



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116376552 B

(45) 授权公告日 2025. 01. 24

(21) 申请号 202310318811.5

G01N 27/26 (2006.01)

(22) 申请日 2023.03.29

G09K 11/58 (2006.01)

G09K 11/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116376552 A

(56) 对比文件

Xiaobao Zhang, et al..Platinum

Nanoparticle-Deposited Ti3C2Tx MXene for Hydrogen Evolution Reaction.《Ind. Eng. Chem. Res》.2020,第59卷1822-1828.

(43) 申请公布日 2023.07.04

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号

(72) 发明人 刘洋 施亚成

注意:

申请人在申请日后补交了实验数据,但该数据并未包含在本授权公告文档中。

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限公司 11258

专利代理师 娜拉

审查员 张倩

(51) Int. Cl.

G09K 11/87 (2006.01)

G01N 21/76 (2006.01)

G01N 27/30 (2006.01)

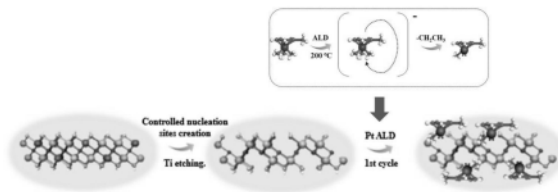
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

单原子电化学发光探针及其制备方法和应用

(57) 摘要

本申请提供一种单原子电化学发光探针及其制备方法和应用,发光探针由化学通式M'a - R_z - M_{n+1} - xX_n T_y表示,其中,M为过渡金属元素,X选自碳或氮,n为1或2,x>0,M和X形成包含M原子空位的MXene结构;M'为选自Pt、Ru、Au、Ag、Rh、Pd中的一种或几种的发光金属元素,M'占据所述M原子空位,0<a≤x;R为与M'结合的有机配体基团,z>0;T为与MXene结构表面结合的含氧或含F的官能团,y>0。该单原子电化学发光探针稳定负载有孤立发光金属原子,可应用于电化学发光传感器,发光探针上激发自由基不易发生自猝灭,增强电化学发光强度,可实现灵敏的生物检测。



1. 一种单原子电化学发光探针,其特征在于,所述发光探针由化学通式 $M'_a-R_z-M_{n+1}-X_nT_y$ 表示,

其中,M为过渡金属元素,所述过渡金属选自Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Hf中的一种或几种,X选自碳或氮,n为1或2, $x>0$,M和X形成包含M原子空位的MXene结构;

M' 为选自Pt、Ru、Au、Ag、Rh、Pd中的一种或几种的发光金属元素, M' 占据所述M原子空位, $0<a\leq x$;

R为与 M' 结合的有机配体基团, $z>0$;

T为与MXene结构表面结合的含氧或含F的官能团, $y>0$ 。

2. 根据权利要求1所述的单原子电化学发光探针,其特征在于,所述发光探针由化学通式 $Pt_a-R_z-Ti_{3-x}C_2T_y$ 表示,

其中,R为与Pt结合的有机配体基团, $z>0$;

T为与MXene结构表面结合的含氧或含F的官能团, $y>0$ 。

3. 一种制备单原子电化学发光探针的方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1提供包含M原子空位的MXene材料;

S2对所述MXene材料使用原子层沉积的方法,使发光金属前体嵌入在所述M原子空位上,包括:

S21将所述MXene材料置于温度为100~300°C的原子层沉积室中;

S22向所述原子层沉积室持续吹送惰性气体,对所述MXene材料进行退火处理,使MXene材料上M原子空位中结合的官能团去除,活化M原子空位,以得到活化MXene材料;

S23以惰性气体为载体,向所述原子层沉积室吹送气化的发光金属前体,使发光金属前体嵌入在活化MXene材料上M原子空位中,以得到沉积发光金属前体的MXens材料;

S24向所述原子层沉积室持续吹送氧化性气体,使未与MXene材料上M原子空位结合的发光金属前体和残余有机配体去除,以得到如权利要求1~2任一项所述的单原子电化学发光探针。

4. 根据权利要求3的方法,其特征在于,所述发光金属前体包括(三甲基)甲基环戊二烯基铂、双(乙基环戊二烯基)钨中的一种或几种。

5. 根据权利要求3的方法,其特征在于,所述S1具体包括:

S11提供化学通式为 $M_{n+1}AX_n$ 的MAX相材料,

其中,M为过渡金属,A为第IIIA、IVA族元素,X为碳和/或氮,

n为1或2;

S12对所述MAX相材料进行刻蚀处理,使所述MAX相材料中A元素去除,M-A键受损,以得到包含M原子空位的MXene材料。

6. 根据权利要求5的方法,其特征在于,所述S12具体包括:

S121将LiF溶解于盐酸中,以得到刻蚀液;

S122将所述MAX相材料浸泡在所述刻蚀液,使所述MAX相材料中A元素去除,M-A键受损,以得到包含M原子空位的MXene材料,

其中,所述MAX相材料与所述LiF的质量比为1:1.6~2.4。

7. 根据权利要求3的方法,其特征在于,所述S23中,所述以惰性气体为载体,向所述原子层沉积室吹送气化的发光金属前体具体包括:

以惰性气体为载体,向所述原子层沉积室以脉冲模式吹送气化的发光金属前体,其中,所述脉冲模式中,脉冲周期包括:吹气阶段、憋气阶段、抽气阶段;脉冲周期循环次数为1~5次。

8. 一种电化学发光传感器,其特征在于,包括:

玻碳电极,负载有根据权利要求1~2任一项所述的单原子电化学发光探针或根据权利要求3~7任一项所述的方法制备得到的单原子电化学发光探针。

单原子电化学发光探针及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及生物纳米材料领域,具体涉及一种单原子电化学发光探针及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 电化学发光(ECL),又称电致化学发光,是化学发光的一种。它主要是通过施加电压在电极表面产生ECL发光团,进行高能电子转移反应从而产生电子激发态发光信号的现象。ECL与光致发光、生物发光和化学发光等其他光学方法相比具有独特的优势,例如,电化学发光不需要外加光源,几乎无背景信号;具有很好的时空可控性,可用于生物分子的痕量目标检测、临床诊断、环境和食品监测等领域。

[0003] 电化学发光检测应用主要基于各种电化学发光探针的基础研究,金属纳米簇因其稳定的光学和电化学性能、单分散尺寸以及较高的原子精度可以作为电化学发光探针,但是其激发自由基在湮灭反应中的寿命短,导致发光强度较弱,无法实现灵敏的生物检测。

[0004] 具有稳定在载体上的孤立活性金属原子的新兴单原子催化剂被认为是电化学能量转换系统中有效的催化剂。目前在电化学发光领域还尚未报道高效的单原子电化学发光探针。

发明内容

[0005] 本申请提供了一种单原子电化学发光探针及其制备方法和应用,旨在提供一种稳定负载有孤立活性金属原子的单原子电化学发光探针。

[0006] 第一方面,本申请提供了一种单原子电化学发光探针,所述发光探针由化学通式 $M'_a-R_z-M_{n+1-x}X_nT_y$ 表示,

[0007] 其中,M为过渡金属元素,X选自碳或氮,n为1或2, $x>0$,M和X形成包含M原子空位的MXene结构;

[0008] M' 为选自Pt、Ru、Au、Ag、Rh、Pd中的一种或几种的发光金属元素, M' 占据所述M原子空位, $0<a\leq x$;

[0009] R为与 M' 结合的有机配体基团, $z>0$;

[0010] T为与MXene结构表面结合的含氧或含F的官能团, $y>0$ 。

[0011] 本申请中,通过将发光金属原子负载在具有M原子空位的MXene材料上,发光金属原子占据MXene材料上的M原子的空位,能够有效避免发光金属原子发生团聚,由此得到单原子电化学发光探针,且作为载体的MXene材料具有良好的导电性和较大的比表面积,可应用于电化学发光传感器,发光探针上激发自由基不易发生自猝灭,增强电化学发光强度,可实现灵敏的生物检测。

[0012] 在本申请的一些实施例中,所述过渡金属选自Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Hf中的一种或几种。

[0013] 在本申请的一些实施例中,所述发光探针由化学通式 $Pt_a-R_z-Ti_{3-x}C_2T_y$ 表示,

- [0014] 其中,R为与Pt结合的有机配体基团, $z>0$;
- [0015] T为与MXene结构表面结合的含氧或含F的官能团, $y>0$ 。
- [0016] 第二方面,本申请提供了一种制备单原子电化学发光探针的方法,包括以下步骤:
- [0017] S1提供包含M原子空位的MXene材料;
- [0018] S2对所述MXene材料使用原子层沉积的方法,使发光金属前体嵌入在所述M原子空位上,以得到如第一方面任一实施例所述的单原子电化学发光探针。
- [0019] 在本申请的一些实施例中,所述发光金属前体包括(三甲基)甲基环戊二烯基铂、双(乙基环戊二烯基)钨中的一种或几种。
- [0020] 在本申请的一些实施例中,所述S10具体包括:
- [0021] S11提供化学通式为 $M_{n+1}AX_n$ 的MAX相材料,
- [0022] 其中,M为过渡金属,A为第IIIA、IVA族元素,X为碳和/或氮,
- [0023] n为1或2;
- [0024] S12对所述MAX相材料进行刻蚀处理,使所述MAX相材料中A元素去除,M-A键受损,以得到包含M原子空位的MXene材料。
- [0025] 在本申请的一些实施例中,所述S12具体包括:
- [0026] S121将LiF溶解于盐酸中,以得到刻蚀液;
- [0027] S122将所述MAX相材料浸泡在所述刻蚀液,使所述MAX相材料中A元素去除,M-A键受损,以得到包含M原子空位的MXene材料,
- [0028] 其中,所述MAX相材料与所述LiF的质量比为1:1.6~2.4。
- [0029] 在本申请的一些实施例中,所述步骤S2具体包括:
- [0030] S21将所述MXene材料置于温度为100~300°C的原子层沉积室中;
- [0031] S22向所述原子层沉积室持续吹送惰性气体,对所述MXene材料进行退火处理,使MXene材料上M原子空位中结合的官能团去除,活化M原子空位,以得到活化MXene材料;
- [0032] S23以惰性气体为载体,向所述原子层沉积室吹送气化的发光金属前体,使发光金属前体嵌入在活化MXene材料上M原子空位中,以得到沉积发光金属前体的MXens材料;
- [0033] S24向所述原子层沉积室持续吹送氧化性气体,使未与MXene材料上M原子空位结合的发光金属前体和残余有机配体去除,以得到如第一方面任一实施例所述的单原子电化学发光探针。
- [0034] 在本申请的一些实施例中,所述S23中,所述以惰性气体为载体,向所述原子层沉积室吹送气化的发光金属前体具体包括:
- [0035] 以惰性气体为载体,向所述原子层沉积室以脉冲模式吹送气化的发光金属前体,
- [0036] 其中,所述脉冲模式中,脉冲周期包括:吹气阶段、憋气阶段、抽气阶段;脉冲周期循环次数为1~10次。
- [0037] 第三方面,本申请提供了一种电化学发光传感器,包括:
- [0038] 玻碳电极,负载有根据第一方面任一实施例所述的单原子电化学发光探针或根据第二方面任一实施例所述的方法制备得到的单原子电化学发光探针。

附图说明

- [0039] 此处的附图被并入说明书中并构成本说明书的一部分,示出了符合本申请的实施

例,并与说明书一起用于解释本申请的原理。

[0040] 图1为本申请实施例中单原子电化学发光探针Pt SA-Cp-MXene制备的流程示意图。

[0041] 图2为本申请实施例制备的 $Ti_{3-x}C_2T_y$ MXene和Pt SA-Cp- $Ti_{3-x}C_2T_y$ Mxene的XRD图谱。

[0042] 图3为本申请实施例中不同浓度ALP的ECL强度-扫描时间曲线图;

[0043] 图4为本申请实施例中不同浓度ALP的ECL强度与ALP浓度的关系曲线图。

[0044] 通过上述附图,已示出本申请明确的实施例,后文中将有更详细的描述。这些附图和文字描述并不是为了通过任何方式限制本申请构思的范围,而是通过参考特定实施例为本领域技术人员说明本申请的概念。

具体实施方式

[0045] 本说明书中各实施例或实施方案采用递进的方案描述,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处。

[0046] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示意性实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合实施方式或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本申请的至少一个实施方式或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施方式或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何的一个或多个实施方式或示例中以合适的方案结合。

[0047] 此外,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括至少一个该特征。在本申请的描述中,“多个”的含义是至少两个,例如两个,三个等,除非另有明确具体的限定。

[0048] 本申请中,除特殊说明外,发光金属前体可以指发光金属前体分子本身,也可以指在原子层沉积过程中部分有机配体基团脱落的分子。发光金属前体的结构随原子层沉积的温度变化。

[0049] 目前在电化学发光领域尚未报道高效的单原子电化学发光探针,由于具有稳定在载体上的孤立活性金属原子的单原子催化剂被认为是电化学能量转换系统中有效的催化剂,因此为了开发一种高效的单原子电化学发光探针,首先需要找到具有能够稳定负载孤立活性金属原子的载体。

[0050] 二维纳米材料MXene是由过渡金属碳化物、氮化物、碳氮化物组成,结构为二维纳米层,厚度为几个原子,目前主要是以MAX相为主要前驱体,通过刻蚀A元素得到MXene材料,其具有良好的导电性的比表面积,是电化学发光传感领域良好的载体。

[0051] 由此,发明人开发了一种新的方法,在MXene材料上对单原子发光金属进行负载,得到了一种单原子电化学发光探针。以下对本申请提供的单原子电化学发光探针及其制备方法和应用进行详细描述。

[0052] 第一方面,本申请提供了一种单原子电化学发光探针,发光探针由化学通式 $M'_a - R_z - M_{n+1-x}X_nT_y$ 表示,

[0053] 其中,M为过渡金属元素,X选自碳或氮,n为1或2,x>0,M和X形成包含M原子空位的MXene结构;

[0054] M' 为选自Pt、Ru、Au、Ag、Rh、Pd中的一种或几种的发光金属元素, M' 占据M原子空位, $0 < a \leq x$;

[0055] R为与M' 结合的有机配体基团, $z > 0$;

[0056] T为与MXene结构表面结合的含氧或含F的官能团, $y > 0$ 。

[0057] 本申请中, 化学通式中 $M_{n+1-x}X_nT_y$ 表示包含M原子空位的MXene材料, 该材料是以MAX相为主要前驱体合成, 其中M为过渡金属, A为IIIA或IVA族的任意元素, X为碳或氮, 通过刻蚀MAX相中的A元素得到化学通式为 $M_{n+1-x}X_nT_y$ 的MXene材料, MXene材料具有良好的导电性和较大的比表面积, 可以缩短电子传输距离, 扩大反应面积, 加速电化学发光反应, 适用于作为电化学发光探针的载体。

[0058] 其中, x可以表示为MXene材料中M原子空位的浓度, 由于在刻蚀A元素的过程中, 部分M-A键受损, 导致部分M原子在刻蚀过程中发生脱落, 由此在MXene材料含有一定浓度的M原子空位。可以理解的是, M原子空位的浓度较难直接测定, 因此x具体范围不易确定, $x > 0$ 表示MXene材料存在M原子空位。

[0059] T表示与MXene结构表面结合的含氧或含F的官能团, 官能团的具体种类与刻蚀剂相关, 含氧或含F的官能团都能使MXene材料具有良好的亲水性, 更加使用于电化学发光传感器领域。y表示发光探针上含氧或含F的官能团的含量, 同样可以理解的是, y的具体范围不易确定, $y > 0$ 表示发光探针上存在含氧或含F的官能团。

[0060] 化学通式中M' 为发光金属元素, 即作为电化学发光探针的发光体, 可以占据MXene材料上的M原子空位, 同时由于MXene材料具有较大的比表面积, 可以有效防止发光金属的团聚, 进而自由基不易发生自猝灭, 增强电化学发光强度。M' 可以根据实际情况选自Pt、Ru、Au、Ag、Rh、Pd中的一种或几种。

[0061] 化学通式中a表示发光金属元素对MXene材料中M原子空位的取代量, 可以理解的是, 其取代量不易测量, 但发光金属元素对M原子空位的取代量不会超过M原子空位的浓度, 即 $0 < a \leq x$, 表示发光金属元素可以完全或部分取代MXene材料中M原子空位。

[0062] 化学通式中R表示与M' 结合的有机配体基团, 由于发光金属单质由于强金属键, 较难得到单原子金属, 因此需要使用发光金属前体得到单原子金属, 从而进一步占据MXene材料上的M原子空位。发光金属前体一般为发光金属与有机配体结合的发光金属有机化合物, 在发光金属前体在MXene材料上沉积的过程中, 发光金属前体会发生破裂, 部分有机配体发生脱落, 因此MXene材料上的发光金属元素上还结合有部分有机配体。可以理解的是, 有机配体基团的具体种类, 与发光金属前体相关, 对发光探针的结构没有影响。z表示发光探针上M' 带来的有机配体基团的含量, 同样不易量化, 与制备过程中的工艺相关, $z > 0$ 表示发光探针上存在与M' 结合的有机配体基团。

[0063] 由此, 在本申请中, 通过将发光金属原子负载在具有M原子空位的MXene材料上, 发光金属原子占据MXene材料上的M原子的空位, 能够有效避免发光金属原子发生团聚, 由此得到单原子电化学发光探针, 且作为载体的MXene材料具有良好的导电性和较大的比表面积, 可应用于电化学发光传感器, 发光探针上激发自由基不易发生自猝灭, 增强电化学发光强度, 可实现灵敏的生物检测。

[0064] 在本申请的一些实施例中, 过渡金属选自Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr、Mo、Hf中的一种或几种。

[0065] 在上述一些实施例中,具体列举了MXene结构中过渡金属的具体种类,过渡金属与X元素共同组成MXene材料的骨架,上述种类的过渡金属均具有良好的导电性,可以保证发光探针同样具有良好的导电性。

[0066] 在本申请的一些实施例中,发光探针由化学通式 $Pt_a-R_z-Ti_{3-x}C_2T_y$ 表示,

[0067] 其中,R为与Pt结合的有机配体基团, $z>0$;

[0068] T为与MXene结构表面结合的含氧或含F的官能团, $y>0$ 。

[0069] 在上述一些实施例中,对发光探针的化学通式中的元素进行了进一步限定,由Ti和C形成具有Ti空位的MXene结构,由此得到发光探针具有良好的导电性;Pt作为发光金属元素,具有较高的催化活性,可以保证发光探针具有较强的电化学发光强度。

[0070] 第二方面,本申请提供了一种制备单原子电化学发光探针的方法,包括以下步骤:

[0071] S1提供包含M原子空位的MXene材料;

[0072] S2对MXene材料使用原子层沉积的方法,使发光金属前体嵌入在M原子空位上,以得到单原子电化学发光探针。

[0073] 本申请中,首先需要得到包含M原子空位的MXene材料,对于MXene材料的来源不做限定,MXene材料可以通过商业途径购买或自制得到。然后再使用原子层沉积(ALD)的方法,将发光金属前体精准嵌入MXene材料上的M原子空位上,从而实现原子级精确合成得到如第一方面任一实施例单原子电化学发光探针。

[0074] 采用ALD可以对纳米粒子的组分、负载量、尺寸及其分布进行精确控制,在MXene材料表面进行超低负载,可在原子水平上控制载体表面沉积物种及其生长方式,可以使带有有机配体的发光金属单原子可控、稳定地固定在MXene材料的M原子空位上,避免了发光金属的团聚,由此得到的单原子化学发光探针具有第一方面任一实施例的有益效果。

[0075] 在本申请的一些实施例中,发光金属前体包括(三甲基)甲基环戊二烯基铂、双(乙基环戊二烯基)钨中的一种。

[0076] 在上述一些实施例中,具体列举了一种可用于原子层沉积法的发光金属前体,其需要在适合的条件下发生气态,形成孤立带有机配体的发光金属单原子,有利于将其可控、稳定地固定在MXene材料的M原子空位上。本领域技术人员可以根据实际需要进行相应选择。作为一个示例的,一些实施例中,可以使用(三甲基)甲基环戊二烯基铂($MeCpPtMe_3$)作为发光金属前体。

[0077] 在本申请的一些实施例中,S10具体包括:

[0078] S11提供化学通式为 $M_{n+1}AX_n$ 的MAX相材料,

[0079] 其中,M为过渡金属,A为第IIIA、IVA族元素,X为碳和/或氮,

[0080] n为1或2;

[0081] S12对MAX相材料进行刻蚀处理,使MAX相材料中A元素去除,M-A键受损,以得到包含M原子空位的MXene材料。

[0082] 在上述一些实施例中,采用通过刻蚀MAX相材料的方法得到包含M原子空位的MXene材料,自制MXene材料,可以通过控制刻蚀的条件,得到具有合适M原子空位浓度的MXene材料,从而得到具有更好电化学发光性能的发光探针。作为一个示例的,MAX相材料的化学式为 Ti_3AlC_2 。

[0083] 在本申请的一些实施例中,S12具体包括:

[0084] S121将LiF溶解于盐酸中,以得到刻蚀液;

[0085] S122将MAX相材料浸泡在刻蚀液,使MAX相材料中A元素去除,M-A键受损,以得到包含M原子空位的MXene材料,

[0086] 其中,MAX相材料与LiF的质量比为1:1.6~2.4。

[0087] 在上述一些实施例中,具体限定了刻蚀MAX相材料的方法,使用LiF的盐酸溶液作为刻蚀液,对MAX相材料中的A元素进行刻蚀处理,M-A键受损,由此得到包含M原子空位的MXene材料。可以理解的是,MAX相材料与刻蚀液中LiF的质量比越大,得到的MXene材料的M原子空位浓度越小,由此可以负载发光金属前体的量越少,会使发光探针的电化学发光性能降低,可能导致A元素层刻蚀不完全;质量比越小,则发光金属前体的可负载量越高,但是若空位过高,则会导致MXene材料不稳定,反而会使发光金属前体的可负载量降低。因此,将MAX相材料与LiF的质量比控制在1:1.6~2.4范围内时,MXene材料的M原子空位浓度较高,且结构稳定,得到的发光探针具有较好的电化学发光性能。

[0088] 可以理解的,本申请除对MAX相材料与LiF的质量比进行限定,以得到合适的M原子空位外,对制备包含M原子空位的MXene材料的其他工艺参数并没有特别的限制,本领域技术人员可以根据已知的技术和设备进行制备。作为一个示例的,S12具体为:在聚四氟乙烯容器中将1.2gLiF溶解液10mL 9mol/L盐酸中,然后在搅拌下加入0.5g Ti_3AlC_2 粉末,在35°C下反应24h,得到粘土状的 $Ti_{3-x}C_2T_y$ MXene悬浮液;将粘土状的 $Ti_{3-x}C_2T_y$ MXene悬浮液离心后收集沉淀,用水洗涤沉淀至pH=6~7,在此过程中Ti-Al键受损,一些Ti原子(在Ti1和Ti3子层中)会被剥落;将洗涤后的沉淀重新分散得到MXene悬浮液,将MXene悬浮液在氩气流保护下超声处理2h,然后在3500rpm离心1h得到 $Ti_{3-x}C_2T_y$ MXene均质上清液,可以将均质上清液继续干燥得到MXene固体材料,或直接将均质上清液在4°C下保存备用。

[0089] 由于MXene材料是二维纳米材料,干燥后不易重新分散,因此使用MXene均质上清液用于后续的原子层沉积步骤,有利于得到性能更好的单原子电化学发光探针。

[0090] 在本申请的一些实施例中,步骤S2具体包括:

[0091] S21将MXene材料置于温度为100~300°C的原子层沉积室中;

[0092] S22向原子层沉积室持续吹送惰性气体,对MXene材料进行退火处理,使MXene材料上M原子空位中结合的官能团去除,活化M原子空位,以得到活化MXene材料;

[0093] S23以惰性气体为载体,向原子层沉积室吹送气化的发光金属前体,使发光金属前体嵌入在活化MXene材料上M原子空位中,以得到沉积发光金属前体的MXens材料;

[0094] S24向原子层沉积室持续吹送氧化性气体,使未与MXene材料上M原子空位结合的发光金属前体和残余有机配体去除,以得到单原子电化学发光探针。

[0095] 在上述一些实施例中,S21中,对原子层沉积室的温度进行了限定,在进行原子层沉积时,需要将发光金属前体气化,使其嵌入MXene材料中的M原子空位中,在这一过程中,发光金属前体会发生破裂,部分有机配体基团脱落,可以理解的是,温度越高,有机配体基团越容易脱落。脱落部分有机配体基团的前体,会暴露发光金属的活性位点,并减弱沉积于MXene材料表面的空间位阻,从而有利于发光金属前体更好的嵌入M原子空位中;但是温度过高,有机配体基团若全部脱落,则会影响发光探针的电化学发光强度,因此需要将原子层沉积室温度控制在100~300°C范围内。例如,可以是100°C、150°C、200°C、250°C、300°C以及上述任意数值所组成的范围内。

[0096] 在一些实施例中,S21中,可以将MXene材料超声分散在无水乙醇中,滴加在石英玻璃片上烘干,将石英片连同MXene材料置于原子层沉积室中。烘干温度可以为60~120°C,例如,烘干温度可以为60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C以及上述任意数值所组成的范围内。

[0097] S22中,由于MXene材料表面上的M原子空位不稳定,因此M原子空位上会结合有部分含氧或含氟的官能团,因此需要对MXene材料在惰性环境下进行退火处理,出去占据M原子空位上的官能团,使M原子空位活化,从而发光金属前体更易占据M原子空位。

[0098] 在一些实施例中,S22中,退火处理的时间可以为5~60min;惰性气体的流速可以为0.3~1L/min。

[0099] S23中,使用惰性气体为载体,将气化的发光金属前体通入原子层沉积室中,使发光金属前体和MXene材料之间的自限表面反应确保在饱和暴露期间,一个发光金属前体分子在一个M原子空位相关成核点为上成核。

[0100] 在一些实施例中,S23中,发光金属前体与MXene材料的质量比为1:1~3。

[0101] 在一些实施例中,S23中,惰性气体的流量为10~200sccm。例如,惰性气体的流量可以为10sccm、20sccm、50sccm、100sccm、150sccm、200sccm以及上述任意数值所组成的范围内。

[0102] S24中,由于原子层沉积室中可能存在过量的发光金属前体,和在沉积过程中发光金属前体破裂脱落的部分有机配体基团,因此向原子层沉积室持续吹送氧化性气体,使未与MXene材料上M原子空位结合的发光金属前体和残余有机配体去除,以得到单原子电化学发光探针。

[0103] 在一些实施例中,S24中,氧化性气体可以是氧气或臭氧。

[0104] 在一些实施例中,惰性气体可以是氮气或氩气。

[0105] 在本申请的一些实施例中,S23中,以惰性气体为载体,向原子层沉积室吹送气化的发光金属前体具体包括:

[0106] 以惰性气体为载体,向原子层沉积室以脉冲模式吹送气化的发光金属前体,

[0107] 其中,脉冲模式中,脉冲周期包括:吹气阶段、憋气阶段、抽气阶段;脉冲周期循环次数为1~10次。

[0108] 在上述一些实施例中,为了使发光金属前体和MXene材料之间的自限表面反应确保在饱和暴露期间,提高一个发光金属前体分子在一个M原子空位相关成核点为上成核效率,进一步使用脉冲模式向原子层沉积室中催送气化的发光金属前体。在一个脉冲周期中,先在吹气阶段吹入发光金属前体,进入憋气阶段,在憋气阶段发光金属前体分子在一个M原子空位相关成核点为上成核,再进入抽气阶段,将未结合的发光金属前体和残余有机配体去除,如此循环多个脉冲周期。这样的优点在于,多次进行沉积有利于M原子空位充分被发光金属前体占据,从而提高发光探针的电化学发光强度。

[0109] 在一些实施例中,吹气阶段的时间为0.1~3s,憋气阶段的时间为1~30s,抽气阶段的时间为1~100s。

[0110] 例如,吹气阶段的时间可以为0.1s、0.2s、0.3s、0.4s、0.5s、1s、1.5s、2s、2.5s、3s以及上述任意数值所组成的范围内;憋气阶段的时间可以为1s、5s、8s、10s、15s、20s、25s、30s以及上述任意数值所组成的范围内;抽气阶段的时间可以为1s、10s、20s、30s、50s、70s、

85s、100s以及上述任意数值所组成的范围内。

[0111] 第三方面,本申请提供了一种电化学发光传感器,包括:

[0112] 玻碳电极,负载有根据第一方面任一实施例的单原子电化学发光探针或根据第二方面任一实施例的方法制备得到的单原子电化学发光探针。

[0113] 本申请中,可以在玻碳电极表面负载根据第一方面任一实施例的单原子电化学发光探针或根据第二方面任一实施例的方法制备得到的单原子电化学发光探针,将其作为工作电极,得到电化学发光传感器。可以理解的是,该电化学发光传感器具有上述第一方面或第二方面的有益效果。

[0114] 在一些实施例中,将根据第一方面任一实施例的单原子电化学发光探针或根据第二方面任一实施例的方法制备得到的单原子电化学发光探针超声分散于水中,以得到浓度为1~5mg/mL的悬浮液,滴加1~10 μ L悬浮液在预抛光的玻碳电极表面,孵化干燥即得玻碳电极。

[0115] 在一些实施例中,电化学发光传感器还可以包括:测试溶液,测试溶液中:pH为8~10,NaCl离子浓度为0.1~0.5mol/L,底物苯磷酸二钠浓度为1~10mmol/L,激活剂Mg²⁺浓度为1~10mmol/L,共反应试剂三丙胺浓度为20~100mmol/L。

[0116] 在上述一些实施例中,电化学发光传感器可以用于检测碱性磷酸酶(ALP),碱性磷酸酶在合适的pH、离子浓度的环境下,经过Mg²⁺激活后,可以将苯磷酸二钠转换为苯酚,由此,随后将玻碳电极进入测试溶液中进行ECL检测,由于测试溶液中ALP活性越强,苯酚氧化电流越大,三丙胺和单原子电化学发光探针的后续氧化电流下降越明显,由此可以根据检测到的电化学发光信号的强弱采用标准曲线法对ALP进行定量分析。

[0117] 以下,说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本申请,而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0118] 实施例1

[0119] 单原子电化学发光探针Pt-SA-Cp-Mxene制备的流程示意图如图1所示。

[0120] Ti_{3-x}C₂T_y MXene的制备:在聚四氟乙烯容器中将1.2gLiF溶解于10mL9mol/L盐酸中,然后在搅拌下加入0.5g Ti₃AlC₂粉末,在35 $^{\circ}$ C下反应24h,得到粘土状的Ti_{3-x}C₂T_y MXene悬浮液;将粘土状的Ti_{3-x}C₂T_y MXene悬浮液离心后收集沉淀,用水洗涤沉淀至pH=6~7,;将洗涤后的沉淀重新分散得到MXene悬浮液,将MXene悬浮液在氩气流保护下超声处理2h,然后在3500rpm离心1h得到Ti_{3-x}C₂T_y MXene均质上清液,直接将均质上清液在4 $^{\circ}$ C下保存备用。

[0121] 单原子电化学发光探针Pt SA-Cp-Ti_{3-x}C₂T_y Mxene的制备:

[0122] 将2mg/mL的Ti_{3-x}C₂T_y MXene均质上清液滴加10mL在石英玻璃片上,干燥后放置于原子层沉积设备(Savannah 100,Cambridge Nanotechnology Inc.,USA)的沉积室中,温度设置为200 $^{\circ}$ C;

[0123] 向原子层沉积室持续吹送氮气(纯度:99.999%),对MXene材料进行退火处理,退火时间为30min,氮气流速为0.5L/min;

[0124] 再以氮气为载体,向原子层沉积室以脉冲模式吹送气化的MeCpPtMe₃,脉冲周期包括:1s吹气阶段、5s憋气阶段、20s抽气阶段,脉冲周期循环次数为5次,氮气流量为50sccm,

吹送的MeCpPtMe₃的总量为10mg;

[0125] 向原子层沉积室持续吹送臭氧30min,氧气流速为0.5L/min,以得到单原子电化学发光探针Pt SA-Cp-Ti_{3-x}C₂T_y MXene。

[0126] 将制备得到Ti_{3-x}C₂T_y MXene和Pt SA-Cp-Ti_{3-x}C₂T_y MXene进行X射线衍射(XRD)分析,结果如图2所示,与块状Ti₃AlC₂(曲线a)的X射线衍射(XRD)图案相比,Ti_{3-x}C₂T_y MXenes(曲线b)的(104)峰在剥离后消失了,(002)衍射峰的峰位从9.5°移动到6°,对应的基面间距相应地也得到扩大,说明MXene的成功刻蚀。并且在Pt SA-Cp-Ti_{3-x}C₂T_y MXenes(曲线c)XRD图谱中未观察到Pt(111),(200),(220)的特征晶面。这表明单原子层在合成过程中被精确控制,没有形成带有Pt-Pt键的长程有序晶体。

[0127] 实施例2

[0128] 玻碳电极制备:将实施例1得到的单原子电化学发光探针Pt SA-Cp-Ti_{3-x}C₂T_y MXene超声分散于水中,以得到浓度为3mg/mL的悬浮液,滴加10μL悬浮液在预抛光的玻碳电极表面,孵化干燥即得玻碳电极;

[0129] 配制测试溶液:将氯化钠、苯磷酸二钠、氯化镁、三丙胺溶解于50mmol/LpH=9的Tris-HCl缓冲液中得到测试溶液,其中,氯化钠浓度为0.1mol/L,苯磷酸二钠浓度为4mmol/L,氯化镁的浓度为1mmol/L,三丙胺的浓度为25mmol/L。

[0130] 使用测试溶液溶解、稀释碱性磷酸酶分别得到浓度为0.1U/L、0.2U/L、1U/L、2U/L、5U/L、10U/L、15U/L、20U/L、50U/L的碱性磷酸酶的测试溶液,在25°C下孵育20min。

[0131] ECL测定:将上述玻碳电极浸入待测溶液中,以本研究采用三电极系统,工作电极为玻碳电极,参比电极为Ag/AgCl(饱和KCl),对电极为铂丝,电位区间:0~1.8V,扫描速率:0.1V/s,检测待测溶液的电化学发光信号的强度。

[0132] 分别将上述浓度为0.1U/L、0.2U/L、1U/L、2U/L、5U/L、10U/L、15U/L、20U/L、50U/L的碱性磷酸酶的测试溶液作为待测溶液进行ECL测定,不同浓度ALP的ECL强度-扫描时间曲线如图3所示,不同浓度ALP的ECL强度与ALP浓度的关系曲线如图4所示。

[0133] 从图3可以看出,随着碱性磷酸酶浓度的升高,ECL强度越弱,同时也说明了实施例1得到的单原子电化学发光探针上存在Pt,具有较强电化学发光强度,同时结合实施例1中的XRD图谱,说明Pt是以单原子的形式嵌入Ti_{3-x}C₂T_y MXene的Ti空位上。

[0134] 从图4可以看出,在碱性磷酸酶浓度在0.2~10U/L范围内,ECL强度与碱性磷酸酶呈线性关系,因此说明使用实施例1得到的单原子电化学发光探针Pt SA-Cp-Ti_{3-x}C₂T_y MXene制备电化学发光传感器,可通过ECL测定的方法对碱性磷酸酶进行定量分析。

[0135] 血清样品中ALP的检测:使用测试溶液对血清样品进行稀释得到0.1%(V/V)的血清溶液,向其中加入不同量的ALP,分别得到浓度为0.2U/L、1U/L、5U/L、10U/L的ALP血清溶液。

[0136] 分别将上述浓度为0.2U/L、1U/L、5U/L、10U/L的ALP血清溶液作为待测溶液进行ECL测定,根据其ECL强度,结合上述ECL强度与ALP浓度的关系曲线计算得到ALP浓度即为测定浓度,并通过下式计算回收率,结果如表1所示。

[0137] 回收率(%) = 测定浓度/实际浓度。

[0138] 表1

[0139]

实际浓度(U/L)	测定浓度(U/L)	回收率(%)
-----------	-----------	--------

0.2	0.23	115
1.	1.02	102
5	4.97	99.4
10	9.97	99.7

[0140] 从表1的结果可知,ALP在0.2~10U/L范围内,稀释样品中ALP的回收率为99.4%~115%,说明本申请提供的单原子电化学发光探针Pt SA-Cp-Ti_{3-x}C₂T_y Mxene修饰的玻碳电极在复杂反应条件下,仍能作为电化学发光传感器,具有较高的灵敏度,在固态生物传感领域具有广阔的应用前景。

[0141] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

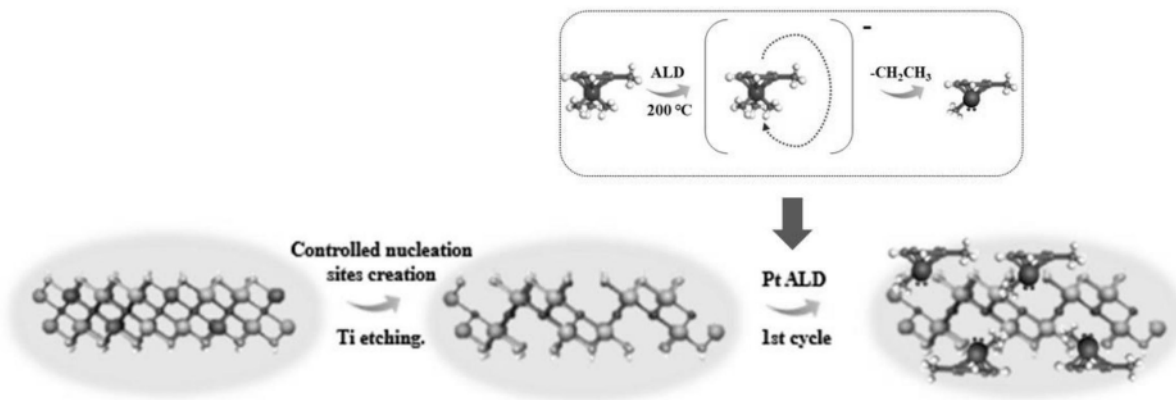


图1

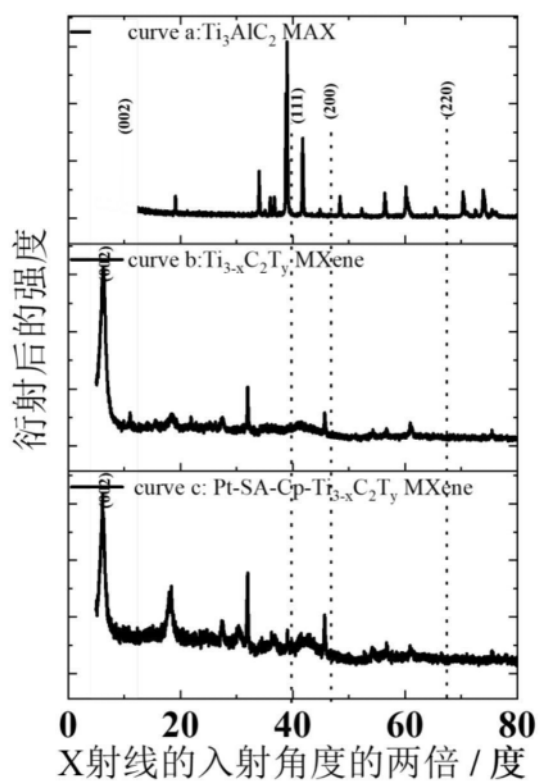


图2

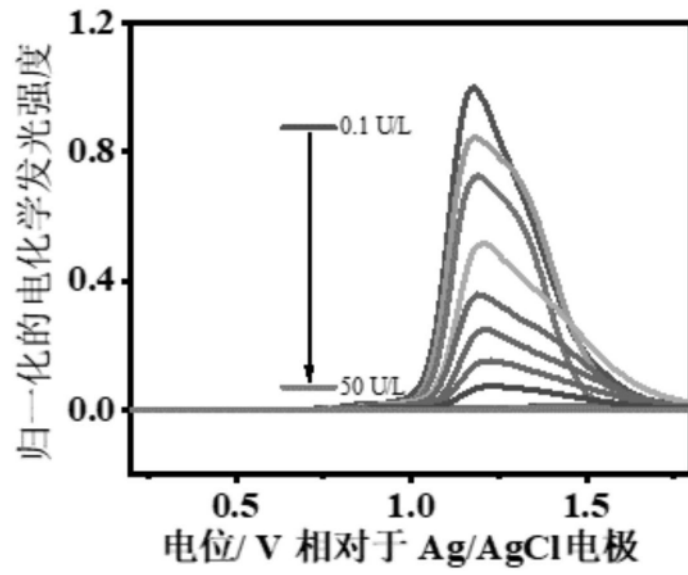


图3

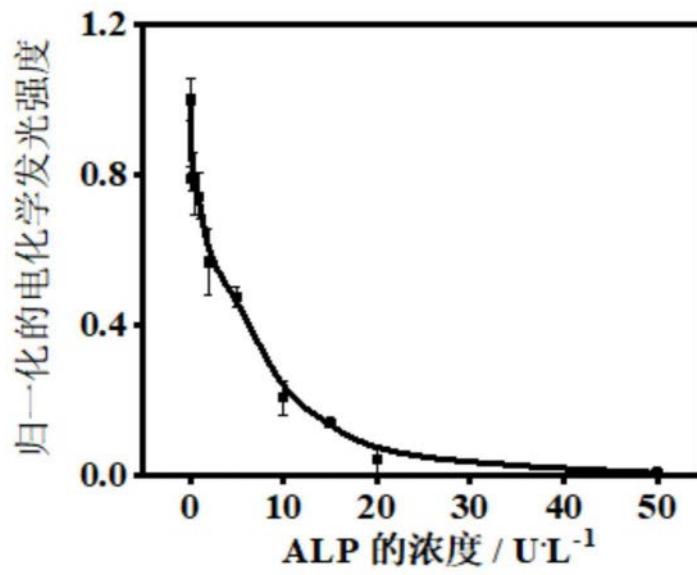


图4