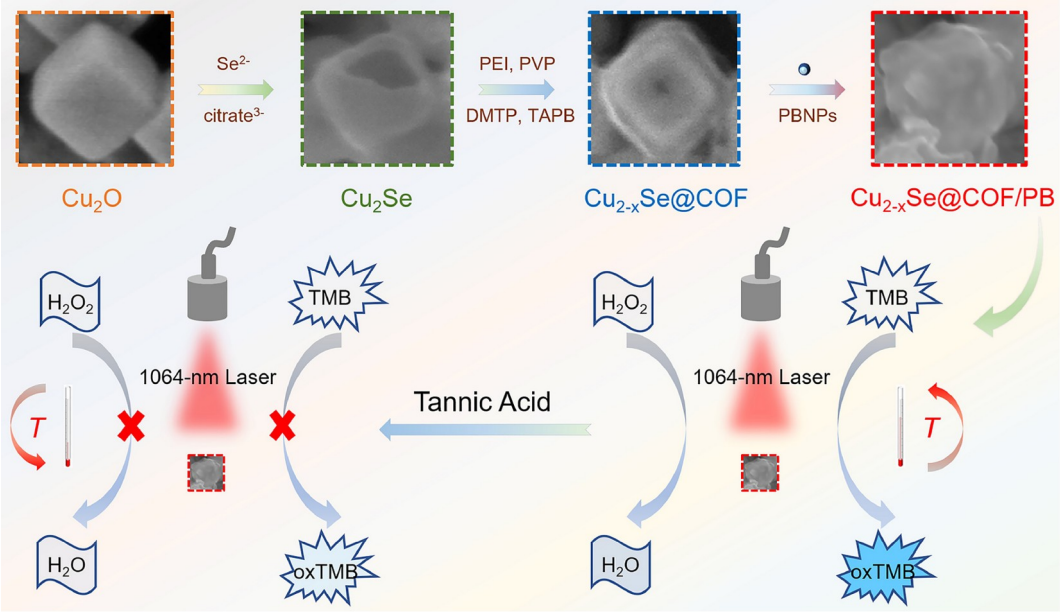


图 1 (网络版彩图) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB的合成路线及近红外光照增强其类POD活性比色检测单宁酸示意图

Figure 1 (Color online) Schematic illustration of the synthesis route of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB and its NIR-light-enhanced POD-like activity for colorimetric detection of TA.

移至75 mL柠檬酸三钠溶液(0.08 M)中, 继续搅拌8 h, 产物经洗涤干燥后得到Cu_2Se空心立方体.

随后, 采用双配体辅助策略制备$Cu_{2-x}Se$@COF[25]. 称取15 mg制备的Cu_2Se, 超声分散在1.5 mL超纯水中. 向其中加入0.75 mL的PEI水溶液(100 mg mL^{-1}), 超声分散, 在室温下搅拌1 h后离心洗涤. 随后, 将PEI修饰的Cu_2Se加入含有600 mg PVP (M_w≈55000)的乙腈混合液(16 mL)中超声分散, 搅拌20 min. 每隔5 min, 向其中依次加入2 mL DMTP (4 mg)和TAPB (4.8 mg)的乙腈混合液以及200 μL冰乙酸. 室温搅拌4 h, 再次加入800 μL冰乙酸, 反应液在80 °C下冷凝回流12 h. 离心洗涤, 收集沉淀置于4 °C下储存备用.

最后, 将10 mg $Cu_{2-x}Se$@COF分散于10 mL PVP (M_w≈55000)包被的PB纳米颗粒水溶液中(1 mg mL^{-1}, 制备方法见补充材料), 室温搅拌吸附48 h. 离心去除游离的颗粒后得到目标产物$Cu_{2-x}Se$@COF/PB.

2.3 光热性能测试

将不同浓度的$Cu_{2-x}Se$@COF/PB水分散液(1.7 mL)加入48孔板中, 使用1064 nm激光(功率密度为0.75 W cm^{-2})照射900 s, 期间每10 s用红外热成像仪记录一次温度变化. 通过升温-冷却曲线计算光热转换效率(η).

2.4 类POD活性及稳态动力学分析

类POD活性测定: 在含有乙酸-乙酸钠(HAc-NaAc)缓冲液(pH 4.4)、$Cu_{2-x}Se$@COF/PB (10 μg mL^{-1})、H_2O_2 (30 mM)和TMB (0.3 mM)的反应体系中, 分别在有/无1064 nm激光照射下反应5 min, 测定652 nm处吸光度. 稳态动力学分析: 固定一种底物浓度, 改变另一底物浓度, 监测吸光度变化, 利用Michaelis-Menten方程和Lineweaver-Burk双倒数图计算米氏常数(K_m)和最大反应速率(V_{max}).

2.5 单宁酸的比色-光热双模式检测

将不同浓度的TA标准溶液加入"2.4 类POD活性及稳态动力学分析"所述最优反应体系中. 经1064 nm激光(0.75 W cm^{-2})照射5 min后, 记录652 nm处吸光度(比色信号)和溶液实时温度(光热信号). 分别建立吸光度变化值($\Delta A_{652\ nm}$)、温度变化值(ΔT)与TA浓度对数的线性关系. 同时, 用智能手机拍摄溶液照片, 通过Color Grab软件提取RGB值进行分析.

2.6　实际茶叶样品分析

将市售茶叶用研钵研磨后，称取1 g于50 mL沸水中浸泡5 min. 过滤后冷却至室温, 用去离子水稀释100倍备用. 对预处理样品进行2、4、8 μM三个浓度的TA加标回收实验, 通过比色法计算回收率和相对标准偏差.

3　结果与讨论

3.1　$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的表征

通过场发射扫描电子显微镜对不同材料的形貌进行表征. 如图2a所示, Cu_2Se呈现空心立方体形貌, 部分颗粒存在破损，这是由于合成过程中柠檬酸三钠蚀刻所致. 生长COFs壳层后，可以清晰观察到核壳结构(图2b). 吸附PB后，复合材料的表面变得粗糙(图2c). 粒径统计结果显示(图2a~c插图), Cu_2Se、$Cu_{2-x}Se$@COF和$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的平均粒径分别为99、129和164 nm. 动态光散射(DLS)测得三种材料的水合粒径分别为186、278和433 nm (图S1, 补充材料). Cu_2Se和$Cu_{2-x}Se$@COF的粒径分布较窄，而$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的分布较宽，这可能是由于部分PB以单分散形式吸附于COFs表面，另一部分则形成聚集体，导致水合粒径呈现多分散性. 场发射透射电子显微镜进一步验证了

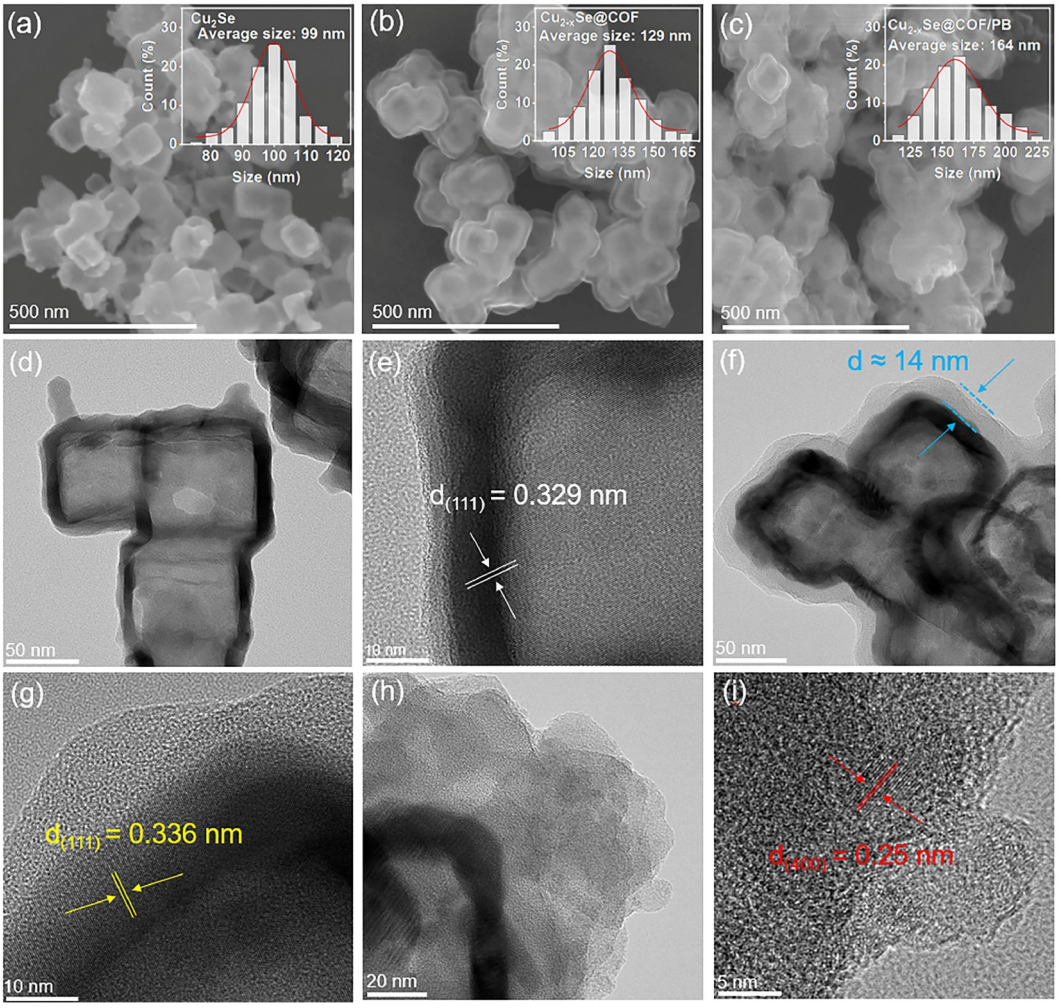


图 2　(网络版彩图) (a) Cu_2Se、(b) $Cu_{2-x}Se$@COF、(c) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB的SEM图像，插图为相应的尺寸分布直方图; (d) Cu_2Se、(f) $Cu_{2-x}Se$@COF、(h) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB的TEM形貌图; (e) Cu_2Se、(g) $Cu_{2-x}Se$@COF、(i) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB的高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)晶格图像

Figure 2　(Color online) SEM images of (a) Cu_2Se, (b) $Cu_{2-x}Se$@COF, and (c) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB, insets show the corresponding size distribution histograms; TEM images of (d) Cu_2Se, (f) $Cu_{2-x}Se$@COF, and (h) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB; HRTEM lattice images of (e) Cu_2Se, (g) $Cu_{2-x}Se$@COF, and (i) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB.

材料的结构. 如图2d所示, Cu_2Se呈现空心立方体形貌; 高分辨TEM图像(图2e)显示晶格间距为0.329 nm, 对应Cu_2Se的(111)晶面. $Cu_{2-x}Se$@COF的空心立方体核壳结构更加清晰(图2f), COFs壳层的平均厚度约为14 nm, 空心立方核边缘晶格间距为0.336 nm (图2g), 对应CuSe的(111)晶面. 值得注意的是, 生长COFs后, 铜的价态由Cu^+为主转变为Cu^{2+}为主, 这可能是Cu^+多步表面氧化和配体稳定化的结果, 同时COFs生长过程中的热效应(80 °C油浴回流12 h)也促进了Cu^{2+}比例的增加. 如图2h所示, 部分PB纳米颗粒吸附在空心立方核壳结构的外表面, 吸附的PB晶格间距为0.25 nm (图2i), 对应普鲁士蓝的(400)晶面, 再次证明了$Cu_{2-x}Se$@COF/PB复合纳米酶的成功构建.

通过X射线衍射仪对不同材料的晶体结构信息进行了采集. 小角度XRD衍射图像(图3a)显示三种材料均无特征衍射峰, 表明COFs壳层为无定形或低结晶态. 广角XRD衍射图像(图3b)中, 三种材料的特征衍射峰与对应的目标产物相吻合, 表明材料的成功合成. 从衍射峰强度来看, Cu_2Se具有较好的结晶度. 在空心核外生长COFs壳层之后, 中间产物$Cu_{2-x}Se$@COF的衍射峰与CuSe的标准卡片相吻合, 证明在COF生长过程中Cu^+发生了氧化重排, 形成了以Cu^{2+}为主导的CuSe相. 由PVP修饰的PB衍射峰强度较弱, 表明所合成的PB结晶度相对较差. 当PB吸附于$Cu_{2-x}Se$@COF表面后, $Cu_{2-x}Se$@COF/PB的XRD谱图与$Cu_{2-x}Se$@COF几乎一致, 这可能是由于壳层表面吸附的PB量较少, 同时PB本身的结晶度较差所致. 通过测量三种材料在77 K处的N_2吸附-脱附等温线, 对其Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积(图3c)与Barrett-Joyner-Halenda (BJH)孔径分布(图3d)进行了比较. $Cu_{2-x}Se$@COF的BET比表面积(150.63 $m^2\ g^{-1}$)比Cu_2Se (73.57 $m^2\ g^{-1}$)增加了一倍, 体现了COFs壳层多孔结构以及大比表面积的优势. 吸附PB后, $Cu_{2-x}Se$@COF/PB的BET比表面积(151.56 $m^2\ g^{-1}$)与$Cu_{2-x}Se$@COF相比无显著变化. 同

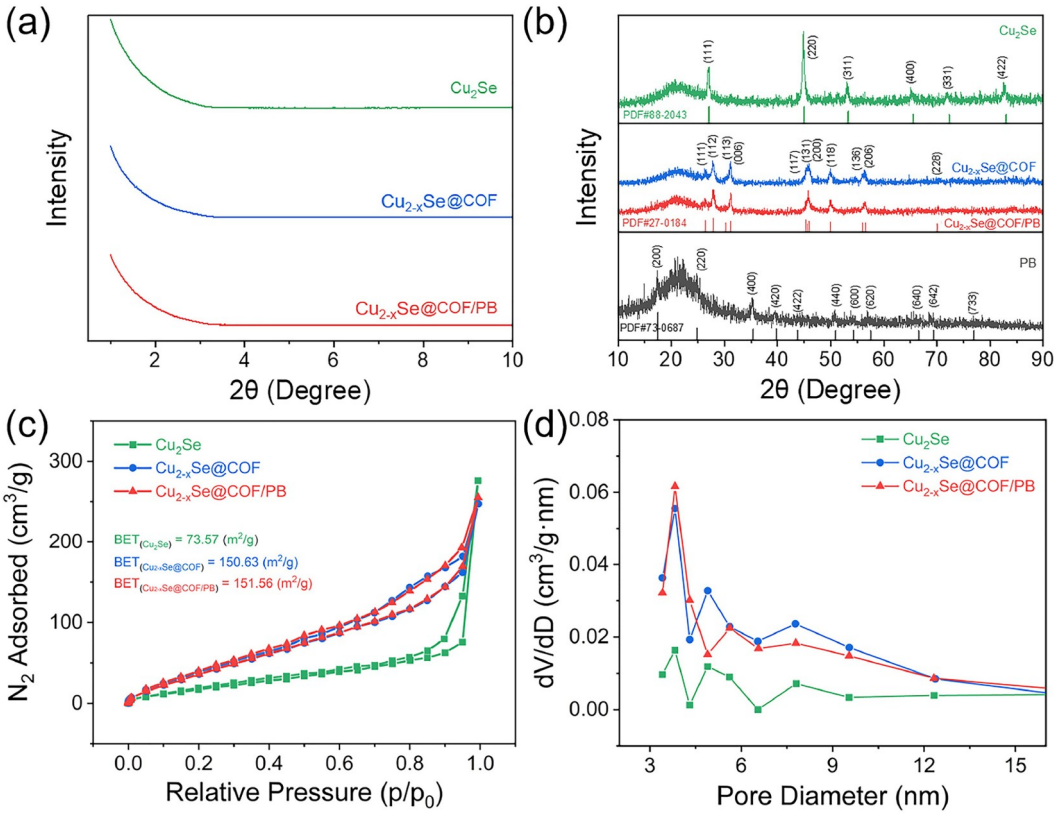


图 3 (网络版彩图) Cu_2Se、$Cu_{2-x}Se$@COF、$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的(a) 小角度XRD衍射图谱(2θ=1°~10°)和(b) 广角XRD衍射图谱(2θ=10°~90°); 77 K下, (c) N_2吸附-脱附等温线和(d) BJH孔径分布曲线

Figure 3 (Color online) (a) Small-angle XRD patterns (2θ=1°–10°) and (b) wide-angle XRD patterns (2θ=10°–90°) of Cu_2Se, $Cu_{2-x}Se$@COF, and $Cu_{2-x}Se$@COF/PB; (c) N_2 adsorption-desorption isotherms and (d) BJH pore size distribution curves at 77 K.

时，三者的BJH孔径分布(~3.82 nm)也无明显变化，这表明PB吸附在COFs壳层的表面，并未进入其孔道内部.

最后，通过X射线光电子能谱仪进一步分析了目标产物$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的表面化学组成. 其全扫描光谱(图4a)显示出分别归属于C 1s、N 1s、O 1s、Cu 2p、Se 3d以及Fe 2p的光电子谱线，其中Fe 2p峰强度较低，可能是由于PB的吸附量较少. Cu 2p高分辨XPS谱图(图4b)显示Cu 2p主要裂分为两对峰: Cu $2p_{1/2}$ (952.35和949.89 eV)与Cu $2p_{3/2}$ (932.3和931.65 eV)，每对峰分别归属于Cu^{2+}和Cu^{+}，此外还有一个位于944.51 eV的Cu^{2+}卫星峰，表明Cu主要以Cu^{2+}形式存在[26~29]. Se 3d高分辨谱(图4c)主要裂分为一对归属于Se^{2-}的双峰Se $3d_{3/2}$ (54.28 eV)与Se $3d_{5/2}$ (53.42 eV)，并伴随着一个归属于Se氧化态的单峰(56.71 eV)[26,30]，均表明$Cu_{2-x}Se$@COF/PB中的空心立方内核为CuSe. C 1s谱(图4d)可裂分为C–C/C=C (284.03 eV)、C≡N (285.39 eV)与C–O–C/C–N/C=O (286.07 eV)三组峰[31]，

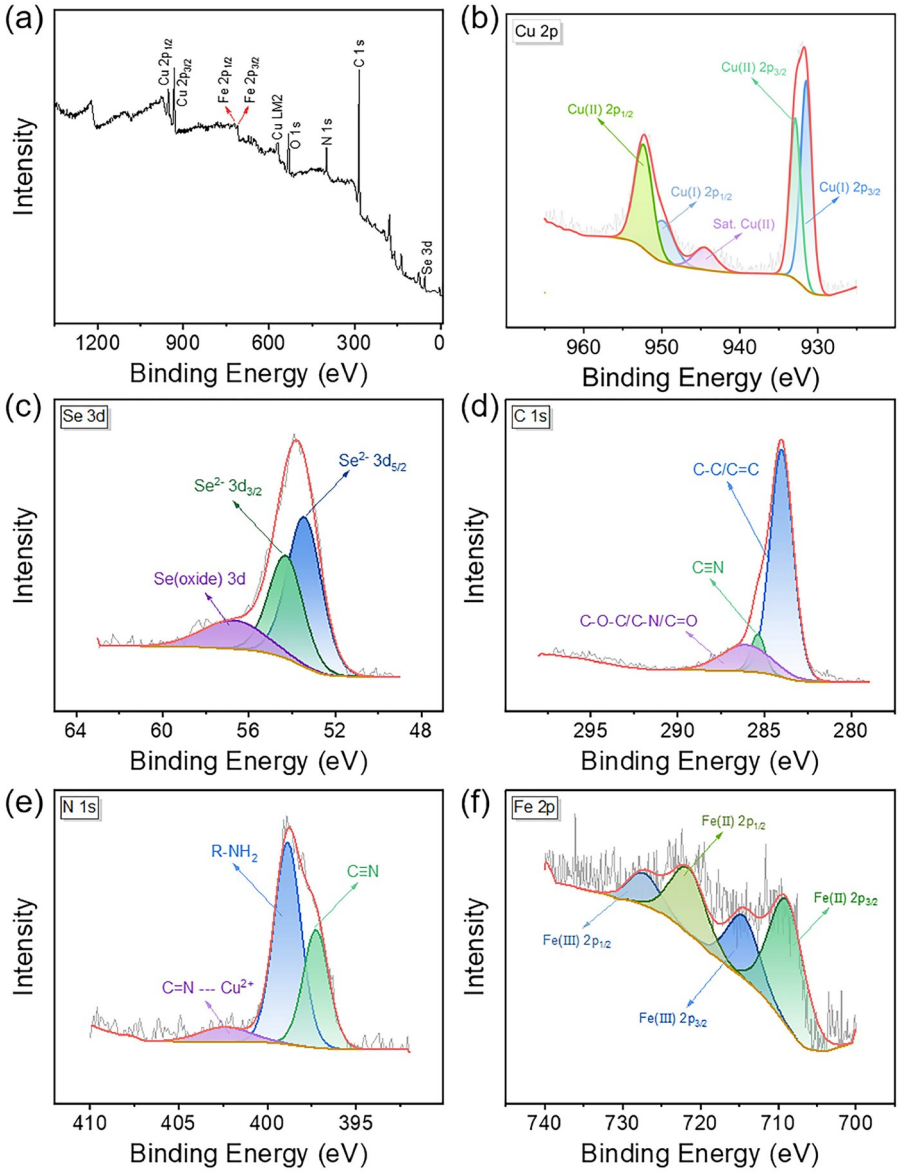


图 4　(网络版彩图) (a) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB的XPS全扫描能谱; (b~f) Cu 2p、Se 3d、C 1s、N 1s、Fe 2p的高分辨XPS光谱

Figure 4　(Color online) (a) XPS full-scan spectrum of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB; (b–f) high-resolution XPS spectra of Cu 2p, Se 3d, C 1s, N 1s, and Fe 2p.

其中C≡N来源于吸附的PB，其余来源于COFs壳层. N 1s谱(图4e)可裂分为归属于C≡N (397.26 eV)、R–NH_2 (398.87 eV)与C=N–Cu^{2+} (402.37 eV)的三组峰, C≡N归因于复合材料中的PB，R–NH_2可能是由于材料中有机单体TAPB中仍然含有部分游离的–NH_2，C=N–Cu^{2+}则表明由亚胺键连接的COFs壳层中的C=N可能与Cu^{2+}发生了配位[32]. Fe 2p谱(图4f)主要裂分为两对双峰: Fe $2p_{1/2}$ (727.28和721.55 eV)与Fe $2p_{3/2}$ (714.52和708.88 eV), 每对峰分别归属于Fe^{3+}以及与C≡N配位的Fe^{2+}，来源于吸附的PB[33,34]，进一步证明了$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的成功合成.

傅里叶变换红外光谱分析结果如图S2所示. 与Cu_2Se相比，$Cu_{2-x}Se$@COF新出现了C=N (1582 cm^{-1})和C=O (1635 cm^{-1})的红外特征吸收峰, 表明有机单体TAPB的氨基和DMTP的醛基之间成功地进行了席夫碱缩合反应，在空心核外表面生长了由亚胺基团连接的COFs壳层；而C=O特征峰可能来源于DMTP中含有的部分游离醛基. $Cu_{2-x}Se$@COF/PB在2063 cm^{-1}处出现C≡N特征峰，对应PB在2070 cm^{-1}附近的特征吸收[21]，表明PB在$Cu_{2-x}Se$@COF上的成功吸附. 此外, PB在1647 cm^{-1}处归属于C=O的红外特征吸收峰可能是由于PVP修饰在PB表面所致. Zeta电位分析(图S3)显示PVP修饰后的PB呈正电位，与负电位的$Cu_{2-x}Se$@COF通过静电相互作用吸附在COFs壳层的外表面，最终得到表面粗糙的$Cu_{2-x}Se$@COF/PB复合纳米酶.

3.2 $Cu_{2-x}Se$@COF/PB的光热性能研究

基于硒化铜材料优异的光学和热学性能，进一步探究了$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的光热性能. 如图5a所示，在1064 nm近红外激光(0.75 W cm^{-2})照射下, 溶液温度随$Cu_{2-x}Se$@COF/PB浓度升高而上升，呈现明显的浓度依赖性. 激光辐照900 s后, 溶液温度逐渐趋于平缓; 当材料浓度大于50 μg mL^{-1}时, 温升幅度减小, 这归因于高浓度下颗粒沉降导致光热转化效率下降，因此后续光热性能探究中材料浓度选用50 μg mL^{-1}. 热成像图(图S4)显示, 随浓度和时间增加, 热成像颜色由深蓝渐变为橙黄, 与升温曲线一致. 同时, 固定$Cu_{2-x}Se$@COF/PB浓度为50 μg mL^{-1}，溶液温度随激光功率密度增大而升高, 呈现良好的功率依赖性(图5b). 光热稳定性是光热材料的关键指标. 对50 μg mL^{-1} $Cu_{2-x}Se$@COF/PB溶液在1064 nm (0.75 W cm^{-2})激光辐照条件下进行5次光照-冷却循环测试. 每次循环的最高稳态温度基本一致(图5c), 循环前后紫外-可见-近红外吸收光谱无明显变化(图5d), 均表明材料具有良好的光热稳定性.

随后, 对材料的光热转换效率进行了计算. 图5e显示了50 μg mL^{-1} $Cu_{2-x}Se$@COF/PB在1064 nm (0.75 W cm^{-2})激光辐照下随时间变化的升温-冷却曲线. 对冷却期−ln(θ)与时间进行线性拟合(图5f)，计算得到该材料的光热转换效率为53.45%. 类似地，在相同条件下，对单独的Cu_2Se和$Cu_{2-x}Se$@COF的升温-冷却曲线也进行了线性拟合与计算，η分别为51.41%和52.80% (图S5). 对比可知，生长COFs壳层后，内核的光热性能无明显影响，可能是由于COFs壳层相对较薄. PB虽具有一定的光热活性. 但$Cu_{2-x}Se$@COF/PB与$Cu_{2-x}Se$@COF两者光热转换效率无明显差异，这可能是由于PB在紫外-可见-近红外谱图中的特征吸收峰位于700 nm左右，在1064 nm处贡献有限，因此在1064 nm激光辐照条件下两者的光热转换效率近似.

3.3 光热增强$Cu_{2-x}Se$@COF/PB类过氧化物酶活性研究

首先，通过紫外-可见-近红外吸收光谱对材料的光学性质进行了表征. 如图6a所示，Cu_2Se分散液在近红外区表现出逐渐升高的吸光度，表明该材料在近红外区具有较强的吸收. $Cu_{2-x}Se$@COF的光谱图中出现了位于450~500 nm的COFs吸收峰，表明壳层COFs的成功生长. 吸附PB之后，$Cu_{2-x}Se$@COF与$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的光谱图并无明显差异，也未出现归属于PB在697.5 nm处的最大吸收峰[21]，这可能是由于目标产物中吸附的PB含量较少. 以TMB和OPD为显色底物, 对不同材料的类POD活性进行了研究. 在相同反应条件下，$Cu_{2-x}Se$@COF/PB在652 nm (图6b)和447 nm (图6c)处的吸光度均显著高于Cu_2Se和$Cu_{2-x}Se$@COF, 表明PB的负载显著提升了复合材料的类POD催化活性. 该活性增强主要归因于PB的Fe^{3+}/Fe^{2+}氧化还原活性位点[35]. 同时对比未加H_2O_2时的紫外吸收光谱(图S6), 可以看出类过氧化物酶活性对H_2O_2的依赖性.

进一步探究LSPR效应对酶活性的调控作用. $Cu_{2-x}Se$@COF/PB催化氧化TMB反应体系在1064 nm激光照射下可升温至41 °C. 对比了在1064 nm激光照射、水浴41 °C和室温三种条件下$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的

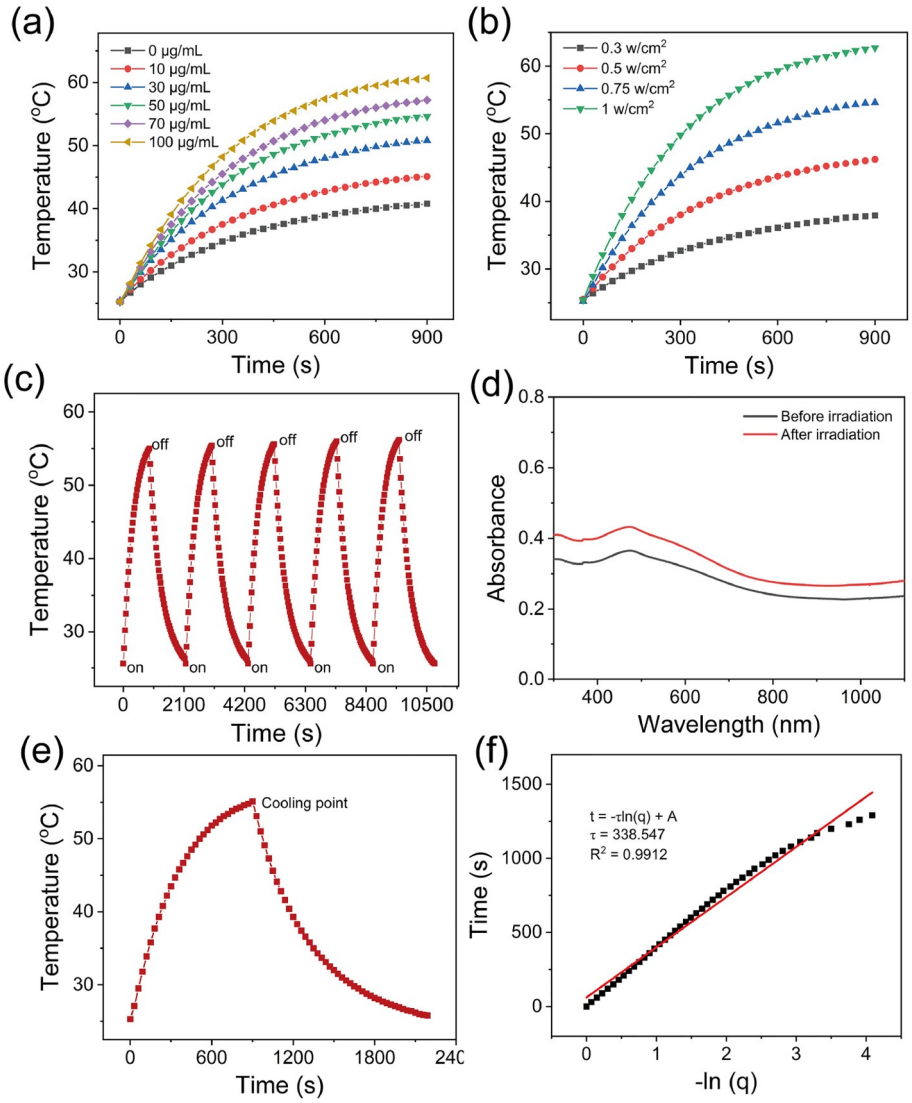


图 5　(网络版彩图) (a) 不同浓度$Cu_{2-x}Se$@COF/PB在1064 nm激光(0.75 W cm^{-2})照射900 s的温度变化曲线; (b) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB (50 μg mL^{-1})在不同功率密度1064 nm激光照射900 s的温度变化曲线; (c) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB (50 μg mL^{-1})的光热循环稳定性; (d) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB在连续5次辐照前后的紫外-可见-近红外吸收光谱; (e) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB在1064 nm激光(0.75 W cm^{-2})照射900 s的升温-冷却温度变化曲线; (f) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB冷却期$-\ln(q)$与时间的线性拟合图

Figure 5　(Color online) (a) Temperature change curves of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB at different concentrations under 1064 nm laser irradiation (0.75 W cm^{-2}) for 900 s; (b) temperature change curves of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB (50 μg mL^{-1}) under 1064 nm laser irradiation at different power densities for 900 s; (c) photothermal cycling stability of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB (50 μg mL^{-1}); (d) UV-vis-NIR absorption spectra of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB before and after five consecutive irradiation cycles; (e) heating-cooling temperature curves of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB under 1064 nm laser irradiation (0.75 W cm^{-2}) for 900 s; (f) linear fitting plot of $-\ln(q)$ versus time for $Cu_{2-x}Se$@COF/PB during the cooling period.

类POD活性(图6d~f). 结果表明, 1064 nm激光照射对其POD活性增强有一定的促进作用. 然而, 恒温水浴对其催化活性的增强效果显著优于激光照射. 类似地, $Cu_{2-x}Se$@COF/PB催化氧化OPD反应体系在1064 nm激光照射下可升温至36 °C, 对比三种条件下的类POD活性(图S7), 同样发现恒温水浴对其催化活性的增强效果优于激光照射. 这充分证明光热转换产生的热效应是催化增强的主要因素, 同时也体现出了材料优异的光热转换能力.

为了深入探讨近红外光增强$Cu_{2-x}Se$@COF/PB类

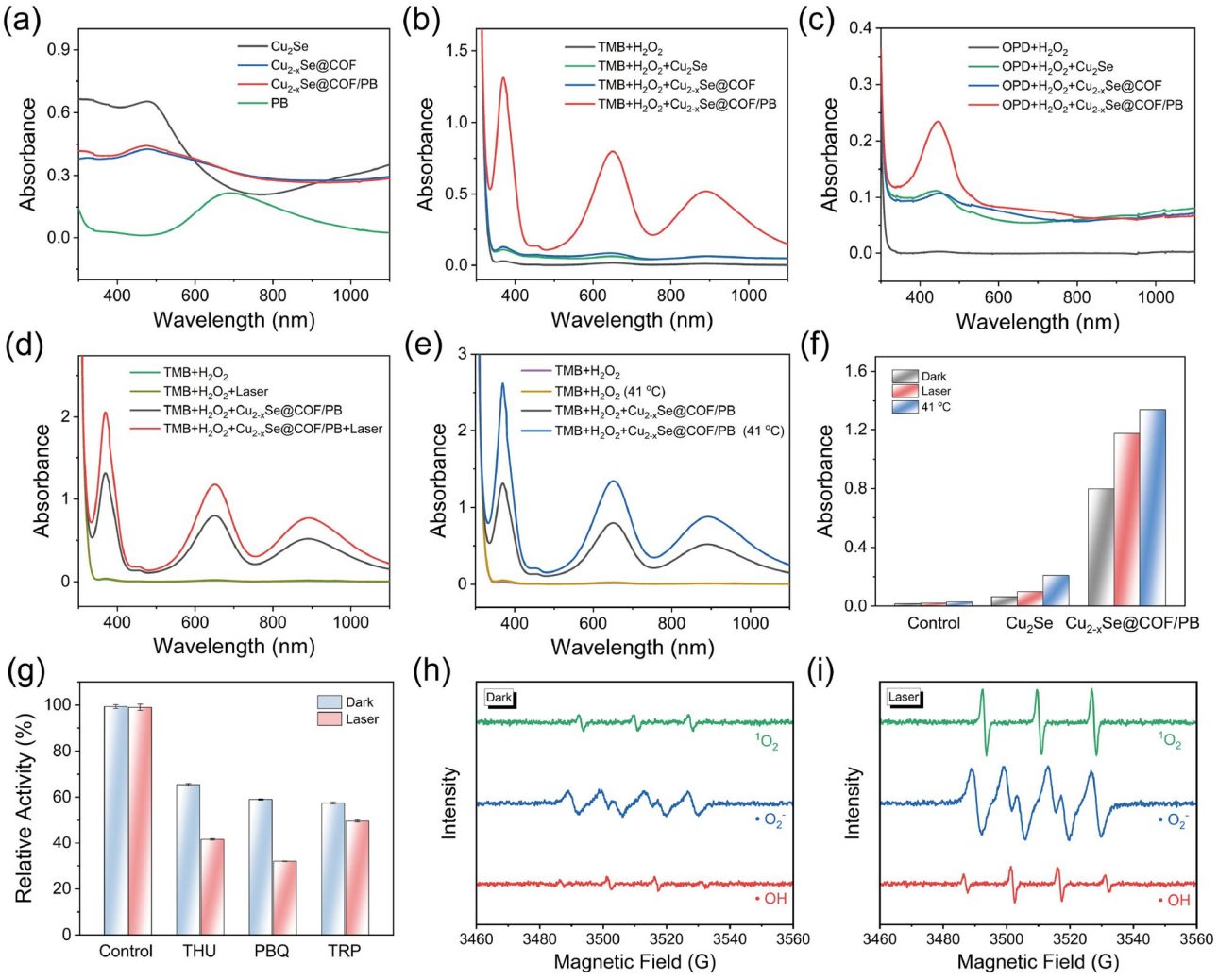


图 6 (网络版彩图) (a) Cu_2Se、$Cu_{2-x}Se$@COF、PB和$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的紫外-可见-近红外吸收光谱图; 以(b) TMB或(c) OPD为显色底物时, $Cu_{2-x}Se$@COF/PB与Cu_2Se和$Cu_{2-x}Se$@COF的类POD性能对比的紫外-可见-近红外吸收光谱图; (d~f) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB在不同反应条件下(室温、激光辐照和恒温水浴)以TMB为底物的紫外-可见-近红外吸收光谱图; (g) $Cu_{2-x}Se$@COF/PB-TMB体系在室温或近红外激光照射下的自由基清除作用; 体系在(h)室温或(i) 1064 nm (0.75 W cm^{-2})近红外光辐照下的EPR谱图

Figure 6 (Color online) (a) UV-vis-NIR absorption spectra of $Cu_{2-x}Se$, $Cu_{2-x}Se$@COF, PB, and $Cu_{2-x}Se$@COF/PB. POD-like performance of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB versus Cu_2Se and $Cu_{2-x}Se$@COF with (b) TMB or (c) OPD as substrate; (d–f) UV-vis-NIR spectra of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB with TMB under room temperature, laser irradiation, and constant-temperature water bath; (g) radical scavenging in the $Cu_{2-x}Se$@COF/PB-TMB system at room temperature or under NIR laser irradiation. EPR spectra at (h) room temperature and (i) under 1064 nm (0.75 W cm^{-2}) NIR irradiation.

POD活性的机制, 对比了有无1064 nm近红外光辐照下活性氧的生成情况. 以TMB为显色物质, 分别用硫脲[36]、对苯醌[37]和*L*-色氨酸(TRP)[38]作为$^1O_2$、·OH和$\cdot O_2^-$的自由基捕获剂进行捕获实验(图6g). 以TMB-H_2O_2-$Cu_{2-x}Se$@COF/PB体系中oxTMB的$\Delta A_{652\ nm}$为100%活性. 在室温条件下, 加入各类活性氧抑制剂后, $Cu_{2-x}Se$@COF/PB的类POD活性均受到不同程度的抑制, 表明该体系中同时存在·OH、$\cdot O_2^-$和$^1O_2$三种活性氧. 而在1064 nm激光辐照下, 各类抑制剂对活性的削弱作用更为显著, 说明激光辐照下材料产生了更多的活性氧. 为验证上述结论, 采用电子顺磁共振光谱仪对自由基进行了捕获检测. 在室温条件下, 成功检测到·OH、$\cdot O_2^-$和$^1O_2$的特征信号(图6h), 证实三种活性氧共存. 在1064 nm激光辐照下(图6i), 三种自由基的

信号强度均有显著增强, 证明近红外激光辐照能使体系产生更多的活性氧, 从而增强其类POD活性.

进一步研究了缓冲pH和孵育温度对$Cu_{2-x}Se$@COF/PB类POD活性的影响(图S8和S9), 确定了$Cu_{2-x}Se$@COF/PB在pH 4.4, 温度为45 °C时具有最佳的催化活性. 基于上述优化条件定量评估材料在室温和1064 nm激光照射下的类POD活性差异, 分别对两种条件下$Cu_{2-x}Se$@COF/PB催化底物TMB和H_2O_2氧化的稳态动力学进行了探究(图S10). 采用控制单一变量法改变底物浓度获得动力学数据, 将数据通过Michaelis-Menten方程非线性回归分析, 并绘制Lineweaver-Burk双倒数图, 得到米氏常数和最大反应速度等酶催化参数. 如表S1 (补充材料)所示, 无近红外光照时, $Cu_{2-x}Se$@COF/PB对TMB和H_2O_2的K_m分别为0.56和28.03 mM, 在1064 nm激光辐照下, K_m分别降低至0.24和11.96 mM, 说明激光辐照提高了$Cu_{2-x}Se$@COF/PB对TMB和H_2O_2的亲和力. 进一步分析V_{max}数据发现, 1064 nm激光辐照下$Cu_{2-x}Se$@COF/PB对TMB和H_2O_2的V_{max}分别为3.89×10^{-6}和2.97×10^{-6} M s^{-1}, 较无光照条件均有一定提升. 表明在相同的反应时间内, 近红外激光能够加速催化反应的进程, 促使更多的底物分子发生转化. 综上所述, 近红外激光辐照通过提高底物亲和力和加速反应速率两种途径有效增强了$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的类POD活性. 此外, $Cu_{2-x}Se$@COF/PB在室温下对TMB的K_m值(0.56 mM)与天然辣根过氧化物酶(HRP)的K_m值(0.434 mM)接近, 激光辐照下的K_m值(0.24 mM)明显低于HRP[39], 证明了近红外光照增强$Cu_{2-x}Se$@COF/PB纳米酶类POD活性的可行性.

综上, 本工作中$Cu_{2-x}Se$@COF/PB复合纳米酶在1064 nm近红外激光辐照下的类POD活性增强主要归因于光热效应. 具体而言, Cu_2Se内核的LSPR效应将光能高效转化为热能, 促使体系温度升高, 进而加速了·OH、$\cdot O_2^-$和$^1O_2$的生成, 最终增强了复合材料的类POD催化效率. 相比之下, 热电子注入和局域电磁场增强等途径在本体系中的贡献较为有限, 这可能是因为COFs壳层具有一定厚度(约14 nm), 在一定程度上阻碍了光照下CuSe内核产生的光生电子向表面PB活性位点的有效转移, 从而削弱了热电子直接参与催化反应的可能性. 因此, 本体系主要通过光热途径实现酶活性的调控与增强, 这一特性也为后续构建温度依赖性的双模式传感策略奠定了基础.

3.4　调控近红外光增强$Cu_{2-x}Se$@COF/PB类POD活性检测单宁酸

单宁酸作为一种含多酚羟基结构的天然抗氧化剂, 能够抑制纳米酶的类POD活性[40]. TA广泛存在于茶叶、水果等植物性食品中, 适量摄入有益健康, 但过量则可能引起呕吐、腹痛、腹泻等不良反应. 因此, 开发一种简便、便携的TA检测方法具有十分重要的意义. 如图S11所示, 在1064 nm (0.75 W cm^{-2})激光辐照下, 向TMB-H_2O_2-$Cu_{2-x}Se$@COF/PB反应体系中加入一定量的TA后, 652 nm处oxTMB的特征吸光度显著下降, 溶液蓝色明显变浅, 表明TA对光热增强的类POD活性具有显著抑制作用, 证实了基于$Cu_{2-x}Se$@COF/PB光热调控策略定量检测TA的可行性. 随后, 对检测条件进行了系统优化(图S12). 在1064 nm (0.75 W cm^{-2})激光辐照下, 确定最佳反应条件为: HAc-NaAc缓冲液pH 4.4、TMB浓度0.3 mM、H_2O_2浓度30 mM、$Cu_{2-x}Se$@COF/PB浓度10 μg mL^{-1}、反应时间5 min. 在该条件下, TA对光热增强类POD活性的抑制效应最为显著, 为后续定量分析奠定了基础.

在上述优化条件下, 仅改变TA的最终浓度(0~20 μM). 混合液经1064 nm (0.75 W cm^{-2})激光辐照5 min后, 用紫外-可见分光光度计测定相应溶液的吸收光谱. 如图7a所示, 随着TA浓度的增加, 652 nm处oxTMB的特征吸收峰强度逐渐降低, $\Delta A_{652\ nm}$先增大后趋于平稳(图7b). 对$\Delta A_{652\ nm}$与TA浓度(c)的对数(log c)进行线性拟合(图7c), 得线性方程为$\Delta A_{652\ nm}$= 0.3408 log c+0.2151 (r=0.9921), 线性范围为0.2~20 μM. 上述结果表明, 基于光热增强$Cu_{2-x}Se$@COF/PB类POD活性调控可实现对TA的定量检测. 基于上述显色反应, 进一步开发了便携式可视化检测方法. TMB氧化后溶液由无色变蓝, 而TA抑制该反应使蓝色变浅(图7d). 利用智能手机拍照并结合Color Grab软件对溶液颜色进行RGB色度分析(图7e). R通道变化值$\Delta V_{(R)} = (R - R_0)$ (R和R_0分别代表加入TA后和加入TA前红色通道的读数)与TA浓度呈一定的曲线关系(图7f), 在0.2~20 μM的范围内$\Delta V_{(R)}$与log c线性相关(图7g), 线性方程为$\Delta V_{(R)} = 41.87\log c + 31.89$ (r=0.9904), 体现了智能手机比色法便携、易操作的特点.

此外, 该检测体系伴随温度变化, TA对光热信号同样具有抑制作用, 因此可构建光热传感平台. 如图7h

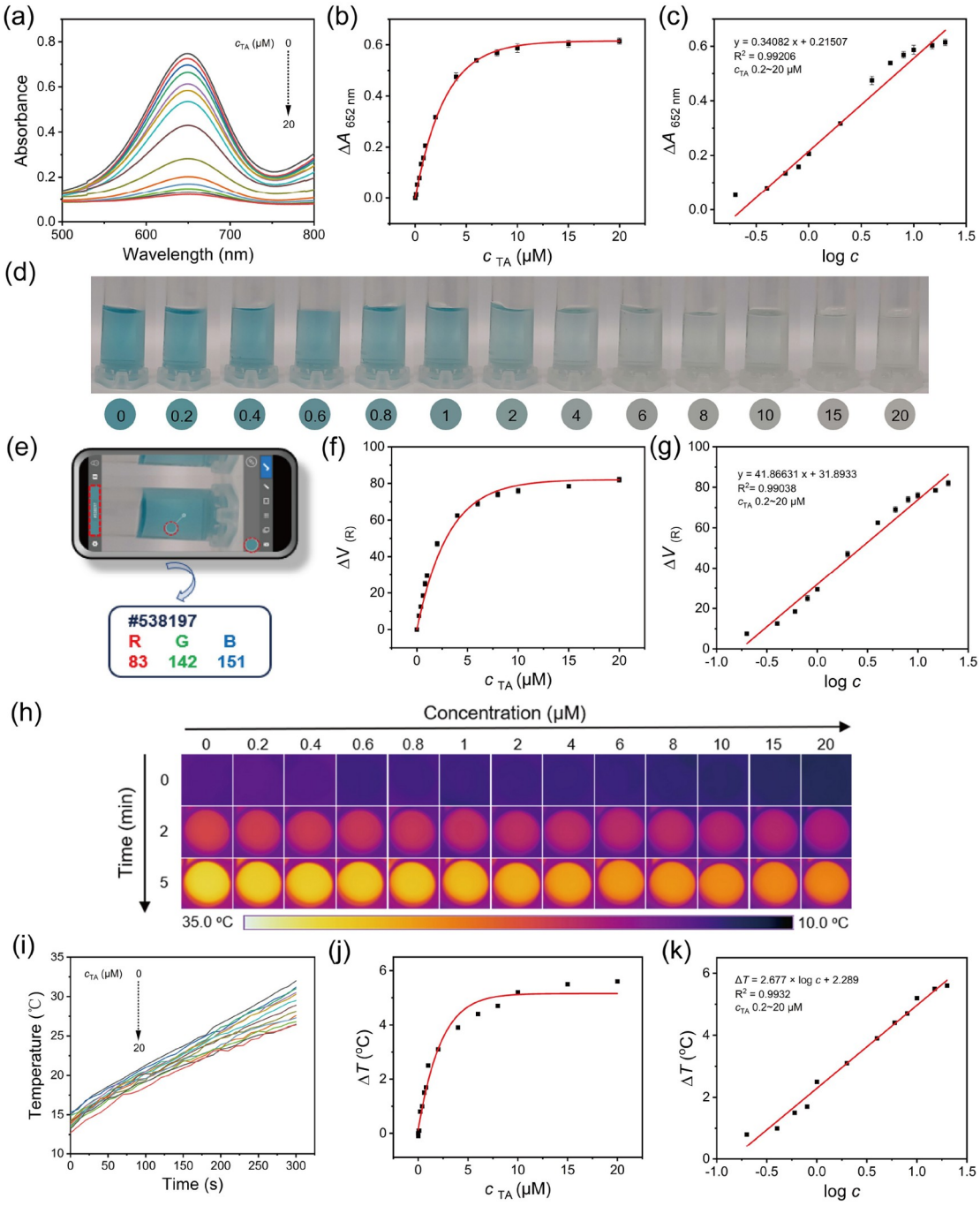


图 7 (网络版彩图)通过调控近红外光增强$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的类POD活性定量检测TA: (a) 体系中随TA浓度变化的紫外-可见吸收光谱图; (b) $\Delta A_{652\ nm}$随TA浓度c变化的曲线; (c) $\Delta A_{652\ nm}$与log c的线性拟合图; (d) 体系中含不同浓度TA对应溶液的照片; (e) 通过软件Color Grab对图(d)中照片进行RGB取色; (f) 相应溶液R通道变化值$\Delta V_{(R)}$随TA浓度c变化的曲线; (g) $\Delta V_{(R)}$与log c的线性拟合图. 基于反应体系光热效应检测TA: (h) 1064 nm激光(0.75 W cm^{-2})辐照下不同浓度TA溶液的近红外热成像图; (i) 含不同浓度TA反应液的温度随时间变化曲线; (j) 不同反应液的ΔT随TA浓度变化的曲线; (k) ΔT与log c的线性拟合图

Figure 7 (Color online) NIR-enhanced POD-like activity of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB for quantitative detection of TA: (a) UV-vis absorption spectra with different TA concentrations; (b) the curve of $\Delta A_{652\ nm}$ versus TA concentration c; (c) linear fitting plot of $\Delta A_{652\ nm}$ versus log c; (d) photographs of solutions with different TA concentrations; (e) RGB extraction from (d) using Color Grab; (f) $\Delta V_{(R)}$ of the R channel versus TA concentration c; (g) linear fitting plot of $\Delta V_{(R)}$ versus log c; photothermal detection of TA: (h) NIR thermal images of TA solutions under 1064 nm laser irradiation (0.75 W cm^{-2}); (i) temperature-time curves for different TA concentrations; (j) the curve of ΔT versus c; (k) linear fitting plot of ΔT versus log c.

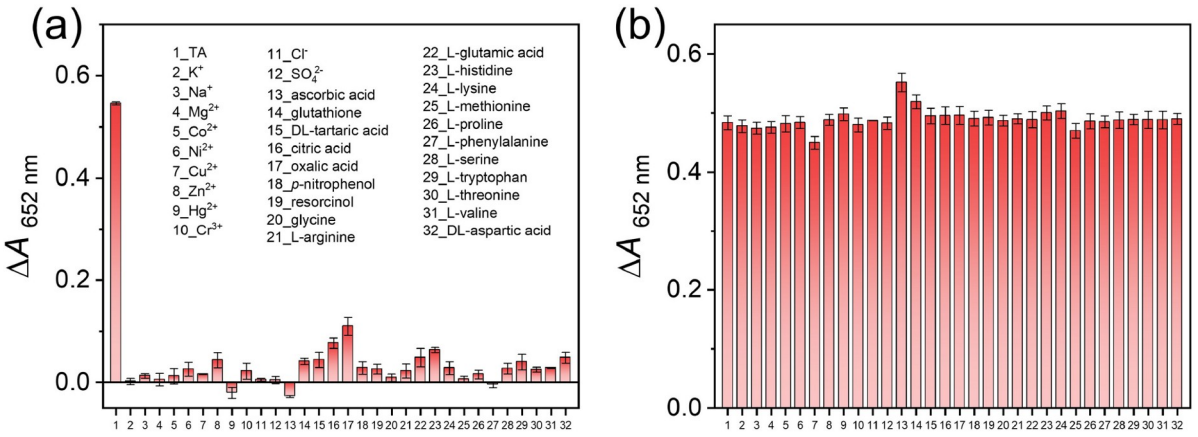


图 8　(网络版彩图)基于调控近红外光增强$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的类POD活性检测TA的(a) 选择性以及(b) 抗干扰性研究

Figure 8　(Color online) (a) Selectivity and (b) anti-interference studies for TA detection based on NIR-enhanced POD-like activity of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB.

所示，随着体系中TA浓度的增加，溶液温度逐渐降低(图7i)，其热成像颜色相应变浅. ΔT与log c之间呈线性关系(图7j，k)，线性方程为$\Delta T = 2.677\log c + 2.289$ (r=0.9932)，检测范围为0.2~20 μM. 该双模式(比色-光热)传感策略兼具可视化直观与定量优势，两种模式相互验证，提高了检测结果的可靠性，为现场快速检测TA提供了新途径.

为评估该方法对TA检测的选择性，在相同条件下以多种潜在干扰物质替代TA进行测试(图8a). 结果表明，仅TA加入后oxTMB在652 nm处的吸光度显著降低，ΔA值最大；而加入金属离子、氨基酸等物质时，652 nm处吸光度变化均不明显. 这可能是由于TA独特的多酚羟基结构赋予其较强的自由基清除能力. 进一步考察抗干扰性能，向含TA的体系中加入10倍浓度的上述干扰物(图8b)，oxTMB的$\Delta A_{652\ nm}$均无明显波动，说明复杂基质中TA检测仍具有可靠性.

采用标准加入法评估该方法在实际茶叶样本中检测TA的可行性. 对预处理后的茶叶样品进行2、4、8 μM三个浓度的TA加标回收实验，通过$\Delta A_{652\ nm}$与log c的线性校正曲线(图7c)计算加标回收率. 结果如表S2所示，回收率在99.68%~102.87%之间，相对标准偏差(RSD)≤2.93%，表明该方法在实际茶叶样品中具有良好的准确度和精密度，满足定量分析要求.

4　结论

本文成功合成了一种具有空心立方体核壳结构的$Cu_{2-x}Se$@COF/PB复合纳米酶. 该材料兼具优异的光热转换性能(η=53.45%)与类POD催化活性. 研究表明，1064 nm近红外激光辐照下，$Cu_{2-x}Se$@COF/PB的光热效应促使体系产生更多活性氧(·OH、$\cdot O_2^-$和$^1O_2$)，从而有效增强其类POD活性. 基于TA对光热增强类POD活性的显著抑制效果，建立比色和光热双信号检测TA的策略. 该方法对TA具有优异的选择性和抗干扰能力，茶叶实际样品加标回收率为99.68%~102.87% (RSD≤2.93%)，展现出良好的应用前景.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据，作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

1　Huang K, Liu H, Zhang H, Zhang X, Jiang H, Liu X, Wang X. *Coord Chem Rev*, 2026, 548: 217193

2　Zhang W, Roy S, Ezati P, Yang DP, Rhim JW. *Trends Food Sci Tech*, 2023, 136: 11–23

3 Sharma R, Dhamodharan R. *Int J Biol Macromol*, 2024, 260: 129317
4 Qiang J, Zhou C, He J, Wang B, Wang H, Su X. *Colloids Surfs B-Biointerfaces*, 2026, 262: 115552
5 Cheng C, Chen Z, Li J, Wang A, Humayun M. *Food Chem*, 2026, 515: 149129
6 Wu X, Wang Z, Liu Y, Li D. *Chem Eng J*, 2023, 468: 143638
7 Kong H, Zhong X, Chen W, Chen S, Wu Q, Wang Y. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 2161–2172 (in Chinese) [孔海霞, 钟雪英, 陈伟智, 陈诗瑶, 吴倩, 王燚. 中国科学: 化学, 2025, 55: 2161–2172]
8 Nan F, Wei Q, Kou T, Zhao Y, Shen L, Li D, Chang T, Wang L, Lang F, Yu WW. *Sci China Chem*, 2025, 68: 1067–1077
9 Gao L, Chen L, Zhang R, Yan X. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1649–1663 (in Chinese) [高利增, 陈雷, 张若飞, 阎锡蕴. 中国科学: 化学, 2022, 52: 1649–1663]
10 Zhang L, Min Y, Fu W, Zhang W, Wang Y. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 1178–1186 (in Chinese) [张藜, 闵远洪, 付文升, 张文东, 王燚. 中国科学: 化学, 2022, 52: 1178–1186]
11 Wang YQ, Liu JH, Li DY, Zhang J, Huang L, Yang JM, Yang T. *Chem Commun*, 2025, 61: 7863–7866
12 Li DY, Chen L, Li CY, Zhang J, Zhao Y, Yang YH, Yang T. *Biosens Bioelectron*, 2024, 247: 115912
13 Wu Q, Sun F, Kong H, Liu B, Jiang Z, Zhang P, Wang Y. *Anal Chem*, 2026, 98: 9027–9037
14 Li J, Xu Q, Han Y, Guo Z, Zhao L, Cheng K, Zhang Q, Wang Y. *Sci China Chem*, 2023, 66: 3518–3524
15 Cao H, Jiang J, Chen L, Gao L. *Adv Healthcare Mater*, 2025, 14: 2402372
16 Tan J, Ding S, He L, Bian XW, Tian G. *J Colloid Interface Sci*, 2025, 699: 138272
17 Zhao X, Chen Y, Niu R, Tang Y, Chen Y, Su H, Yang Z, Jing X, Guan H, Gao R, Meng L. *Adv Mater*, 2024, 36: 2307839
18 He Q, Yang Q, Chen X, Wang Y, Wu X, Ma Y, Liu F, Liu M, Zheng Y. *Langmuir*, 2025, 41: 20195–20206
19 Zhuang Z, Wan Y, Yan X, Zhang L, Jiang K. *Sci China Chem*, 2026, 69: 2871–2878
20 Chen L, Cheng H, Hu R, Zhao Y, Huang J, Liu JH, Huang CZ, Yang T. *Anal Chem*, 2025, 97: 2853–2862
21 Feng K, Wang Z, Wang S, Wang G, Dong H, He H, Wu H, Ma M, Gao X, Zhang Y. *Nat Commun*, 2024, 15: 5908
22 Du C, Younas W, Wang Z, Yang X, Meng E, Wang L, Huang J, Ma X, Zhu Y, Cao C. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 3648–3656
23 Wang X, Zhong X, Lei H, Geng Y, Zhao Q, Gong F, Yang Z, Dong Z, Liu Z, Cheng L. *Chem Mater*, 2019, 31: 6174–6186
24 Wang Z, Peng F, Wu Y, Yang L, Zhang F, Huang J. *CrystEngComm*, 2012, 14: 3528–3533
25 Chen L, Wang W, Tian J, Bu F, Zhao T, Liu M, Lin R, Zhang F, Lee M, Zhao D, Li X. *Nat Commun*, 2021, 12: 4556
26 Tan L, Liu ZQ, Li N, Zhang JY, Zhang L, Chen S. *Electrochim Acta*, 2016, 213: 283–290
27 Pejjai B, Reddivari M, Kotte TRR. *Mater Chem Phys*, 2020, 239: 122030
28 Umapathi S, Masud J, Coleman H, Nath M. *Microchim Acta*, 2020, 187: 440
29 Chen C, Hu Q, Yang F, Xue H, Zhang Y, Yan H, Lu Y, Luo Y. *RSC Adv*, 2022, 12: 21558–21566
30 Hou C, Zhao D, Chen W, Li H, Zhang S, Liang C. *Nanomaterials*, 2020, 10: 426
31 Chen J, Wang Q, Huang L, Zhang H, Rong K, Zhang H, Dong S. *Nano Res*, 2018, 11: 4905–4913
32 Sheng Q, Liu R, Zheng J. *Nanoscale*, 2012, 4: 6880–6886
33 Li J, Jiao L, Xiao X, Nashalian A, Mathur S, Zhu Z, Wu W, Guo W, Zhai Y, Lu X, Chen J. *Electroanalysis*, 2022, 34: 1763–1771
34 He Y, Bianco A, Ménard-Moyon C. *J Colloid Interface Sci*, 2025, 679: 930–938
35 Xu G, Du X, Wang W, Qu Y, Liu X, Zhao M, Li W, Li YQ. *Small*, 2022, 18: 2204131
36 Sang D, Li X, Xu Z, Lin H, Guo C, Qu F. *BioMater Sci*, 2020, 8: 6045–6055
37 Wang M, Zhou X, Wang S, Xie X, Wang Y, Su X. *Anal Chem*, 2021, 93: 3130–3137
38 Gao L, Zhuang J, Nie L, Zhang J, Zhang Y, Gu N, Wang T, Feng J, Yang D, Perrett S, Yan X. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 577–583
39 Zhang L, Han C, Zhang P, Fu W, Nie Y, Wang Y. *Nanoscale*, 2021, 13: 18665–18676
40 Wu S, Zhang P, Jiang Z, Zhang W, Gong X, Wang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 40191–40199

$Cu_{2-x}Se$@COF/PB with near-infrared light-enhanced peroxidase-like activity enables colorimetric-photothermal dual-mode detection of tannic acid

Xueying Yang[†], Li Zhang[†], Zhongwei Jiang, Yi Wang[*]

Chongqing Key Laboratory of Green Synthesis and Applications, College of Chemistry and Materials Science, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China
†Equally contributed to this work.
**Corresponding author (email: ywang@cqnu.edu.cn)*

Abstract: A near-infrared (NIR)-responsive hybrid nanozyme was developed for sensitive detection of tannic acid (TA). Hollow cubic Cu_2Se with localized surface plasmon resonance (LSPR) was used as the core, on which a covalent organic framework (COF) shell was *in-situ* grown via a dual-ligand (PVP and PEI) assisted strategy to afford core-shell $Cu_{2-x}Se$@COF. Prussian blue (PB) nanoparticles were then adsorbed onto the large specific surface area of COF to construct the functionalized $Cu_{2-x}Se$@COF/PB nanozyme. This material exhibits strong LSPR absorption in the NIR-II region with a high photothermal conversion efficiency of 53.45%. Upon 1064 nm laser irradiation, the peroxidase (POD)-like activity of $Cu_{2-x}Se$@COF/PB is significantly enhanced, which is attributed to the LSPR effect of the CuSe core converting light into heat and promoting the generation of reactive oxygen species (·OH, $\cdot O_2^-$, and $^1O_2$). Owing to the free-radical-scavenging ability of the polyphenolic hydroxyl structure of TA, the NIR-enhanced POD-like activity is effectively inhibited, enabling a colorimetric-photothermal dual-mode sensing method for TA with a detection range of 0.2–20 μM. The method shows excellent selectivity and anti-interference capability, and was successfully applied to TA detection in tea samples, offering a new strategy for food quality and safety monitoring.

Keywords: covalent organic frameworks, nanozymes, photothermal effect, copper selenide, Prussian blue, dual-mode sensing

doi: 10.1360/SSC-2026-0125