



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109482216 A

(43)申请公布日 2019.03.19

(21)申请号 201811343069.9

(22)申请日 2018.11.12

(71)申请人 国家海洋局第一海洋研究所

地址 266061 山东省青岛市崂山区仙霞岭
路6号

(72)发明人 鞠鹏 何云红 王哲 郑依璠
高丰蕾 孙承君 曹为 李景喜

(74)专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务
所(普通合伙) 11350

代理人 汤东凤

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

G01N 21/78(2006.01)

G01N 33/53(2006.01)

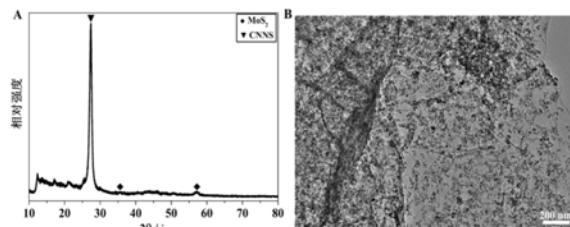
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种MoS₂@C₃N₄复合纳米材料作为模拟酶的
应用

(57)摘要

本发明提供了一种MoS₂@C₃N₄复合纳米材料作为模拟酶的应用。所述模拟酶材料为MoS₂@C₃N₄复合材料，通过质子化-原位离子交换反应在水热条件下获得。本发明所述MoS₂@C₃N₄复合纳米材料具有良好的过氧化物酶催化性能，且制备方法工艺简单、易于控制、成本低廉，在免疫分析等领域具有潜在应用前景。



1. 一种MoS₂@C₃N₄复合纳米材料，其特征在于，所述的MoS₂@C₃N₄复合纳米材料的制备方法如下：

1) g-C₃N₄片层(CNNS)的制备：将三聚氰胺在400~800℃热处理3~6h，待样品自然冷却至室温后，收集所得到的黄色产物，研磨成粉末，得到g-C₃N₄块体材料BCN；然后将BCN分散于超纯水中，在150~250W的功率下超声12~24h，然后在5000r/min转速下离心，取上层淡黄色清液得CNNS悬浮液；用37%浓盐酸对CNNS片层进行质子化处理，将CNNS分散在浓盐酸中，并在室温下搅拌2~6h，用超纯水离心洗涤至中性，然后在105℃干燥得到质子化CNNS；

2) MoS₂@C₃N₄复合纳米材料的制备：将质子化的CNNS、1.0~60.0mmol的Na₂MoO₄·2H₂O和超纯水混合后在室温下搅拌36~60h，将悬浊液在15000r/min转速下离心后，加入0.1~3.0mmol硫代乙酰胺TAA，在室温下搅拌1h后，将混合液转移转移至反应釜中，放入电热恒温鼓风干燥箱150~200℃热处理12~24h；反应结束后，将反应釜冷却至室温，经离心洗涤，60℃干燥12h，得到化学组成为MoS₂@C₃N₄的复合纳米材料。

2. 如权利要求1所述的MoS₂@C₃N₄复合纳米材料，其特征在于，所述的Na₂MoO₄·2H₂O与CNNS摩尔比为1~60:1。

3. 权利要求1所述的MoS₂@C₃N₄复合纳米材料作为模拟酶的应用。

4. 权利要求1所述MoS₂@C₃N₄复合纳米材料在H₂O₂检测中的应用。

5. 一种检测H₂O₂检测的方法，其特征在于，所述的方法中使用权利要求1所述的MoS₂@C₃N₄复合纳米材料来检测H₂O₂。

6. 如权利要求5所述的方法，其特征在于，所述的方法是依次向离心管中加入磷酸盐缓冲液PBS、待检测的溶液、TMB的乙醇溶液和MoS₂@C₃N₄分散液，反应7min后观察溶液颜色变化，并记录400~800nm下的紫外可见吸收光谱。

7. 如权利要求6所述的方法，其特征在于，所述的MoS₂@C₃N₄终浓度为120μg/mL。

8. 如权利要求6所述的方法，其特征在于，所述的TMB终浓度为0.8mmol/L。

一种MoS₂@C₃N₄复合纳米材料作为模拟酶的应用

技术领域

[0001] 本发明属于模拟酶技术领域，具体涉及一种MoS₂@C₃N₄复合纳米材料作为模拟酶的应用。

背景技术

[0002] 过氧化物酶(Horseradish peroxidase,简称HRP)是由微生物或植物所产生的一类氧化还原酶,是以过氧化氢为电子受体催化底物氧化的酶,常被用于进行过氧化氢检测。然而作为天然酶,过氧化物酶本质上也是一种具有超分子结构的蛋白质,虽然它能够在温和的条件下高效、专一地催化各种生化反应,但是却对热、酸、碱不稳定而失去催化活性。此外,过氧化物酶由于提纯工艺复杂、成本高、不易保存,大大限制了其应用(Wei et al., Chem.Soc.Rev.42 (2013) 6060–6093)。

[0003] 由于纳米材料在尺寸、形状以及表面电荷方面与天然酶具有一定的相似之处,且比表面积大、表面活化中心多、催化活性高,因此,自Gao等(Gao et al., Nat.Nanotechnol.2 (2007) 577–583)首次报道了Fe₃O₄磁性纳米颗粒具有较高的过氧化物模拟酶催化活性后,研究者对于纳米材料模拟过氧化物酶进行了广泛的研究,并开发出许多新型纳米材料模拟酶,比如AgVO₃(Wang et al., Microchim.Acta 185 (2018) 1)、MoS₂(Yu et al., J.Mater.Chem.B 6 (2018) 487–498)、Fe₃S₄(Ding et al., Microchim.Acta 183 (2016) 625–631)、C₃N₄(Lin et al., Biosens.Bioelectron.59 (2014) 89–93)、G₀(Song et al., Adv.Mater.22 (2010) 2206–2210)以及Cu/g-C₃N₄(Wang et al., RSC Adv.5 (2015) 91302–91307)和MnSe-g-C₃N₄(Qiao et al., Sensor.Actuator.B:Chem.229 (2014) 379–386)等复合材料。这些纳米材料在催化效率、机理和底物的专一性都与HRP相同,并且还具有稳定性高、制备工艺简单和可循环利用等优点。

[0004] C₃N₄是一种典型的聚合物半导体,其结构中的CN原子以sp²杂化形成高度离域的π共轭体系,因其独特的结构和优异的性能而受到研究和应用方面广泛关注,在能源、催化、传感领域的潜在价值不断被开发。特别是由于g-C₃N₄表面含有大量的氨基,近年来开始作为传感器用于金属离子的检测、酸性气体的检测和生物成像等方面。MoS₂具有独特的类石墨烯二维层状结构,并且可以被剥离形成纳米薄片和量子点结构,随着厚度变薄,MoS₂可由粉末状逐渐向胶体转变,透光性提高、光电催化性能增强,并且具有比表面积大、抗腐蚀等优点,加上环境友好、价格低廉、机械性能好,受到了研究人员的广泛关注。因此,将C₃N₄和MoS₂材料复合构建异质结构,可以进一步提高催化活性,并且在光电催化方面取得了一定的进展。然而C₃N₄/MoS₂复合材料生物免疫分析和环境检测等领域的应用潜能尚未开发。因此,本发明将MoS₂@C₃N₄复合纳米材料作为过氧化物模拟酶,通过对底物的催化氧化还原反应实现对H₂O₂快速检测,进一步扩展其在生物免疫分析和环境检测等领域的应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种MoS₂@C₃N₄复合纳米材料作为模拟酶的应用,所制备的

复合纳米材料具有良好的模拟过氧化物酶催化性能,可以对H₂O₂进行快速检测,在免疫分析等领域具有潜在的应用前景。同时该材料具有制备方法简单易行、价格低廉和重复性好等特点。

[0006] 本发明所提供的MoS₂@C₃N₄复合纳米材料,其制备方法如下:

[0007] 1) g-C₃N₄片层(CNNS)的制备:将三聚氰胺在400~800℃热处理3~6h,待样品自然冷却至室温后,收集所得到的黄色产物,研磨成粉末,得到g-C₃N₄块体材料BCN;然后将BCN分散于超纯水中,在150~250W的功率下超声12~24h,然后在5000r/min转速下离心,取上层淡黄色清液得CNNS悬浮液;用37%浓盐酸对CNNS片层进行质子化处理,将CNNS分散在浓盐酸中,并在室温下搅拌2~6h,用超纯水离心洗涤至中性,然后在105℃干燥得到质子化CNNS;

[0008] 2) MoS₂@C₃N₄复合纳米材料的制备:将质子化的CNNS、1.0~60.0mmol的Na₂MoO₄·2H₂O和超纯水混合后在室温下搅拌36~60h,将悬浊液在15000r/min转速下离心后,加入0.1~3.0mmol硫代乙酰胺TAA,在室温下搅拌1h后,将混合液转移转移至反应釜中,放入电热恒温鼓风干燥箱150~200℃热处理12~24h;反应结束后,将反应釜冷却至室温,经离心洗涤,60℃干燥12h,得到化学组成为MoS₂@C₃N₄的复合纳米材料。

[0009] 所述Na₂MoO₄·2H₂O与CNNS摩尔比为1~60:1。

[0010] 本发明所提供的MoS₂@C₃N₄复合纳米材料作为模拟酶的应用。

[0011] 本发明提供的MoS₂@C₃N₄复合纳米材料在H₂O₂检测中的应用。

[0012] 所述MoS₂@C₃N₄复合纳米材料模拟过氧化物酶性能具体测试方法为:依次向离心管中加入磷酸盐缓冲液(PBS)、待检测的溶液、TMB的乙醇溶液和MoS₂@C₃N₄分散液,反应7min后观察溶液颜色变化,并记录400~800nm下的紫外可见吸收光谱;所述MoS₂@C₃N₄终浓度为120μg/mL;所述TMB终浓度为0.8mmol/L。

[0013] 本发明制备的MoS₂@C₃N₄、模拟酶材料具有良好的模拟过氧化物酶催化性能,可以通过比色法快速检测H₂O₂,并且具有良好的稳定性和重复利用性,制备工艺简单、易于控制、成本低廉,在免疫分析等领域具有潜在应用前景。

附图说明

[0014] 图1为本发明实施例1制备的MoS₂@C₃N₄(30)模拟酶材料的XRD图谱(A)和TEM照片(B)。

[0015] 图2为本发明实施例1制备的MoS₂@C₃N₄(30)模拟酶材料反应体系的紫外可见吸收光谱图。

具体实施方式

[0016] 以下通过具体的实施例对本发明作进一步说明,有助于本领域的普通技术人员更全面的理解本发明,但不以任何方式限制本发明。

[0017] 实施例1 MoS₂@C₃N₄复合纳米材料的制备

[0018] (1) g-C₃N₄片层(CNNS)的制备:采用超声剥离法制备。将10.0g三聚氰胺放入马弗炉中进行600℃热处理4h,待样品自然冷却至室温后,收集所得到的黄色产物,研磨成粉末,得到g-C₃N₄块体材料(BCN);然后将0.1g BCN分散于100mL超纯水中,在200W的功率下超声16h,

然后在5000r/min转速下离心20min,取上层淡黄色清液得CNNS悬浮液;然后用37%浓盐酸对CNNS片层进行质子化处理,将1.0g CNNS分散在100mL浓盐酸中,并在室温下搅拌3h,用超纯水离心洗涤至中性(pH=7),然后在105℃干燥12h,得到质子化CNNS。

[0019] (2) MoS₂@C₃N₄复合纳米材料的制备:通过离子交换-水热法制备。将0.1mmol质子化的CNNS、3.0mmol Na₂MoO₄·2H₂O和80mL超纯水依次加入到烧瓶中,在室温下搅拌48h,将悬浊液在15000r/min转速下离心10次后,加入1.33mmol TAA,在室温下搅拌1h后,将混合液转移转移至反应釜中,放入电热恒温鼓风干燥箱180℃热处理18h;反应结束后,将反应釜冷却至室温,经离心洗涤,60℃干燥12h,得到化学组成为MoS₂@C₃N₄的复合纳米材料,记为MoS₂@C₃N₄(30)。

[0020] 图1(A)为实施例1所制备样品的XRD图谱。由图可见,在27.29°处可观察到属于g-C₃N₄的尖锐的(002)衍射峰(JCPDS Card No.87-1526),并且还可以看到33.5°的(100)衍射峰和58°的(110)衍射峰,归属于六方相MoS₂(JCPDS Card No.37-1492)的两个特征峰。结果表明,g-C₃N₄和MoS₂的特征衍射峰在复合材料中同时出现,证明通过离子交换处理成功地在g-C₃N₄薄层上负载了MoS₂量子点。此外,在复合材料的XRD图谱中未出现其他的杂质峰,说明复合材料只是由g-C₃N₄和MoS₂两种物质组成,并没有其他杂质相存在。图1(B)为实施例1所制备样品的TEM照片,由图可见,MoS₂量子点均匀分布在g-C₃N₄薄层上,而且视野中g-C₃N₄薄层以外的区域没有MoS₂量子点出现,证明复合材料中MoS₂量子点是通过离子交换作用在g-C₃N₄薄层表面成核并生长的,二者之间形成了紧密的异质结构。此外,由图可见,MoS₂量子点的尺寸约为5nm,C₃N₄薄片的尺寸为1~2μm,厚度约为2nm,这种纳米结构将具有较大的比表面积。

[0021] 实施例2:不同条件下MoS₂@C₃N₄复合纳米材料的制备

[0022] (1) g-C₃N₄片层(CNNS)的制备:采用超声剥离法制备。将10.0g三聚氰胺粉末放入马弗炉中进行400~800℃热处理3~6h,待样品自然冷却至室温后,收集所得到的黄色产物,研磨成粉末,得到g-C₃N₄块体材料(BCN);然后将0.1g BCN分散于100mL超纯水中,在150~250W的功率下超声12~24h,然后在5000r/min转速下离心20min,取上层淡黄色清液得CNNS悬浮液;然后用37%浓盐酸对CNNS片层进行质子化处理,将1.0g CNNS分散在100mL浓盐酸中,并在室温下搅拌2~6h,用超纯水离心洗涤至中性(pH=7),然后在105℃干燥12h,得到质子化CNNS。

[0023] (2) MoS₂@C₃N₄复合纳米材料的制备:通过离子交换-水热法制备。将0.1~1.0mmol质子化的CNNS、1.0~60.0mmol Na₂MoO₄·2H₂O和80mL超纯水依次加入到烧瓶中,在室温下搅拌36~60h,将悬浊液在15000r/min转速下离心10次后,加入0.1~3.0mmol TAA,在室温下搅拌1h后,将混合液转移转移至反应釜中,放入电热恒温鼓风干燥箱150~200℃热处理12~24h;反应结束后,将反应釜冷却至室温,经离心洗涤,60℃干燥12h,得到化学组成为MoS₂@C₃N₄的复合纳米材料,记为MoS₂@C₃N₄(15)、MoS₂@C₃N₄(20)、MoS₂@C₃N₄(45)(参见表1)。

[0024] 表1:不同制备条件下制备的MoS₂@C₃N₄复合纳米材料

[0025]

	煅烧方法	超声方法	质子化时间	CNNS用量	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O用量	离子交换时间	TAA用量	热处理方法
MoS ₂ @C ₃ N ₄ (15)	650°C 4.5 h	180W20 h	2.5 h	0.15 mmol	2.25 mmol	45 h	2.00 mmol	160 °C 16 h
MoS ₂ @C ₃ N ₄ (20)	630°C 5 h	220W18 h	3.5 h	0.16 mmol	3.2 mmol	50 h	2.13 mmol	170 °C 20 h
MoS ₂ @C ₃ N ₄ (45)	680°C	210W24	4 h	0.12	5.4 mmol	55	1.60	200

[0026]

	3.5 h	h		mmol		h	mmol	°C 22 h
--	-------	---	--	------	--	---	------	------------

[0027] 实施例3MoS₂@C₃N₄复合纳米材料模拟过氧化物酶

[0028] 取1个1.5mL离心管,加入500μL 50mmol/L的磷酸盐缓冲液(PBS,pH=4.0)、200μL 10mmol/L H₂O₂溶液和100μL 8mmol/L TMB的乙醇溶液,然后加入200μL实施例1制备的MoS₂@C₃N₄(30)分散液(600μg/mL),反应7min后观察溶液变化,并记录400~800nm下的紫外可见吸收光谱(参见图2)。

[0029] 图2是四种反应体系对应的紫外可见吸收光谱图,652nm是氧化态TMB的特征吸收峰。由图可见,H₂O₂+MoS₂@C₃N₄(30)、TMB+MoS₂@C₃N₄(30)和TMB+H₂O₂三个体系几乎没有吸收峰,而TMB+H₂O₂+MoS₂@C₃N₄(30)体系在652nm处有明显的吸收峰,且峰形较好。此外,通过观察H₂O₂+MoS₂@C₃N₄(30)、TMB+MoS₂@C₃N₄(30)和TMB+H₂O₂三个体系的颜色变化,发现三个体系溶液颜色均为无色透明,未发生明显变化,而TMB+H₂O₂+MoS₂@C₃N₄(30)体系中溶液呈现出明显的蓝色,说明MoS₂@C₃N₄(30)在H₂O₂的存在下催化氧化TMB生成了蓝色氧化物。结果表明,本发明制备的MoS₂@C₃N₄复合纳米材料具有良好的模拟过氧化物酶催化活性,是一种过氧化物模拟酶材料,在H₂O₂存在下可以催化氧化TMB生成蓝色氧化物,通过这种显色反应可以实现快

速检测H₂O₂,在生物免疫分析和环境检测等领域具有潜在应用前景。

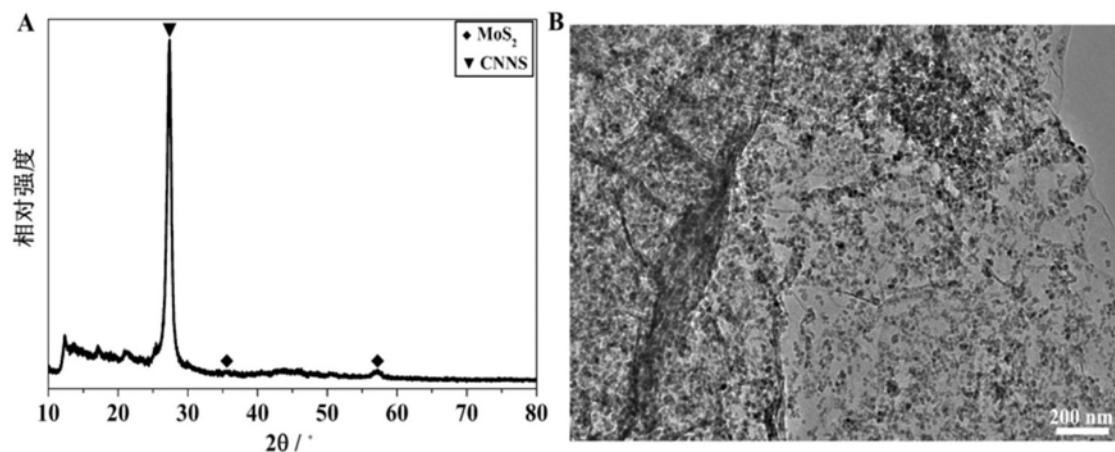


图1

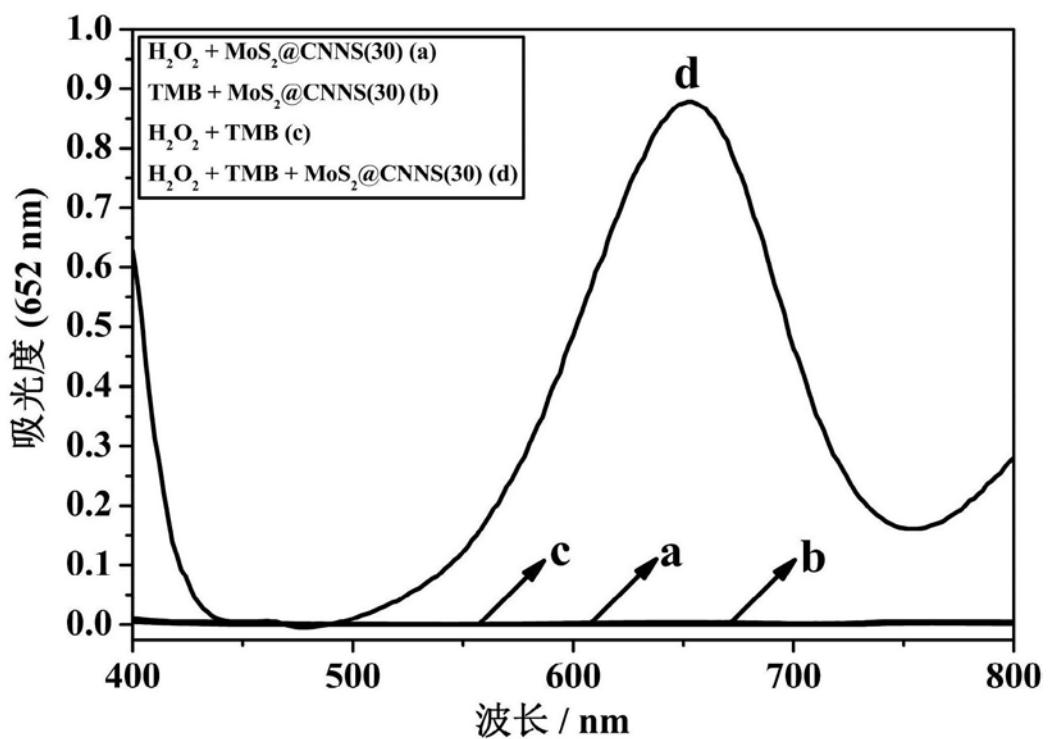


图2

专利名称(译)	一种MoS ₂ @C ₃ N ₄ 复合纳米材料作为模拟酶的应用		
公开(公告)号	CN109482216A	公开(公告)日	2019-03-19
申请号	CN201811343069.9	申请日	2018-11-12
[标]申请(专利权)人(译)	国家海洋局第一海洋研究所		
申请(专利权)人(译)	国家海洋局第一海洋研究所		
当前申请(专利权)人(译)	国家海洋局第一海洋研究所		
[标]发明人	鞠鹏 何云红 王哲 郑依璠 孙承君 曹为 李景喜		
发明人	鞠鹏 何云红 王哲 郑依璠 高丰蕾 孙承君 曹为 李景喜		
IPC分类号	B01J27/24 G01N21/78 G01N33/53		
CPC分类号	B01J27/24 G01N21/78 G01N33/53		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种MoS₂@C₃N₄复合纳米材料作为模拟酶的应用。所述模拟酶材料为MoS₂@C₃N₄复合材料，通过质子化-原位离子交换反应在水热条件下获得。本发明所述MoS₂@C₃N₄复合纳米材料具有良好的过氧化物酶催化性能，且制备方法工艺简单、易于控制、成本低廉，在免疫分析等领域具有潜在应用前景。

