



(21) 申请号 202210509752.5

G25B 11/065 (2021.01)

(22) 申请日 2022.05.11

G25B 11/077 (2021.01)

G25B 11/079 (2021.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114878661 A

(43) 申请公布日 2022.08.09

(73) 专利权人 中国科学技术大学

地址 230026 安徽省合肥市包河区金寨路  
96号

(56) 对比文件

CN 109908904 A, 2019.06.21

CN 113786853 A, 2021.12.14

CN 108982631 A, 2018.12.11

审查员 陈梓怡

(72) 发明人 吴宇恩 熊灿 颜牧雨

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

专利代理师 任美玲

(51) Int. Cl.

G01N 27/30 (2006.01)

G01N 27/327 (2006.01)

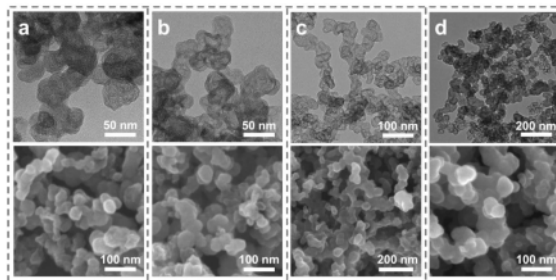
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种应用于传感电极的单原子催化剂及其制备方法以及应用

(57) 摘要

本发明提供了一种应用于传感电极的单原子催化剂,所述单原子催化剂由碳载体和过渡金属原子组成,所述碳载体由导电炭黑及含氮有机物经高温热处理后形成;所述过渡金属原子与所述碳载体中的N原子相互作用,并以单原子的形式被锚定在所述碳载体表面。本发明提供的单原子催化剂中的过渡金属元素以原子的形式均匀地分布在碳载体表面;在葡萄糖的检测中,单原子催化剂凭借单原子金属中心的高反应活性,表现出明显优于原始导电炭黑的灵敏度和检测限。碳基材料性能的提升能够在实际应用中减少生物酶的用量,降低生产成本。



1. 一种单原子催化剂在葡萄糖检测中的应用,其特征在于,所述单原子催化剂由碳载体和过渡金属原子组成,所述碳载体由导电炭黑及含氮有机物经800~900°C煅烧1~2h后形成;所述含氮有机物选自2,2'-联吡啶、三聚氰胺、邻菲罗啉和尿素中的一种;所述过渡金属原子与所述碳载体中的氮原子相互作用,并以单原子的形式被锚定在所述碳载体表面;所述过渡金属为Fe;

工作电极上滴涂单原子催化剂及葡萄糖氧化酶,所述葡萄糖氧化酶含量为0.02U~0.2U。

2. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述导电炭黑选自KJ600、BP2000、XC72和N326中的一种。

3. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述导电炭黑与所述含氮有机物的质量比为1:(1~5);

所述过渡金属原子与所述导电炭黑的质量比为(1~2):100。

4. 根据权利要求1所述的应用,其特征在于,所述单原子催化剂的制备方法包括以下步骤:

A) 将导电炭黑、过渡金属化合物和溶剂混合,干燥后得到固体粉末;

B) 将所述固体粉末与含氮有机物混合并进行煅烧,得到单原子催化剂。

5. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于,所述过渡金属化合物为六水合三氯化铁。

6. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于,所述溶剂为水或乙醇。

7. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于,所述煅烧在惰性气氛下进行。

8. 一种用于检测葡萄糖的电化学试纸,其特征在于,包括权利要求1~7任意一项所述的应用中的单原子催化剂。

9. 一种用于检测葡萄糖的柔性电极,其特征在于,包括权利要求1~7任意一项所述的应用中的单原子催化剂。

## 一种应用于传感电极的单原子催化剂及其制备方法以及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于生物传感技术领域,具体涉及一种应用于传感电极的单原子催化剂及其制备方法以及应用。

### 背景技术

[0002] 糖尿病是威胁现代人类健康和生命的重大慢性疾病,监测人体内血糖浓度是糖尿病患者护理的基本措施,因此发展高效便捷的血糖传感技术对糖尿病的诊断和治疗有着重要意义。比色法、高效色谱法、光诱导发光法等都是研究检测葡萄糖的常用方法,然而,这些手段大多操作复杂、成本高、用时长,难以进一步广泛应用。近年来,电化学方法因其灵敏度高、成本低廉、易于微型化等特点,成为生物传感领域的研究热点。

[0003] 第一代酶促电化学传感器是目前血糖检测的主流技术,该技术发展成熟,然而灵敏度和准确度仍受到限制。同时,酶分子的固定步骤繁琐,且易受环境因素影响而失活,也阻碍了传感器的性能提升和成本控制。

### 发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种应用于传感电极的单原子催化剂及其制备方法以及应用,本发明提供的催化剂可以大幅提高葡萄糖的检测灵敏度、降低酶的用量、提高检测稳定性。

[0005] 本发明提供了一种应用于传感电极的单原子催化剂,所述单原子催化剂由碳载体和过渡金属原子组成,所述碳载体由导电炭黑及含氮有机物经高温热处理后形成;所述过渡金属原子与所述碳载体中的N原子相互作用,并以单原子的形式被锚定在所述碳载体表面。

[0006] 优选的,所述导电炭黑选自KJ600、BP2000、XC72和N326中的一种;

[0007] 所述含氮有机物选自2,2'-联吡啶、三聚氰胺、邻菲罗啉和尿素中的一种;

[0008] 所述过渡金属元素选自Fe、Co、Cu和Mn中的一种。

[0009] 优选的,所述导电炭黑与所述含氮有机物的质量比为1:(1~5);

[0010] 所述过渡金属原子与所述导电炭黑的质量比为(1~2):100。

[0011] 本发明还提供了一种上述单原子催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0012] A) 将导电炭黑、过渡金属化合物和溶剂混合,干燥后得到固体粉末;

[0013] B) 将所述固体粉末与含氮有机物混合并进行煅烧,得到单原子催化剂。

[0014] 优选的,所述过渡金属化合物选自六水合三氯化铁、六水合硝酸钴、二水合氯化铜和四水合氯化锰中的一种。

[0015] 优选的,所述溶剂为水或乙醇。

[0016] 优选的,所述煅烧在惰性气氛下进行,温度为800~900°C,时间为1~2h。

[0017] 本发明还提供了一种上述单原子催化剂在葡萄糖检测中的应用。

[0018] 本发明还提供了一种用于检测葡萄糖的电化学试纸,包括上述单原子催化剂。

[0019] 本发明还提供了一种用于检测葡萄糖的柔性电极,包括上述单原子催化剂。

[0020] 与现有技术相比,本发明提供了一种应用于传感电极的单原子催化剂,所述单原子催化剂由碳载体和过渡金属原子组成,所述碳载体由导电炭黑及含氮有机物经高温热处理后形成;所述过渡金属原子与所述碳载体中的N原子相互作用,并以单原子的形式被锚定在所述碳载体表面。本发明提供的单原子催化剂中的过渡金属元素以原子的形式均匀地分布在碳载体表面;在葡萄糖的检测中,单原子催化剂凭借单原子金属中心的高反应活性,表现出明显优于原始导电炭黑的灵敏度和检测限。碳基材料性能的提升能够在实际应用中减少生物酶的用量,降低生产成本。

### 附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1~4制备的Fe单原子、Co单原子、Cu单原子以及Mn单原子催化剂的透射和扫描电子显微镜图像;

[0022] 图2为本发明实施例1~4制备的Fe单原子、Co单原子、Cu单原子以及Mn单原子催化剂的球差矫正高角度环形暗场扫描透射电子显微镜图像;

[0023] 图3为根据本发明实施例1~4制备的单原子催化剂进行宏量制备的装置图及实物图;

[0024] 图4为根据本发明实施例1~4制备的单原子催化剂与原始导电炭黑检测过氧化氢的性能对比图;

[0025] 图5为根据本发明实施例1~4制备的单原子催化剂与原始导电炭黑检测葡萄糖的性能对比图;

[0026] 图6为根据本发明实施例1制备的Fe单原子催化剂与原始导电炭黑在不同酶量下检测葡萄糖的性能对比图。

### 具体实施方式

[0027] 本发明提供了一种应用于传感电极的单原子催化剂,所述单原子催化剂由碳载体和过渡金属原子组成,所述碳载体由导电炭黑及含氮有机物经高温热处理后形成;所述过渡金属原子与所述碳载体中的N原子相互作用,并以单原子的形式被锚定在所述碳载体表面。

[0028] 其中,所述导电炭黑选自KJ600、BP2000、XC72和N326中的一种。

[0029] 所述含氮有机物选自2,2'-联吡啶、三聚氰胺、邻菲罗啉和尿素中的一种;

[0030] 所述过渡金属元素选自Fe、Co、Cu和Mn中的一种。

[0031] 所述导电炭黑与所述含氮有机物的质量比为1:(1~5),优选为1:1、1:2、1:3、1:4、1:5,或1:(1~5)之间的任意值;

[0032] 所述过渡金属原子与所述导电炭黑的质量比为(1~2):100,优选为1:100、1.2:100、1.4:100、1.6:100、1.8:100、2.0:100,或(1~2):100之间的任意值。

[0033] 在本发明中,含氮有机物热解产生的N物种在较高温度下可与金属原子结合形成M-N<sub>x</sub>结构,有效地锚定金属原子并防止其聚集;过渡金属元素以原子的形式均匀地分布在碳载体表面。

[0034] 本发明还提供了一种单原子催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0035] A) 将导电炭黑、过渡金属化合物和溶剂混合,干燥后得到固体粉末;

[0036] B) 将所述固体粉末与含氮有机物混合并进行煅烧,得到单原子催化剂。

[0037] 本发明首先将导电炭黑、过渡金属化合物和溶剂混合,得到混合分散液。

[0038] 具体的,本发明对所述混合的方式并没有特殊限制,可以将导电炭黑和过渡金属化合物分别分散于溶剂中。

[0039] 即,将导电炭黑分散于溶剂中,得到导电炭黑的分散液;

[0040] 将过渡金属化合物分散于溶剂中,得到过渡金属化合物溶液。其中,所述过渡金属化合物溶液中,过渡金属化合物的浓度为0.3~1.0mg/mL,优选为0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0,或0.3~1.0mg/mL之间的任意值。其中,所述过渡金属化合物选自六水合三氯化铁、六水合硝酸钴、二水合氯化铜和四水合氯化锰中的一种。

[0041] 然后,将导电炭黑的分散液与过渡金属化合物溶液混合,混合分散液。

[0042] 接着,将所述混合分散液进行干燥。所述干燥为本领域技术人员熟知的干燥手段,对此本申请没有特别的限制,在具体实施例中,所述干燥在50~60°C的条件下旋蒸去除溶剂。

[0043] 将所述固体粉末与含氮有机物混合并进行煅烧,以使含氮有机物热解产生的N物种可与金属原子结合形成M-N<sub>x</sub>结构,有效地将金属元素以单原子的形式锚定在碳载体表面。

[0044] 所述煅烧在惰性气氛下进行,温度为800~900°C,优选为800、820、840、860、880、900,或800~900°C之间的任意值,时间为1~2h,优选为1、1.5、2,或1~2h;在具体实施例中,所述惰性气氛为氩气。

[0045] 本申请还提供了所述单原子催化剂的应用,具体是指作为催化剂在葡萄糖含量检测方面的应用。

[0046] 所述单原子催化剂的应用,是指单原子催化剂在修饰电极后,能够在一定的电位下催化过氧化氢发生氧化反应,所述过氧化氢由氧气在酶分子作用下还原生成,所产生的电流信号与葡萄糖的浓度呈现一定的线性关系。此应用可进一步用于制作电化学试纸、柔性电极等。在本申请的具体实施例中,所述单原子催化剂表现出明显优于原始导电炭黑的灵敏度和检测限。

[0047] 本发明还提供了一种用于检测葡萄糖的电化学试纸,包括上述单原子催化剂。

[0048] 本发明还提供了一种用于检测葡萄糖的柔性电极,包括上述单原子催化剂。

[0049] 本发明提供的单原子催化剂的制备方法简单易行、可批量生产,参见附图3,图3为根据本发明实施例1~4制备的单原子催化剂进行宏量制备的装置图及实物图。图3中,a为导电炭黑、过渡金属化合物和溶剂的混合过程,b为旋转蒸发仪,c为球磨机,d为大管径管式炉,e为宏量制备所得的催化剂粉末。本发明提供的单原子催化剂在生物传感中表现出极大的应用潜力,对葡萄糖具备高效检测功能。本发明适合用于电化学试纸、柔性电极等产品的生产,能够大大减少实际检测中生物酶的用量,有效降低成本。

[0050] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的应用于传感电极的单原子催化剂及其制备方法以及应用进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0051] 实施例1:

[0052] Fe单原子催化剂的制备:

[0053] (1) 将100mg导电炭黑分散在90mL水中,超声30min;配制0.5mg/mL的六水合三氯化铁水溶液10mL;然后将上述两种溶液混合,搅拌6h以上;

[0054] (2) 将得到的混合溶液在50-60°C下旋蒸,使溶剂完全挥发,得到Fe-C固体粉末;

[0055] (3) 将得到的Fe-C固体粉末与500mg三聚氰胺混合,研磨1h;

[0056] (4) 将得到的固体粉末放入瓷舟,再放入管式炉密封通入惰性气体,在惰性气氛下升温到900°C,煅烧1h,自然冷却至室温,取出得到Fe单原子催化剂,材料形貌参见附图1;如附图2所示,在球差矫正透射电镜下观察到Fe单原子均匀地分布在氮掺杂的碳载体上。

[0057] 图1为本发明实施例1~4制备的Fe单原子、Co单原子、Cu单原子以及Mn单原子催化剂的透射和扫描电子显微镜图像。图1中,a对应Fe单原子催化剂,b对应Co单原子催化剂,c对应Cu单原子催化剂,d对应Mn单原子催化剂。

[0058] 图2为本发明实施例1~4制备的Fe单原子、Co单原子、Cu单原子以及Mn单原子催化剂的球差矫正高角度环形暗场扫描透射电子显微镜图像。图2中,a对应Fe单原子催化剂,b对应Co单原子催化剂,c对应Cu单原子催化剂,d对应Mn单原子催化剂。

[0059] 实施例2

[0060] Co单原子催化剂的制备:

[0061] (1) 将100mg导电炭黑分散在90mL水中,超声30min;配制1.0mg/mL的六水合硝酸钴水溶液10mL;然后将上述两种溶液混合,搅拌6h以上;

[0062] (2) 将得到的混合溶液在50-60°C下旋蒸,使溶剂完全挥发,得到Co-C固体粉末;

[0063] (3) 将得到的Co-C固体粉末与100mg 2,2'-联吡啶混合,研磨1h;

[0064] (4) 将得到的固体粉末放入瓷舟,再放入管式炉密封通入惰性气体,在惰性气氛下升温到800°C,煅烧2h,自然冷却至室温,取出得到Co单原子催化剂,材料形貌参见附图1;如附图2所示,在球差矫正透射电镜下观察到Co单原子均匀地分布在氮掺杂的碳载体上。

[0065] 实施例3

[0066] Cu单原子催化剂的制备:

[0067] (1) 将100mg导电炭黑分散在90mL水中,超声30min;配制0.3mg/mL的二水合氯化铜水溶液10mL;然后将上述两种溶液混合,搅拌6h以上;

[0068] (2) 将得到的混合溶液在50-60°C下旋蒸,使溶剂完全挥发,得到Cu-C固体粉末;

[0069] (3) 将得到的Cu-C固体粉末与500mg三聚氰胺混合,研磨1h;

[0070] (4) 将得到的固体粉末放入瓷舟,再放入管式炉密封通入惰性气体,在惰性气氛下升温到900°C,煅烧1h,自然冷却至室温,取出得到Cu单原子催化剂,材料形貌参见附图1;如附图2所示,在球差矫正透射电镜下观察到Cu单原子均匀地分布在氮掺杂的碳载体上。

[0071] 实施例4

[0072] Mn单原子催化剂的制备:

[0073] (1) 将100mg导电炭黑分散在90mL水中,超声30min;配制0.5mg/mL的四水合氯化锰水溶液10mL;然后将上述两种溶液混合,搅拌6h以上;

[0074] (2) 将得到的混合溶液在50-60°C下旋蒸,使溶剂完全挥发,得到Mn-C固体粉末;

[0075] (3) 将得到的Mn-C固体粉末与500mg三聚氰胺混合,研磨1h;

[0076] (4) 将得到的固体粉末放入瓷舟,再放入管式炉密封通入惰性气体,在惰性气氛下升温到900°C,煅烧1h,自然冷却至室温,取出得到Mn单原子催化剂,材料形貌参见附图1;如

附图2所示,在球差矫正透射电镜下观察到Mn单原子均匀地分布在氮掺杂的碳载体上。

[0077] 实施例5

[0078] 对实施例1~4制得的Fe、Co、Cu、Mn单原子催化剂进行葡萄糖传感性能测试:

[0079] (1) 将催化剂分散液(A) 10 $\mu$ L滴加到干净的玻碳电极上作为工作电极来评估其过氧化氢传感性能,所述催化剂分散液(A)由2mg/mL的单原子催化剂、乙醇/水(v/v=1:1)和10 $\mu$ L/mL的Nafion组成。利用三电极体系进行测试,参比电极为Ag/AgCl电极,对电极为Pt丝,电解液为1 $\times$ PBS缓冲溶液。实施例1~4制得的单原子催化剂与原始导电炭黑的过氧化氢传感性能对比参见附图4;图4为根据本发明实施例1~4制备的单原子催化剂与原始导电炭黑检测过氧化氢的性能对比图。图4中,Fe<sub>1</sub>-CN表示Fe单原子催化剂,Cu<sub>1</sub>-CN表示Cu单原子催化剂,Co<sub>1</sub>-CN表示Co单原子催化剂,Mn<sub>1</sub>-CN表示Mn单原子催化剂,C表示原始导电炭黑,图4中a图为各催化剂分别修饰的电极对过氧化氢连续的安培-时间响应曲线,b图为根据a图结果得到的电流响应与过氧化氢浓度之间的关系曲线。可以看出单原子催化剂具有更高的灵敏度,其中Fe单原子催化剂的检测效果最优,这是由于单原子金属中心的高活性进一步促进了过氧化氢的氧化反应。

[0080] (2) 将催化剂分散液(B) 15 $\mu$ L滴加到干净的玻碳电极上作为工作电极来评估其葡萄糖传感性能,所述催化剂分散液(B)由2mg/mL的单原子催化剂(500 $\mu$ L)、葡萄糖氧化酶(1mL)和Nafion(50 $\mu$ L)组成,电极上的酶量为0.02-0.2U。利用三电极体系进行测试,参比电极为Ag/AgCl电极,对电极为Pt丝,电解液为1 $\times$ PBS缓冲溶液。实施例1~4制得的单原子催化剂与原始导电炭黑的葡萄糖传感性能对比参见附图5,图5为根据本发明实施例1~4制备的单原子催化剂与原始导电炭黑检测葡萄糖的性能对比图,即各催化剂分别修饰的电极对葡萄糖的电流响应与葡萄糖浓度之间的关系曲线。图5中,Fe<sub>1</sub>-CN-0.2U表示工作电极上滴涂Fe单原子催化剂及0.2U酶,Cu<sub>1</sub>-CN-0.2U表示工作电极上滴涂Cu单原子催化剂及0.2U酶,Co<sub>1</sub>-CN-0.2U表示工作电极上滴涂Co单原子催化剂及0.2U酶,Mn<sub>1</sub>-CN-0.2U表示工作电极上滴涂Mn单原子催化剂及0.2U酶,C-0.2U表示工作电极上滴涂原始导电炭黑及0.2U酶。由图5可以看出单原子催化剂具备较优的灵敏度。图6为根据本发明实施例1制备的Fe单原子催化剂与原始导电炭黑在不同酶量下检测葡萄糖的性能对比图。图6中,Fe<sub>1</sub>-CN-0.2U表示工作电极上滴涂Fe单原子催化剂及0.2U酶,Fe<sub>1</sub>-CN-0.04U表示工作电极上滴涂Fe单原子催化剂及0.04U酶,Fe<sub>1</sub>-CN-0.02U表示工作电极上滴涂Fe单原子催化剂及0.02U酶,C-0.2U表示工作电极上滴涂原始导电炭黑及0.2U酶,图6中a图为Fe单原子催化剂与原始导电炭黑分别在不同酶量下对葡萄糖连续的安培-时间响应曲线,b图为Fe单原子催化剂与原始导电炭黑分别在0.2U酶量下测定葡萄糖的检测限,c图为根据a图结果得到的电流响应与葡萄糖浓度之间的关系曲线。由附图6可知,Fe单原子催化剂不仅具有更低的检测限,当Fe单原子中的酶含量降低为炭黑中酶含量的10%时,其仍具有与炭黑相当的检测灵敏度,该结果表明,单原子催化剂的引入,可以大大减少葡萄糖传感中酶的使用,有利于控制成本、提高稳定性。

[0081] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

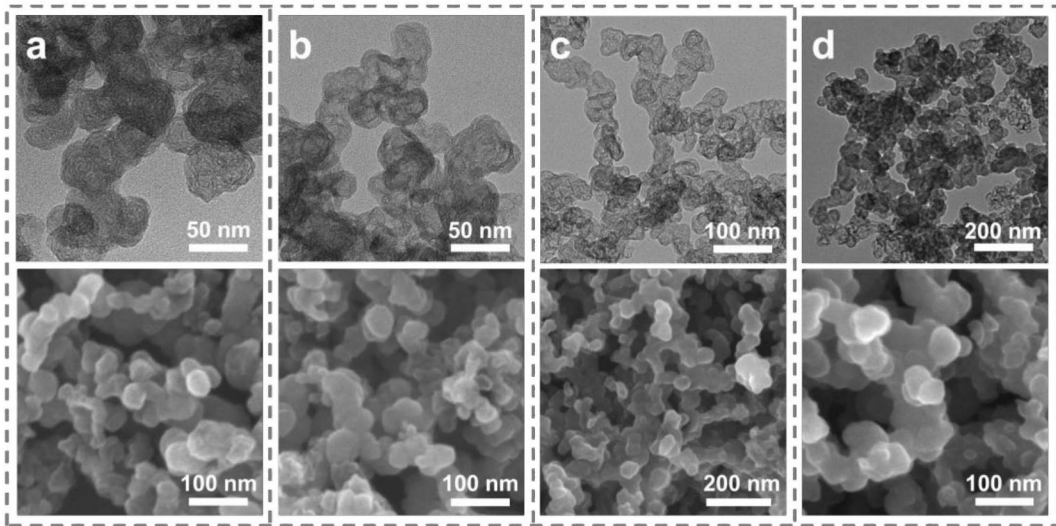


图1

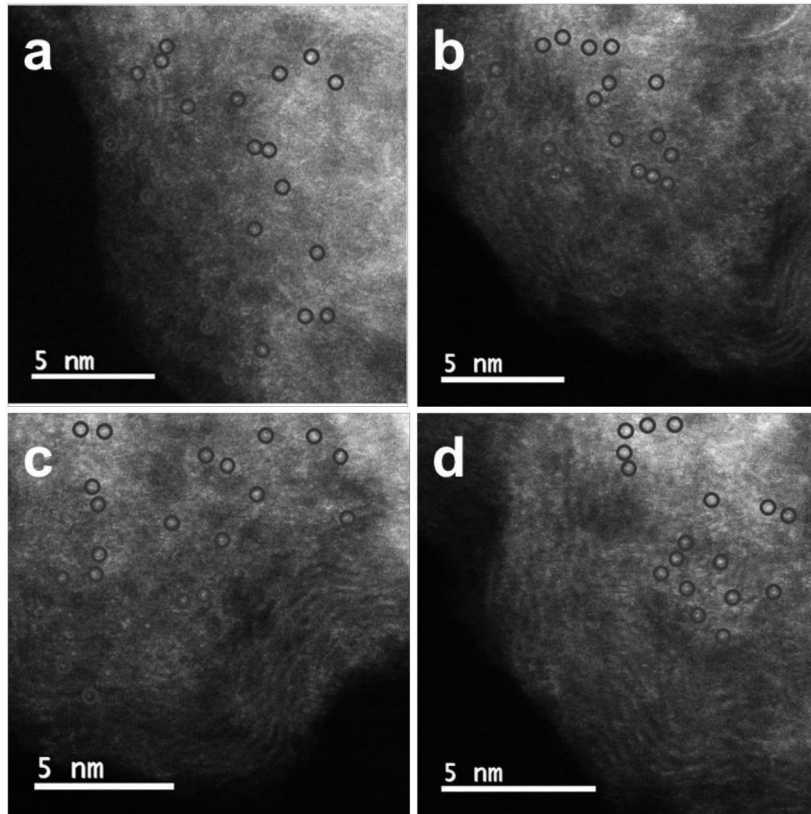


图2



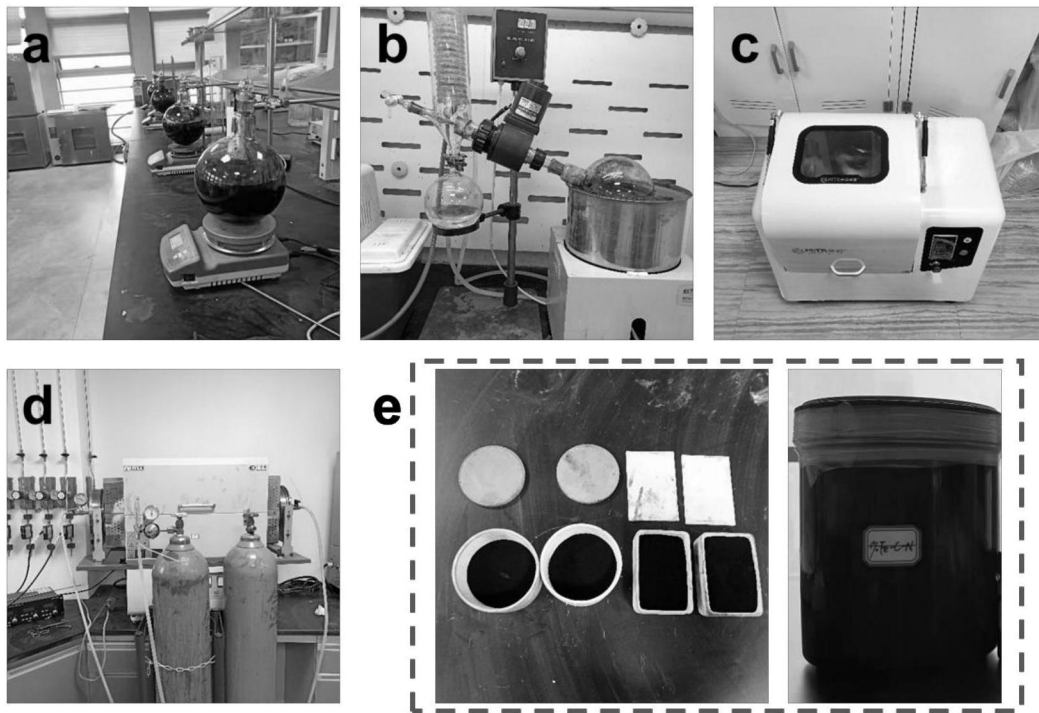


图3

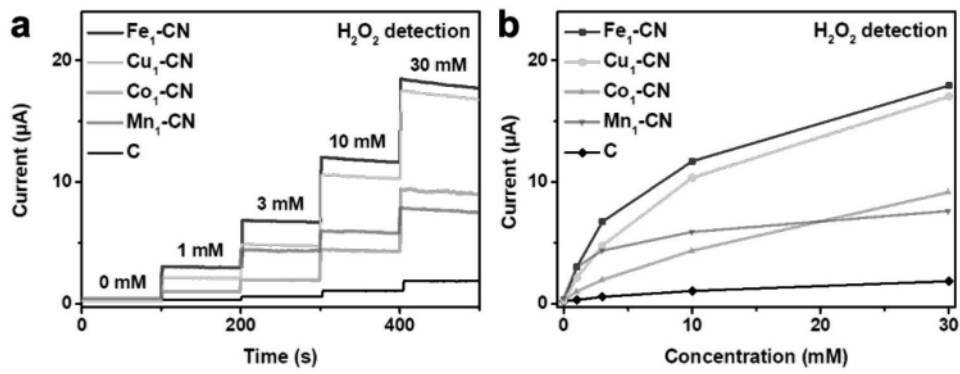


图4

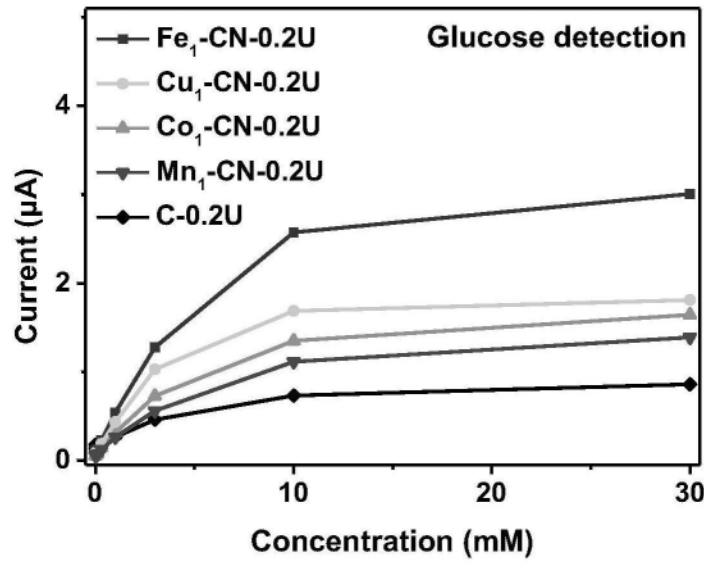


图5

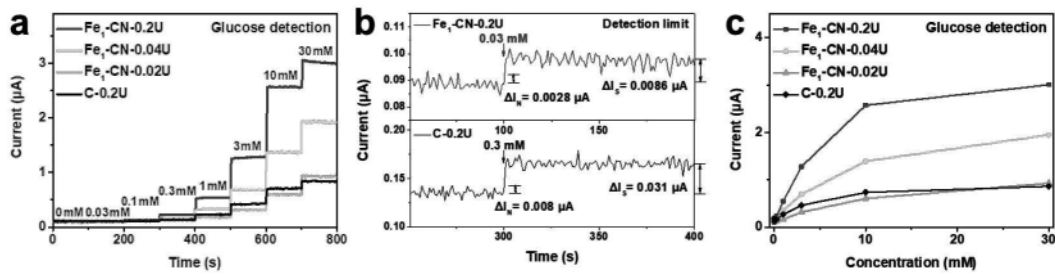


图6