



## (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 汤东风

(51)Int.Cl.

B01J 27/24(2006.01)

G01N 21/78(2006.01)

G01N 33/53(2006.01)

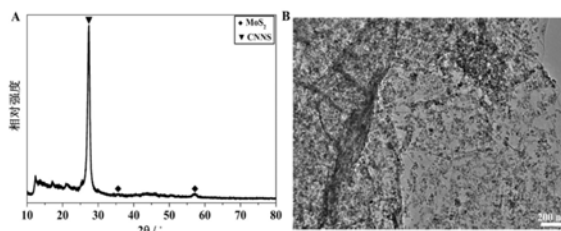
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

### (54)发明名称

一种 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料作为模拟酶的应用

### (57)摘要

本发明提供一种 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料作为模拟酶的应用。所述模拟酶材料为 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 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 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 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 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料,其特征在于,所述的 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料的制备方法如下:

1)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 片层(CNNS)的制备:将三聚氰胺在 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 热处理 $3\sim 6\text{h}$ ,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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 块体材料BCN;然后将BCN分散于超纯水中,在 $150\sim 250\text{W}$ 的功率下超声 $12\sim 24\text{h}$ ,然后在 $5000\text{r/min}$ 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 $2\sim 6\text{h}$ ,用超纯水离心洗涤至中性,然后在 $105^\circ\text{C}$ 干燥得到质子化CNNS;

2)  $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料的制备:将质子化的CNNS、 $1.0\sim 60.0\text{mmol}$ 的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和超纯水混合后在室温下搅拌 $36\sim 60\text{h}$ ,将悬浊液在 $15000\text{r/min}$ 转速下离心后,加入 $0.1\sim 3.0\text{mmol}$ 硫代乙酰胺TAA,在室温下搅拌 $1\text{h}$ 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 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 热处理 $12\sim 24\text{h}$ ;反应结束后,将反应釜冷却至室温,经离心洗涤, $60^\circ\text{C}$ 干燥 $12\text{h}$ ,得到化学组成为 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 的复合纳米材料。

2. 如权利要求1所述的 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料,其特征在于,所述的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与CNNS摩尔比为 $1\sim 60:1$ 。

3. 权利要求1所述的 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料作为模拟酶的应用。

4. 权利要求1所述 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 检测中的应用。

5. 一种检测 $\text{H}_2\text{O}_2$ 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 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料来检测 $\text{H}_2\text{O}_2$ 。

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 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 分散液,反应 $7\text{min}$ 后观察溶液颜色变化,并记录 $400\sim 800\text{nm}$ 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 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 终浓度为 $120\mu\text{g/mL}$ 。

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 $0.8\text{mmol/L}$ 。

## 一种MoS<sub>2</sub>@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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MoS<sub>2</sub>@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>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AgVO<sub>3</sub>(Wang et al., Microchim. Acta 185 (2018) 1)、MoS<sub>2</sub>(Yu et al., J. Mater. Chem. B 6 (2018) 487-498)、Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(Ding et al., Microchim. Acta 183 (2016) 625-631)、C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(Lin et al., Biosens. Bioelectron. 59 (2014) 89-93)、G0(Song et al., Adv. Mater. 22 (2010) 2206-2210)以及Cu/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(Wang et al., RSC Adv. 5 (2015) 91302-91307)和MnSe-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>(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] C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>是一种典型的聚合物半导体,其结构中的CN原子以sp<sup>2</sup>杂化形成高度离域的 $\pi$ 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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。MoS<sub>2</sub>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,MoS<sub>2</sub>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C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>和MoS<sub>2</sub>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C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>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MoS<sub>2</sub>@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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MoS<sub>2</sub>@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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 $H_2O_2$ 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 $MoS_2@C_3N_4$ 复合纳米材料,其制备方法如下:

[0007] 1)  $g-C_3N_4$ 片层 (CNNS) 的制备:将三聚氰胺在 $400\sim 800^\circ C$ 热处理 $3\sim 6h$ ,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 $g-C_3N_4$ 块体材料BCN;然后将BCN分散于超纯水中,在 $150\sim 250W$ 的功率下超声 $12\sim 24h$ ,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 $2\sim 6h$ ,用超纯水离心洗涤至中性,然后在 $105^\circ C$ 干燥得到质子化CNNS;

[0008] 2)  $MoS_2@C_3N_4$ 复合纳米材料的制备:将质子化的CNNS、 $1.0\sim 60.0mmol$ 的 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 和超纯水混合后在室温下搅拌 $36\sim 60h$ ,将悬浊液在 $15000r/min$ 转速下离心后,加入 $0.1\sim 3.0mmol$ 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 $150\sim 200^\circ C$ 热处理 $12\sim 24h$ ;反应结束后,将反应釜冷却至室温,经离心洗涤, $60^\circ C$ 干燥 $12h$ ,得到化学组成为 $MoS_2@C_3N_4$ 的复合纳米材料。

[0009] 所述 $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ 与CNNS摩尔比为 $1\sim 60:1$ 。

[0010] 本发明所提供的 $MoS_2@C_3N_4$ 复合纳米材料作为模拟酶的应用。

[0011] 本发明提供的 $MoS_2@C_3N_4$ 复合纳米材料在 $H_2O_2$ 检测中的应用。

[0012] 所述 $MoS_2@C_3N_4$ 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 $MoS_2@C_3N_4$ 分散液,反应 $7min$ 后观察溶液颜色变化,并记录 $400\sim 800nm$ 下的紫外可见吸收光谱;所述 $MoS_2@C_3N_4$ 终浓度为 $120\mu g/mL$ ;所述TMB终浓度为 $0.8mmol/L$ 。

[0013] 本发明制备的 $MoS_2@C_3N_4$ 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 $H_2O_2$ ,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 $MoS_2@C_3N_4$  (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 $MoS_2@C_3N_4$  (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  $MoS_2@C_3N_4$ 复合纳米材料的制备

[0018] (1)  $g-C_3N_4$ 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 $600^\circ C$ 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 $g-C_3N_4$ 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( $\text{pH}=7$ ),然后在105℃干燥12h,得到质子化CNNS。

[0019] (2)  $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 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  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 的复合纳米材料,记为 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$  (30)。

[0020] 图1(A)为实施例1所制备样品的XRD图谱。由图可见,在 $27.29^\circ$ 处可观察到属于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的尖锐的(002)衍射峰(JCPDS Card No.87-1526),并且还可以看到 $33.5^\circ$ 的(100)衍射峰和 $58^\circ$ 的(110)衍射峰,归属于六方相 $\text{MoS}_2$ (JCPDS Card No.37-1492)的两个特征峰。结果表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{MoS}_2$ 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄层上负载了 $\text{MoS}_2$ 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{MoS}_2$ 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, $\text{MoS}_2$ 量子点均匀分布在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄层上,而且视野中 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 薄层以外的区域没有 $\text{MoS}_2$ 量子点出现,证明复合材料中 $\text{MoS}_2$ 量子点是通过离子交换作用在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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, $\text{MoS}_2$ 量子点的尺寸约为5nm, $\text{C}_3\text{N}_4$ 薄片的尺寸为1~2 $\mu\text{m}$ ,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 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料的制备

[0022] (1)  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 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( $\text{pH}=7$ ),然后在105℃干燥12h,得到质子化CNNS。

[0023] (2)  $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 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  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 的复合纳米材料,记为 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$  (15)、 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$  (20)、 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$  (45)(参见表1)。

[0024] 表1:不同制备条件下制备的 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 复合纳米材料

[0025]

	煅烧 方法	超声方 法	质 子 化 时 间	CNNS 用量	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用 量	离 子 交 换 时 间	TAA 用量	热处 理方 法
$\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(15)$	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
$\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(20)$	630°C 5 h	220W18 h	3.5 h	0.16 mmol	3.2 mmol	50 h	2.13 mmol	170 °C 20 h
$\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(45)$	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3  $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$  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  $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液和100μL 8mmol/L TMB的乙醇溶液,然后加入200μL实施例1制备的 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(30)$ 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, $\text{H}_2\text{O}_2+\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(30)$ 、 $\text{TMB}+\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(30)$ 和 $\text{TMB}+\text{H}_2\text{O}_2$ 三个体系几乎没有吸收峰,而 $\text{TMB}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(30)$ 体系在652nm处有明显的吸收峰,且峰形较好。此外,通过观察 $\text{H}_2\text{O}_2+\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(30)$ 、 $\text{TMB}+\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(30)$ 和 $\text{TMB}+\text{H}_2\text{O}_2$ 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 $\text{TMB}+\text{H}_2\text{O}_2+\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(30)$ 体系中溶液呈现出明显的蓝色,说明 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4(30)$ 在 $\text{H}_2\text{O}_2$ 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 $\text{MoS}_2@\text{C}_3\text{N}_4$ 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 $\text{H}_2\text{O}_2$ 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 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,在生物免疫分析和环境检测等领域具有潜在应用前景。

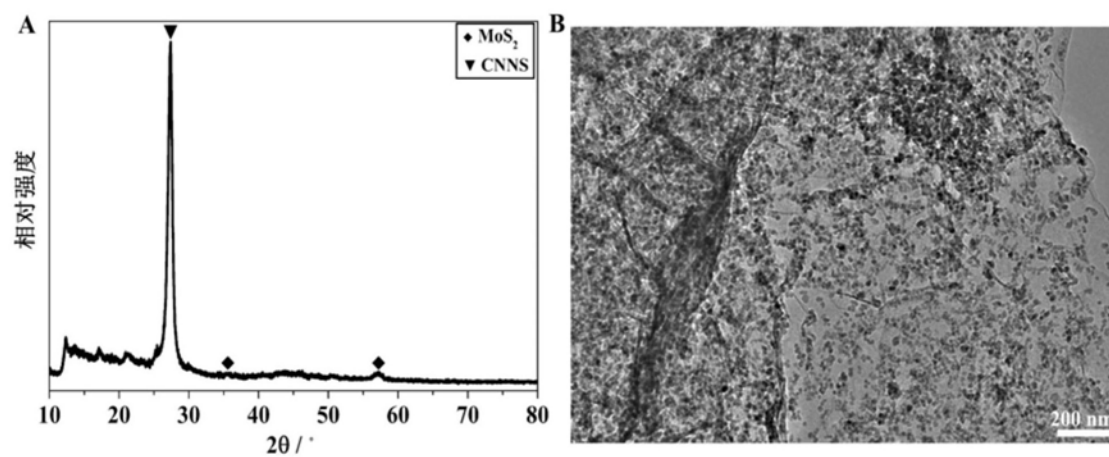


图1

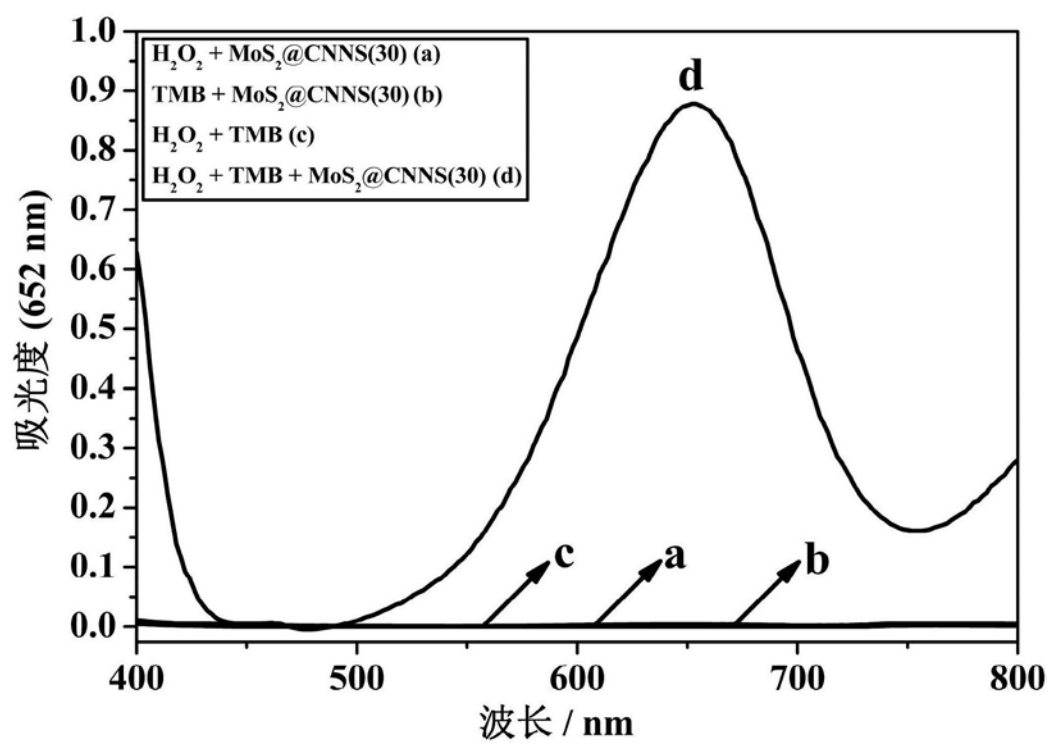


图2



专利名称(译)	一种MoS <sub>2</sub> @C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 复合纳米材料作为模拟酶的应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN109482216A</a>	公开(公告)日	2019-03-19
申请号	CN2018111343069.9	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	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供一种MoS<sub>2</sub>@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合纳米材料作为模拟酶的应用。所述模拟酶材料为MoS<sub>2</sub>@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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MoS<sub>2</sub>@C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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。

