

附件 5

湖南省大学生研究性学习和创新性实验计划 项 目 申 报 表

项目名称:		复合型碳纳米点-离子液体复合纳米材料的制备及应用		
学校名称	长沙理工大学			
学生姓名	学 号	专 业	性 别	入 学 年 份
张煜杨	201567090113	应用化学	女	2015 年
李佳欣	201567090111	应用化学	女	2015 年
罗晓虎	201567090123	应用化学	男	2015 年
易 球	201567090125	应用化学	男	2015 年
徐紫琴	201567090105	应用化学	女	2015 年
指导教师	张 玲	职 称	教 授	
项目所属一级学科	化 学	项目科类(理科/文科)	理 科	
<p>学生曾经参与科研的情况</p> <p>1、本项目组成员对实验和科研都有浓厚的兴趣，在一年级基础实验的训练中积累了一定的经验。小组成员入校后积极参与老师的各项科研课题，在生物和化学知识方面经常做一些深入的探讨，跟随老师和研究生从事分析测试、化学生物传感芯片方面的研究工作。在老师和研究生指导下完成了“一种基于二茂铁修饰多肽探针的设计及其分析应用”项目的课题研究，同时参与了“一种金纳米片负载碳纳米材料的设计及其分析应用”的科研项目。</p>				

2、小组成员在课程学习的同时积极参与各项比赛，并取得了较好的成绩。项目负责人张煜杨同学参与“湖南省第八届化学化工创新技能大赛”荣获二等奖；其它小组成员李佳欣、罗晓虎、徐紫琴、易球同学均参与“湖南省第八届化学化工创新技能大赛”，分别荣获二等奖。

指导教师承担科研课题情况

张玲老师长期从事分析测试、化学/生物传感芯片、材料制备等方面的研究工作，先后主持或参与湖南省重点研究项目、省科技厅科技计划项目、省自科项目、省教育厅科学研究项目等课题 10 余项，作为主要成员还参与了国家“863”计划和国家自然科学基金项目等的研究工作。获得湖南省科技进步三等奖两项。1999 年被湖南省科委授予“科技成果转化与推广先进个人”称号。在国内外核心刊物和学术会议上公开发表研究论文 30 多篇，SCI、EI 收录 10 余篇。这些研究经历足以证明张玲老师能够很好地指导本项目组成员顺利实施和完成研究创新性实验。

项目研究和实验的目的、内容和要解决的主要问题

1、研究和实验的目的

1) 制备高灵敏度、高选择性、高稳定性的可同时测定尿酸和亚硝酸的新型的电化学传感器，研究有自主知识产权的血清中尿酸与食品中亚硝酸盐同时检测方法和便携检测装置以及新型传感检测涂膜技术等相关产品。

2) 建立适用于同时检测尿酸与亚硝酸的现代分析测试新方法，实现为糖尿病以及心血管等疾病快速诊断提供理论基础、实验依据及智能检测。

2、研究和实验的内容

1) 本项目研究新型碳纳米点-离子液体复合型材料(GQDs-CQDs-IL)用于尿酸和亚硝酸的同时超灵敏检测。这种复合材料应有优异的电学性能和稳定性，无需对样品进行分离处理即可同时检测出尿酸和亚硝酸，抗干扰性强。制备出一种新型的选择性传感器，这种用于血清中尿酸与食品中的亚硝酸的同时检测的关键在于制备出纳米复合材料及其相应的涂层技术。

2) 本项目将探讨碳纳米点-离子液体复合型材料传感器的材料制备方法，提出一些新型材料制备方法如酸处理 MWCNTs，使 MWCNTs 得到纯化和表面带有羧酸和羟基等含氧官能团等，使得离子液体与多壁碳纳米管通过共价键及较强“ $\pi\sim\pi$ ”作用力，改善 MWCNTs 的缠绕和团聚，提高表面积和导电性。如可以使用混合石墨烯超声振荡技术，得到零维的石墨烯量子点和碳纳米管量子点，将有利于对待测目标分子的吸附，将为目标分子尿酸和亚硝酸的氧化提供许多反应位点，可望制备电学性能优异的传感器。涂膜方法的选择、涂膜物质的配比、涂膜量的多少与均匀程度决定了离子选择性传感器的稳定性和灵敏性，超分子键合吸附作用是提高稳定性、灵敏度的一个重要保障。

3) 在此基础上，将对不同实验条件下的传感检测装置进行分析讨论，得到最佳的针对尿酸和亚硝酸检测的最佳扫描速率和 pH。在传感装置的设计优化过程中，要充分考虑对装置各部分设计、加工制造的可行性，以及操作使用过程中的简便性。探索研制具有自主知识产权的尿酸和亚硝酸的同时检测方法和便携检测装置以及新型传感检测复合材料制备等相关产品，以期形成该领域具有自主知识产权的关键技术与检测方法，提高人体监测和医学检测的方法和水平。

3、要解决的主要问题

1) 研制灵敏性高、选择性好、具有抗干扰性和长期稳定性且比较经济的复合材料。

2) 研究出合适的电极可以直接进行在实际样品中的检测，能提高检测效率，降低能耗，最终实现对人体体液的实时检测。

国内外研究现状和发展动态

人体体液中一些含氮的活性物质的变化与人体免疫、新陈代谢等机能的健康状况息息相关。如人体中尿酸代谢不平衡时，会引发痛风，糖尿病以及心血管等疾病^[1-4]。而亚硝酸盐易与胺类物质结合可生成一种致癌物质—N-亚硝胺^[5-6]，人如果长期或大量食用含亚硝酸盐的食物容易致癌。因此准确测定人体内的尿酸和亚硝酸盐含量，对于人体健康和生物医学具有至关重要的意义。

目前文献报道检测尿酸和亚硝酸盐的方法有很多，如光谱法^[7]，毛细管电泳法^[8]，高效液相色谱法^[9]，荧光探针法^[10]，电化学传感器法^[11]等，其中电化学传感器由于操作简单、快速灵敏、成本低等优点，已引起广大学者的关注。如 Zhou^[12]等基于铂纳米粒子负载石墨烯修饰的玻碳电极，实现对尿酸、多巴胺、抗坏血酸的同时检测。如 Yang^[13]等构建的基于碳化硅纳米线和掺杂硼的碳化硅纳米线的生物传感器，实现了对亚硝酸盐的灵敏检测。然而由于尿酸和亚硝酸盐的氧化峰电位差很小，不易分离开，因此寻找一种能实现对尿酸和亚硝酸盐同时检测的新型纳米复合材料是目前研究的重点。

氧化石墨烯量子点（GQDs）是一种新型的零维碳纳米材料，尺寸大小大约在 10nm 以下，含有大量的离域大 π 键和丰富的含氧官能团，易于吸附和被修饰其他生物分子^[14-15]。由于氧化石墨烯量子点具有特异的荧光效应，良好的耐光性、生物相容性、催化性、低毒性、化学惰性^[16-18]，被应用于生物成像^[19]，化学发光^[20]，光催化^[21]，和发光二极管^[22]等领域。而碳量子点（CQDs）具有优异的导电性，光催化性以及良好的稳定性，已被广

泛应用于传感器、催化以及光伏器件等方面。由于 CQDs 与 GQDs 含有相似的共轭 π 键和含氧官能团，因此两者可以通过“ $\pi\sim\pi$ ”键作用相结合，同时兼备两者的优异性能。

另一方面，离子液体（[BMIM]BF₄）具有强的导电性和导热性，比较宽的电化学窗口以及较好的热稳定性等。同时离子液体还表现出了响应速度快、转变效果好、选择性好、反应系统能够多次反复利用等优点。

参考文献:

- [1] Ting Hou, Panpan Gai, Mengmeng Song, Shuhan Zhang , Feng Li. Synthesis of a three-layered SiO₂@ Au nanoparticle@ polyaniline nanocomposite and its application in simultaneous electrochemical detection of uric acid and ascorbic acid[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016, 4(13): 2314-2321
- [2] Qian Tang, Zai-yong Li, Yu-bo Wei, Xia Yang, Lan-tao Liu, Cheng-bin Gong, Xue-bing Ma, Michael Hon-wah Lam, Cheuk-fai Chow. Photoresponsive surface molecularly imprinted polymer on ZnO nanorods for uric acid detection in physiological fluids[J]. Materials Science and Engineering: C, 2016, 66: 33-39.
- [3] Umberto Albert, David De Cori, Andrea Aguglia, Francesca Barbaro, Filippo Bogetto, Giuseppe Maina. Increased uric acid levels in bipolar disorder subjects during different phases of illness[J]. Journal of affective disorders, 2015, 173: 170-175.
- [4] Eylem Özten, Sermin Kesebir, Gül Eryılmaz, Nevzat Tarhan, Oğuz Karamustafalıoğlu. Are uric acid plasma levels different between unipolar depression with and without adult attention deficit hyperactivity disorder?[J]. Journal of affective disorders, 2015, 177: 114-117.

- [5] Xiang-Juan Zheng, Ru-Ping Liang, Zhi-Jian Li, Li Zhang, Jian-Ding Qiu. One-step, stabilizer-free and green synthesis of Cu nanoclusters as fluorescent probes for sensitive and selective detection of nitrite ions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 230: 314-319.
- [6] Jean-Pierre Gonçalves, M.D., Elisabete Ramos, Ph.D., Milton Severo, Ph.D., Max C. Y. Wong, Ph.D., Ken K. Ong, Ph.D., David B. Dunger, Ph.D., Carla Lopes, Ph.D.. Serum uric acid and cardiovascular risk among Portuguese adolescents[J]. *Journal of Adolescent Health*, 2015, 56(4): 376-381.
- [7] 卢璐. 离子液体和纳米材料提高电化学传感器性能之新策略[D]. 山东大学, 2014.
- [8] 杨璐. 荧光探针法测定药物残留量及其分析应用[D]. 河南师范大学, 2013.
- [9] 李艺. 毛细管电泳法在手性药物分离分析中的应用研究[D]. 广东药学院, 2011.
- [10] 孙会敏, 田颂九. 高效液相色谱法简介及其在药品检验中的应用[J]. *齐鲁药事*, 2011, (01):38-42.
- [11] 周波. 光谱检测技术在特种设备检验中的应用[J]. *光谱实验室*, 2010, (06):2219-2221.
- [12] Zhou H, Wang W, Li P, Yu Y, Lu L. Sensitive Electrochemical Determination Uric Acid at Pt Nanoparticles Decorated Graphene Composites in the Presence of Dopamine and Ascorbic Acid. *Int. J. Electrochem. Sci*, 2016, 11: 5197-5206.
- [13] Yang T, Zhang L, Hou X, Chen J, Chou K C. Bare and boron-doped cubic silicon carbide nanowires for electrochemical detection of nitrite sensitively. *Scientific reports*, 2016, 6.
- [14] Satish K. Tuteja, Rui Chen, Manil Kukkar, Chung Kil Song, Ruchi Mutreja, Suman Singh, Ashok K Paul, Haiwon Lee, Ki-Hyun Kim, Akash Deep, C. Raman Suri. A label-free electrochemical immunosensor for the detection of cardiac marker using graphene quantum

- dots (GQDs)[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2016, 86: 548-556.
- [15] Jungjin Park, Joonhee Moon, Chunjoong Kim , Jin Hyoun Kang, Eunhak Lim, Jaesung Park , Kyung Jae Lee, Seung-Ho Yu, Jung-Hye Seo, Jouhahn Lee, Jiyoung Heo, Nobuo Tanaka, Sung-Pyo Cho, Jeffrey Pyun, Jordi Cabana, Byung Hee Hong, Yung-Eun Sung. Graphene quantum dots: structural integrity and oxygen functional groups for high sulfur/sulfide utilization in lithium sulfur batteries[J]. NPG Asia Materials, 2016, 8(5): e272.
- [16] 王琳琳. 用于分离和富集稀少细胞的环氧树脂微流控芯片的研制[D]. 吉林大学, 2010.
- [17] 杜海军. 石墨烯和荧光碳纳米颗粒的制备及其电化学特性的研究[D]. 华南理工大学, 2010.
- [18] 杨小丽. 新型体外诊断用蛋白质芯片基底材料以及表面化学策略[D]. 第二军医大学, 2010.
- [19] 周明辉, 廖春艳, 任兆玉, 樊海明, 白晋涛. 表面增强拉曼光谱生物成像技术及其应用[J]. 中国光学, 2013, (05):633-642.
- [20] 李芳. 化学发光功能化纳米材料合成及其在无标记生物分析中的应用研究[D]. 中国科学技术大学, 2015.
- [21] 张骞, 周莹, 张钊, 何云, 陈永东, 林元华. 表面等离子体光催化材料[J]. 化学进展, 2013, (12):2020-2027
- [22] 方志烈. 发光二极管材料与器件的历史、现状和展望[J]. 物理, 2003, (05):295-301.

本项目学生有关的研究积累和已取得的成绩

1、有关的研究积累

项目组成员在老师的指导下，依托我们学校较为先进的技术设备和老师丰厚的专业经验，并结合各类电化学分析技术，如交流阻抗光谱方法、循环伏安法和电化学石英晶体微天平法等进行复合型碳纳米点-离子液体复合纳米材料的制备，并将其应用于实际样品中尿酸与亚硝酸的检测。

1) 本项目研究利用的是自组装方法，制作复合纳米材料修饰玻碳电极，以此选择性检测含氮小分子，同时掺入 L-亮氨酸、DL-酪氨酸、甘氨酸、草酸、L-甲硫氨酸、叶酸、L-精氨酸和 L-丙氨酸对待测物质尿酸和亚硝酸的干扰检测，在最佳实验条件下进行实验，找到测定目标物质的最佳性能参数，比如重现性、稳定性、回收率、离子的干扰性等。

2) 探讨化学生物选择性传感器的制备方法，提出一些新型材料制备方法如酸处理 MWCNTs，使 MWCNTs 得到纯化和表面带有羧酸和羟基等含氧官能团等，使得粒子液体与多壁碳纳米管通过共价键及较强“ $\pi\sim\pi$ ”作用力，改善 MWCNTs 的缠绕和团聚，提高了表面积和导电性。制成新型纳米复合材料。如可以使用混合石墨烯超声振荡技术，得到零维的石墨烯量子点和碳纳米管量子点，有利于对待测目标分子的吸附，将为目标分子尿酸和亚硝酸的氧化提供许多反应位点，是提高稳定性、灵敏度的一个重要保障。

2、已取得的成绩

本小组已在实验室做了许多前期试验，已经制备出了新型的复合材料，通过自组装方法，应用复合材料修饰玻碳电极，并将其作为尿酸与亚硝酸选择性电极的研究。初步结果显示，传感器的灵敏度、选择性、抗干扰性、重现性和稳定性都比较好，很有希望用于血清中尿酸和食品中亚硝酸同时的检测。

项目的创新点和特色

创新点:

1、制备新型复合型碳纳米点-离子液体复合纳米材料，研制新型纳米复合膜传感器，提高传感界面的电催化性能。

2、建立对尿酸、亚硝酸等具有高的电催化活性的检测，且能实现峰值电流的高分辨率分离。

特色:

1、建立含氮小分子的超灵敏、选择性的电化学检测方法。

2、为糖尿病以及心血管等疾病快速诊断提供理论基础与实验依据。

项目的技术路线及预期成果

1、项目的技术路线

酸化多壁碳纳米管 → 混合研磨 Nafion 与多壁碳纳米管 → 制备的复合型 GQDs-CQDs-IL 纳米材料 → 电极表面的修饰过程 → 修饰电极的伏安特性 → 实验条件优化 → 考察复合材料电极性能 → 实际样品检测。

2、预期成果

本实验研究项目将致力于研究出高灵敏性、高选择性、快速可靠的尿酸与亚硝酸的同时检测方法，并针对此方法开发出相应的装置，实现对人体血清和食品的检测，可为同时对尿酸和亚硝酸的超灵敏检测及糖尿病和心血管等快速诊断提供理论基础与实验依据。

在此基础上形成有自主知识产权的制备方法理论和复合材料电极检测装置等相关技术产品，并在老师指导下撰写 1 至 2 篇高质量的学术论文在国内外核心期刊和学术会议

上发表，争取申报专利 1 项，争取参加大学生竞赛如“挑战杯”赛等并获奖，为学校争光。

年度目标和工作内容（分年度写）

1) 2016.11~2016.12, 在老师的指导下, 分工协作, 重点放在复合型碳纳米点-离子液体复合纳米材料的合成与制备, 进行电镜扫描和探讨检测反应机理的研究;

2) 2017.01~2018.01, 分工协作, 重点研究用于制备复合材料电化学传感器, 对测量的数据进行分析处理, 得到传感装置对尿酸与亚硝酸检测的一系列性能特征参数, 以获得高选择性、高灵敏性的超分子主-客识别的传感器;

3) 2018.01~2018.05, 对传感检测装置进行设计优化, 研制具有自主知识产权制备方法理论和复合材料电极检测装置, 并深入到细胞裂解液/血清/尿液和食品中亚硝酸实际样品的检测; 同时撰写研究报告或论文 1~2 篇或申请相关专利 1 项, 参加相关学术会议和竞赛, 最后圆满结题。

指导教师意见

该小组成员提出的复合型碳纳米点-离子液体复合纳米材料的制备及应用的项目在生命科学和安全评价等方面具有十分重要的意义。

该实验项目立论新颖、方案可行, 具有原始创新性, 建议给予资助。特此推荐。

签字:

日期:

注: 本表栏空不够可另附纸

