



铱纳米酶的作用机理及应用研究进展

金广夏^{1,2}, 周林¹, 郭张鸿¹, 王婵¹, 宋启军^{1*}

1. 江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122

2. 浙大宁波理工学院生物与化学工程学院, 宁波 315199

*通讯作者, E-mail: qsong@jiangnan.edu.cn

收稿日期: 2023-04-17; 接受日期: 2023-05-16; 网络版发表日期: 2023-05-30

江南大学食品科学与技术国家一级学科专项基金(JUFSTR20180301)和中央高校基本科研业务费专项(JUSRP22027)资助项目

摘要 近年来贵金属纳米材料因其优异的催化性能引起了研究者的广泛关注. 相比于其它金属纳米材料, 铱纳米材料具有一个显著优势, 即在相同的制备条件下容易得到尺寸相对较小且稳定性好的纳米颗粒和团簇. 通常而言, 尺寸越小, 纳米材料的催化活性越高. 研究发现, 除了传统的催化活性, 铱纳米材料还表现出优异的类酶催化性质. 然而, 目前人们对于铱纳米酶的应用和催化机理研究还处于初期阶段, 铱纳米酶催化相关的综述文献尚未见报道. 为此我们结合相关文献报道以及本课题组近年来的研究工作, 系统地探讨了铱纳米酶催化活性调控的因素和催化反应机制, 并对它的应用进行了总结. 最后, 我们对铱纳米酶的发展和未来面临的挑战进行了展望. 本文旨在加深人们对铱纳米酶作用机理的认识, 并希望对从事其它纳米酶的研究者有所启发.

关键词 纳米颗粒, 贵金属铱, 纳米酶, 催化, 晶面

1 引言

生物酶是一类活细胞产生的具有催化活性的大分子有机物, 其大多是由蛋白质或RNA组成^[1,2]. 生物酶高效的催化效率和选择性是目前大多数人工合成催化剂难以企及的, 但因为酶在自身结构上的不稳定性以及对催化环境的高度敏感性在一定程度上限制了其广泛应用^[3,4].

2007年, 阎锡蕴课题组^[5]意外发现四氧化三铁纳米颗粒(Fe_3O_4 NPs)具有类似于辣根过氧化物酶催化性质, 揭示了无机纳米材料同样可以表现出生物催化活性, 有望成为生物酶的理想替代品. 随后, 一系列具有类酶催化性质的纳米材料(纳米酶)被科学家们所发

现^[6-12]. 其中, 金属纳米酶因其在极端反应条件下的强化学稳定性、突出的物化性质(高表面能、优越的光学和光热转换性能)以及易于制备储存而广受关注^[13,14]. 近年的研究表明, 通过模仿天然酶活性中心结构, 构建金属原子催化中心和结合位点, 能够极大提升纳米酶催化效率和选择性; 同时理论计算的发展有助于人们揭开纳米酶催化反应机理和设计特定的模拟酶^[15]. 例如, 李亚栋等人^[16]通过精确配位磷和氮来调节单原子铁活性中心, 开发了一种原子级别的 FeN_3P 纳米酶, 可以模仿天然酶高度进化的催化中心和高选择性. 也有通过将具有类过氧化物酶催化活性的Pt NPs修饰在 Ti_3C_2 纳米片上, 得到纳米酶复合材料. 这种材料在NIR-II光照射下表现出良好的光热效果, 而光

引用格式: Jin G, Zhou L, Guo Z, Wang C, Song Q. Recent advances in the mechanistic understanding and applications of iridium nanozymes. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1325–1335, doi: [10.1360/SSC-2023-0083](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0083)

热效应引起的温度升高能显著增强Pt纳米酶的催化活性. 因此该复合材料可应用于光热疗法治疗癌症, 为热放大纳米酶催化治疗提供了新的途径^[17]. 虽然已有大量金属纳米酶在传感、化工、医疗等领域的研究报道, 但是有关于铱纳米酶的综述文献目前却很少^[18-20].

由于金属铱原子最外层5d轨道仅有7个电子, 处于未充满状态, 因此铱原子可以吸附一些小分子进行并与之发生化学反应生成中间化合物, 进而表现出良好的催化活性^[21]. 在我们的前期研究中发现柠檬酸包被的铱纳米颗粒可以在无外加能量(加热或光照)条件下催化水溶液中的氧气氧化苯甲醇类化合物至对应的苯甲醛类化合物, 该催化反应的选择性和效率均接近100%^[22]. 铱纳米酶在催化领域具有广阔的应用前景.

铱纳米酶大致可以分为两类: 铱纳米颗粒(IrNPs)和氧化铱纳米颗粒(IrO_x NPs)^[23]. IrNPs的制备一般可以通过还原剂(氢气、醇、 NaBH_4 等)还原溶剂中的铱化合物实现, 而 IrO_x NPs则可在无需加入还原剂的条件下制备^[24]. 此外还可以通过进一步氧化IrNPs得到 IrO_x NPs^[25]. 本文将重点论述铱纳米酶在近年来的研究进展, 探讨铱纳米酶的催化机制和性能调控. 我们希望这些探讨能够引起广大研究人员对该新兴领域的关注, 并投入对具有催化活性的铱纳米酶的研究.

2 铱纳米酶催化活性的调控因素

与天然酶类似, 铱纳米酶的催化活性会受到各种因素的影响. 利用这些影响因素可以有效调控铱纳米酶的催化性质. 总体来说, 我们可以将影响因素归为两类: 内部因素(粒径、形貌、表面修饰)和外部因素(pH、温度、光增强等).

2.1 粒径

一般而言, 纳米颗粒的粒径越小, 其催化活性越高^[26]. 这是由纳米酶的比表面积决定的. 比表面积的大小与纳米颗粒的粒径成反比. 比表面积越大, 意味着纳米颗粒表面原子上会产生更多的不饱和键和悬垂键, 暴露出更多的活性位点, 从而提高了其表面能, 最终导致更高的催化活性^[27]. 在IrNPs研究中, 我们发现相比于单宁酸包被的IrNPs (TA-Ir NPs, 3.5 nm), PVP包被的Ir NPs (PVP-Ir NPs, 1.5 nm)催化 H_2O_2 氧化

3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)的反应速率更快(0.81×10^{-7} vs. $5400 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[28,29].

有趣的是, 该规律似乎并不完全适用于铱纳米酶. 有研究发现, 通过调节成核粒子Pd NPs的大小, 即可得到不同粒径(3.3~13 nm)的Pd-Ir核壳结构纳米颗粒(Pd-Ir NPs). 以TMB作为反应底物, 随着Pd-Ir NP粒径从3.3 nm增加到13.0 nm, 纳米酶的类过氧化物酶催化活性 K_{cat} 从 $9.4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 增加到 $1.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. 作者还推导并比较了Pd-Ir NP的比表面积催化活性($K_{\text{cat-specific}}$, 通过将 K_{cat} 与单个催化剂的几何表面积进行标化得到). 实验发现, 3.3~9.8 nm的Pd-Ir NPs的 $K_{\text{cat-specific}}$ 值逐渐上升, 但当粒径达到13.0 nm时, 纳米酶 $K_{\text{cat-specific}}$ 值略有下降. 结果表明, Pd-Ir纳米颗粒催化活性增强主要归因于催化表面积的扩大, 使得单个纳米颗粒能够与更多的底物相互作用^[30]. 颗粒大小是调节铱纳米酶催化效率的有效旋钮, 可以用于优化其在某些应用中的性能.

2.2 形貌

形貌调控是一种有效改变纳米酶催化性质的方法. Kundu课题组^[31]报道了一种通过控制金属离子与表面活性剂的摩尔比调控IrNPs形状的方法. 他们以三价铱离子为前体, 向表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵介质中加入还原性的碱性2,7-二羟基萘, 紫外光下照射四小时, 合成了一系列纳米球、纳米链、纳米薄片和纳米针不同形状的IrNPs. 其中纳米针Ir NPs可以催化加速 NaBH_4 降解有机染料, 这可能是由于降解过程中纳米针IrNPs参与了 BH_4^- 离子到染料分子氧化形式的电子转移过程.

近年来, 晶面在纳米酶催化反应中的作用被越来越多的提及^[32,33]. 我们发现, 暴露不同晶面的IrNPs会表现出不同的催化性质^[34]. 如表1所示, 只有具有Ir (220)晶面的IrNPs (Cit-IrNPs和CD-IrNPs)具有类过氧化物酶的催化活性, 而且两种纳米颗粒具有相似的催化常数. 虽然所有的IrNPs都具有类过氧化物酶催化活性, 暴露有高指数晶面的IrNPs (Cit-IrNPs和CD-IrNPs)其类过氧化物酶催化效率也远高于仅暴露Ir (111)晶面的Ir NPs(TA-IrNPs和PVP-IrNPs). IrNPs催化性质的差异应是由于晶面引起的, 高指数的IrNPs能迅速化学吸附 H_2O_2 并转化为活性氧自由基, 表现出卓越的催化性能.

表 1 不同包被剂的IrNPs类酶催化性质
Table 1 Enzymatic catalytic properties of IrNPs with different coating agents

	钛晶面				催化性质		
	(111)	(200)	(220)	(311)	类氧化酶	类过氧化物酶	类过氧化氢酶
TA-IrNPs	√					√	√
PVP-IrNPs	√					√	√
Cit-IrNPs	√	√	√	√	√	√	√
CD-IrNPs	√		√		√	√	√

2.3 表面修饰

在纳米酶的制备过程中，人们通常需要加入包被剂防止纳米颗粒发生聚集。控制加入包被剂的用量，不仅可以有效调节纳米颗粒的粒径^[35]，也会对纳米酶催化性质产生重要的影响。我们在研究铱纳米酶时发现包被剂本身分子量的大小会影响IrNPs的催化活性。例如，柠檬酸作为包被剂的IrNPs (Cit-IrNPs)相比于PVP作为包被剂的IrNPs (PVP-IrNPs)表现出更强的类过氧化物酶催化活性。可能的原因是大分子包被剂PVP会更多地遮挡纳米颗粒表面，不利于反应底物与催化活性中心接触，因此降低了IrNPs催化效率^[22]。

包被剂分子所带的电荷同样会对铱纳米酶与反应底物之间的亲和力产生影响。我们在研究中发现，在H₂O₂存在条件下，牛白蛋白(BSA)修饰的IrO_x NPs (BSA-IrO_x NPs)仅对阳离子有机物有催化降解作用(图1)^[36]。为了进一步验证该纳米酶的催化选择性，研究人员将纳米酶加入罗丹明B和甲基橙的混合溶液中，再加入H₂O₂后搅拌过夜。经观察，混合溶液中的罗丹明B被完全降解，甲基橙的浓度保持不变。这是由于纳米颗粒表面包被剂BSA在水溶液中呈负电荷，因此BSA-IrO_x NPs会对阳离子化合物产生静电吸引，而对带负电荷的化合物产生静电排斥。

此外，纳米颗粒外层的包被剂分子作为修饰剂还可以提升纳米酶对特定分子的亲和力。例如，β-环糊精分子可作为稳定剂制备超分子功能化的IrNPs (CD-IrNPs)。由于CD-Ir NPs表面具有大环结构，可作为支架和能量受体与罗丹明B结合得到荧光探针CD-IrNPs@RhB，对胆固醇进行检测。该检测法具有极高的选择性。研究发现，多种氨基酸及蛋白质等在血液中共存的生物分子对CD-IrNPs@RhB 探针的荧光强度影响不大。这应是由于β-CD 与胆固醇间具有主客

体相互作用，保证了只有胆固醇会被引入CD-IrNPs表面的环糊精空腔中，使溶液荧光强度发生变化。因为CD-IrNPs仅对胆固醇表现出强的亲和力，该荧光探针检测限可达0.1 μmol L⁻¹^[37]。因此，表面化学修饰是调控铱纳米酶催化性质的重要手段。

2.4 pH及温度调控

与天然酶类似，纳米酶仅在合适pH范围内表现出最佳催化活性^[38]。不少金属纳米酶还表现出pH可调的催化性质。例如，在Fe₃O₄ NPs和Au NPs等纳米酶催化H₂O₂分解过程中，若反应环境的pH值较低，会有羟基自由基(·OH)产生，纳米酶表现出类过氧化物酶催化性质，而反应环境处于碱性条件下则产生O₂，纳米酶表现出类过氧化氢酶性质^[39,40]。有趣的是，IrNPs可同时表

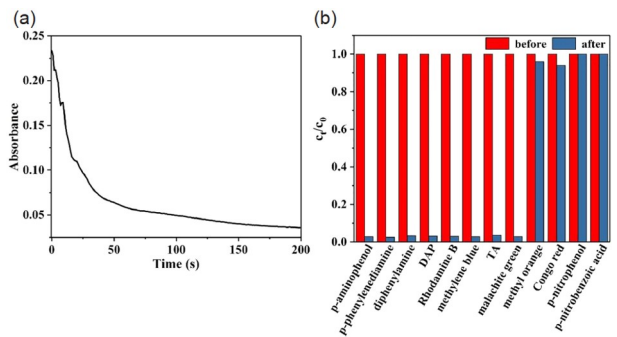


图 1 BSA-IrNPs选择性催化降解。(a) 在pH为3.65的缓冲溶液中，室温条件下，TMB/BSA-IrO_x NPs/H₂O₂反应体系紫外吸收随时间的变化。(b) BSA-IrO_x NPs/H₂O₂对不同有机物的催化降解效率，反应温度60℃，反应时间为8小时^[36] (网络版彩图)
Figure 1 The selective catalytic degradation of BSA-IrNPs. (a) Time-dependent absorbance changes at 652 nm of TMB over BSA-IrO_x NPs and H₂O₂ at room temperature and pH 3.86. (b) The removal efficiency of different organic compounds before and after the degradation reaction for 8 h, and the reaction temperature for organics was 60 °C. [36] (color online).

现出类过氧化物酶和过氧化氢酶催化反应活性, 尽管溶液的pH会影响Ir NPs催化反应的速率, 但并不能改变其催化性质^[22,28]. 我们认为, 决定IrNPs催化性质的关键在于纳米颗粒暴露的晶面. 在IrNPs催化 H_2O_2 分解过程中, H_2O_2 在晶面上的变化过程为“ H_2O_2 -自由基- $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ ”. 但是, H_2O_2 和反应底物的浓度对IrNPs催化反应也有一定的影响. 若反应体系中 H_2O_2 量较小且存在较多的反应底物, IrNPs催化活化 H_2O_2 产生的自由基会有更多机会和反应底物接触, 进而发生氧化反应; 若反应体系中 H_2O_2 过量, 则在纳米颗粒表面的自由基相互碰撞概率增加, 导致生成更多的 H_2O 和 O_2 .

相比于天然酶, 铱纳米酶具有较宽的反应温度范围. 例如, PVP-Ir NPs在较高的反应温度下(80℃)依旧表现出强的类过氧化氢酶催化活性^[29]. 类似的, BSA-IrO_x NPs催化 H_2O_2 降解罗丹明B的反应中, 其催化常数在30℃~60℃范围内随着温度升高而增大^[36]. 实验证实温度对铱纳米酶催化反应速率有很大影响.

2.5 光增强效应

贵金属纳米材料在紫外-可见光波段具有很强的光谱吸收, 从而促进了局域表面等离子体共振的发生^[41-43]. 这种贵金属增强光催化是当前的一个研究热点. 铱纳米酶同样具有这一特性. 例如, 姜秀娥课题组合成了具有类过氧化氢酶催化活性的BSA-IrO₂ NPs. 在近红外光照射下, BSA-IrO₂ NPs类酶催化活性增强, 可以用于保护正常细胞免受 H_2O_2 过量诱发的相关炎症(图2a)^[25]. Castañeda课题组^[44]系统性地研究了IrNPs在复合光催化剂Ir/CeO₂上的作用. 研究发现, 在对硝基苯酚的光催化降解实验中, Ir/CeO₂降解效率随着催化剂上Ir含量(0.5、1.0、2.0 wt%)的增加先增大后减小. 借助一系列表征实验, 作者认为Ir/CeO₂光催化增强效应可能与纳米材料表面同时存在铱离子Ir^{δ+}和铱原子Ir(0)有关(图2b). 其中Ir^{δ+}有利于污染物的吸附, Ir(0)可以作为光生电子的陷阱, 负责硝基化合物的还原.

3 铱纳米酶的催化机理探究

目前已报道的铱纳米酶主要表现出类氧化物酶、类过氧化物酶和类过氧化氢酶三类酶催化活性. 尽管当前人们已对不同的铱纳米酶的催化性质和应用进行了研究, 但对于其催化机制尚未完全揭示. 通过文献

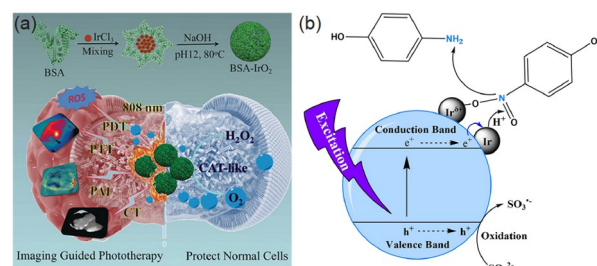


图2 (a) BSA-IrO₂ NPs PA/CT/热成像引导的肿瘤光疗^[25]; (b) 在Na₂SO₃存在条件下CeO₂表面的IrNPs对4-硝基苯酚的光还原作用(网络版彩图)

Figure 2 (a) The PA/CT/thermal imaging-guided tumor phototherapy enabled by BSA-IrO₂ NPs [25]. (b) Illustrative design explaining the role of Ir particles of CeO₂ on the 4-NP photoreduction in the presence of Na₂SO₃ (color online).

调研, 我们认为铱纳米酶的催化性质与其表面化学性质密切相关, 而由于价态的差异, Ir NPs和IrO_x NPs的催化机理也有所不同.

3.1 类氧化物酶

2017年我们课题组^[45]发现暴露有高指数晶面的Cit-IrNPs具有类氧化物酶催化性质, 在室温条件下即可催化水中溶解氧氧化TMB. 进一步研究证实, O₂首先在Cit-IrNPs表面发生活化产生超氧阴离子(O₂⁻), 随后氧化反应底物^[22]. 通过对不同包被剂的IrNPs表面化学与催化性质进行对比, 我们认为IrNPs的Ir(220)晶面是纳米酶类氧化物酶的催化活性中心. 借助密度泛函理论计算可知, O₂在Ir(220)晶面的吸附能最大, 为-3.41 eV, 因此溶解氧会首先化学吸附在IrNPs表面的Ir(220)晶面上. 通过对比图3a和3b可知, Ir(220)晶面引入O₂后, 吸附氧原子的p轨道态密度(DOS)会显著降低, 这应是氧原子的p轨道与铱原子的d能带耦合所致. 在这种情况下, O₂可以接受来自Ir的自旋向下电子(图3c和d). 根据自旋守恒定律, 化学吸附于晶面的氧气分子可以与有机底物反应生成稳定的非磁性化合物, 这也就解释了CD-Ir NPs和Cit-Ir NPs可以催化溶解氧氧化TMB的原因^[46]. 计算发现, Ir(220)晶面上吸附O₂的Bader电荷为-0.79 e, 证明O₂在其表面会形成超氧化物.

IrO_x NPs同样具有类氧化物酶催化活性^[47]. 研究发现, 向IrO_x NPs溶液中加入二氢乙二胺(O₂⁻荧光探针)并静置10分钟后, 混合溶液的荧光强度在12小时内会持续增强, 说明IrO_x NPs可诱导O₂⁻产生并会不断积累. 随后向溶液中加入单线态氧传感绿(¹O₂荧光探针)

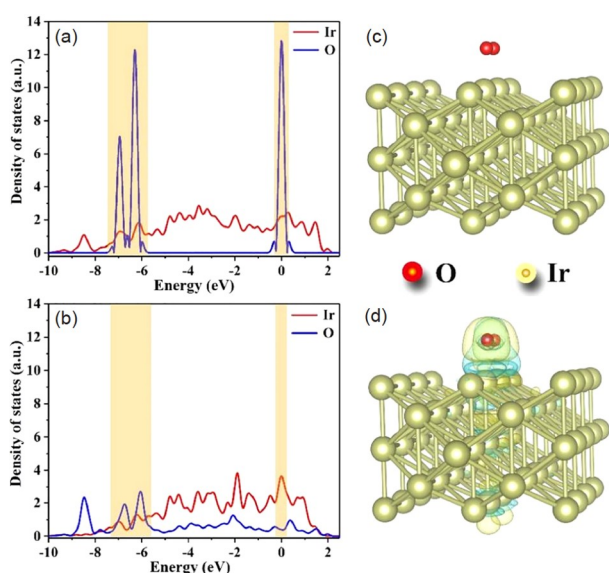
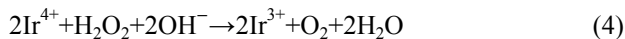


图 3 铱原子和氧气分子在Ir(220)晶面上吸附前(a)和后(b)的DOS. ($E_{\text{Fermi level}}=0$, 橙色阴影表示氧原子DOS降低); (c) O_2 漂浮在Ir(220)平面上; (d) O_2 与Ir(220)平面相互作用^[34] (网络版彩图)

Figure 3 Calculated DOS for the Ir atom and O_2 molecule before (a) and after (b) O_2 adsorption on the Ir(220) slab ($E_{\text{Fermi level}}=0$; orange shading marks the decreased DOS of the O atom). (c) O_2 floating on the surface of the Ir(220) slab. (d) O_2 interacting with the surface of the Ir(220) slab^[34] (color online).

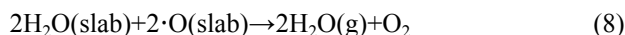
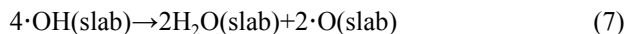
和羟苯荧光素($\cdot\text{OH}$ 荧光探针), 溶液的荧光强度分别略有增加, 说明部分 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 转化为 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$. 而在 N_2 饱和的 IrO_x NPs溶液中, 研究人员并未观察到任何荧光强度变化. 综上所述, 该级联反应的可能机理如反应式1~4所示:



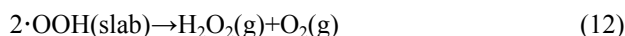
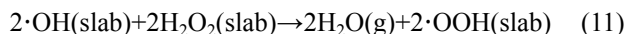
3.2 类过氧化氢酶和类过氧化物酶

在Ir NPs类过氧化物酶催化过程中, 人们并未检测到 $\cdot\text{OH}$ 的存在, 反而发现IrNPs可以消耗 $\cdot\text{OH}$ ^[48]. 通过电子自旋谐振检测, 我们发现在Ir NPs催化 H_2O_2 反应过程中有 $\cdot\text{OOH}$ 产生. 基于此, 我们提出了两种可能的 H_2O_2 在IrNPs表面分解的反应机制, 如路径1和路径2 (slab代表粒子吸附于铱晶面上, g代表粒子未吸附于铱晶面上)^[34].

路径1:



路径2:



为了验证上述猜想, 研究人员进行了理论计算. 如图4a所示, 对于路径1, 催化反应的决速步为反应式8, 即被吸附的氧原子与另一个氧原子相互作用生成氧气. 该反应在Ir(111)晶面的反应能垒为 $42.88 \text{ kJ mol}^{-1}$, 要比其它晶面的低得多. 同时, 计算发现, 遵循路径2的 H_2O_2 分解反应在Ir(111)晶面上同样在热力学中是可行的(图4c, d). 因为在路径2中, H_2O_2 歧化反应在Ir(111)晶面上的能垒比Ir(311)晶面低($48.66 \text{ vs. } 99.86 \text{ kJ mol}^{-1}$), 同时 $\cdot\text{OOH}$ 间的相互反应在Ir(111)晶面上的能垒比Ir(200)晶面上的低得多($38.18 \text{ vs. } 182.48 \text{ kJ mol}^{-1}$). 理论计算表明Ir(111)晶面应是Ir NPs上发生 H_2O_2 分解反应的活性中心, 该计算结果与实验数据相一致. 通过比较 H_2O_2 催化分解反应路径1和路径2在Ir(111)上的能量分布图, 可以发现这两个反应路径决速步的吉布斯自由能差别很小, 因此这两种 H_2O_2 分解反应路径在Ir(111)晶面上均可能发生.

此外, 理论计算表明, 吸附在铱晶面的 $\cdot\text{OH}$ 并不稳定, 极易转化为 $\cdot\text{OOH}$. 而吸附在Ir(220)晶面的 H_2O_2 相比与在Ir(111)晶面上的 H_2O_2 更易被转化为自由基($\Delta G = -357.4 \text{ kJ mol}^{-1}$), 且生成的自由基不易进一步反应生成水和氧气($\Delta G = 187.2 \text{ kJ mol}^{-1}$)(图4). 这也与实验观察到的具有Ir(220)晶面的Ir NPs (Cit-Ir NPs和CD-Ir NPs)的类过氧化物酶催化活性要高于TA-Ir NPs和PVP-Ir NPs相吻合. 因此, Ir NPs的催化性能应来自于其暴露的晶面, 通过在晶面上的铱原子与吸附底物之间的电子转移促进类酶催化反应的发生. 而在 IrO_x NPs类过氧化物酶催化反应, 人们普遍检测到了 $\cdot\text{OH}$ 的存在^[36,47]. 考虑到 IrO_x NPs表面存在高价态的铱离子, 其催化反应可能遵循类芬顿反应机制(反应式13~16): 纳米酶表面的三价铱离子和四价铱离子间发生电子转移, 吸附在上面的 H_2O_2 活化产生 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OH}$ 则

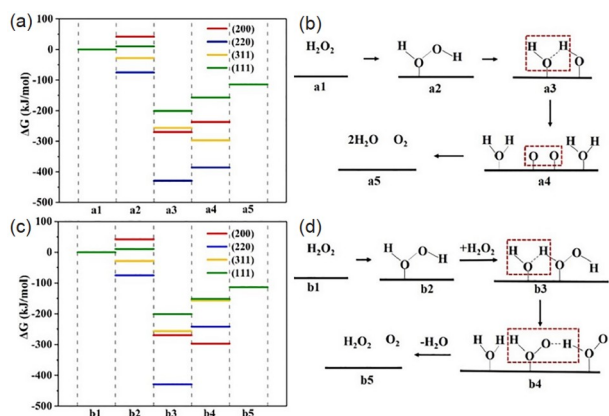
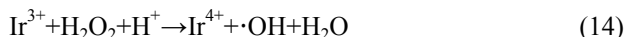
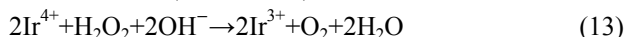


图4 H_2O_2 在不同Ir晶面上催化分解的能量分布图: (a) 路径1、(c) 路径2; H_2O_2 在Ir晶面上催化分解示意图: (b) 路径1、(d) 路径2^[34] (网络版彩图)

Figure 4 Energy profiles for H_2O_2 decomposition on different Ir crystal surfaces (a) and schematic representations of the species (b) in path-1. Energy profiles for H_2O_2 decomposition on different Ir crystal surfaces (c) and schematic representations of the species (d) in path-2^[34] (color online).

会诱导有机物(如罗丹明B)的降解.



3.3 类漆酶

天然漆酶是一种含铜氧化酶,它能够高效催化氧化降解许多酚类和非酚类物质,已被用于处理污水、造纸和纸浆工业等领域^[48,49].但是,天然漆酶的环境敏感性很高,其在实际应用中时常会受到限制,无法有效去除难降解化合物.纳米酶的出现为寻找天然漆酶的替代品提供了一个新的研究方向.有研究报道,一种具有类漆酶活性的Au/Cu多级组织纳米颗粒,在相同质量浓度下对对苯二酚氧化反应的催化速率是天然漆酶的6.37倍^[50].基于二苯甲酮-丙氨酸(BpA)的超分子组装合成的BpA-Cu纳米纤维同样表现出良好的类漆酶活性^[51].在2,4-二氯苯酚的催化降解反应中,相比工业漆酶(Novozym 51003),其对底物亲和力高出4倍,催化效率也超出24%.相比于其它类氧化还原酶,关于具有漆酶活性的纳米酶少有报道,而当前还未有有关铱纳米材料漆酶活性的研究^[52,53].

最近,我们在研究中发现,酒石酸包被的铱纳米颗粒(Tar-IrNPs)具有类漆酶活性^[54].仅需相当于2.5%的

天然漆酶用量, Tar-IrNPs就表现出相同的催化活性.机理研究表明,有效的电子转移是Tar-IrNPs具有优异类漆酶活性的原因.基于Tar-IrNPs的类漆酶活性,我们实现了对对苯二胺(PPD)和邻苯二胺(OPD)的高灵敏度测定和降解.值得注意的是,该方法与之前报道的比色法不同.在传统的TMB显色反应中,PPD和OPD还原纳米酶催化作用下被氧化的TMB,使溶液褪色,从而实现PPD和OPD的检测^[55].但由于反应环境中其它的还原性物质同样能还原oxTMB,这种检测法存在选择性差的缺点.而Tar-IrNPs可直接催化OPD和PPD氧化TMB形成颜色产物,因此可以提高检测的准确性.此外,经过较长的反应时间,OPD和PPD的聚合氧化产物会形成沉淀,最终被降解去除(图5).

4 铱纳米酶的应用

随着人们对铱纳米酶认识的不断深化,铱纳米酶已成功应用于传感、癌症治疗、污染控制、抗氧化作用等多个领域.铱纳米酶普遍具有多种类酶催化活性且稳定性高,因此可以适用于多样化的、更为复杂的反应环境.

4.1 分子检测

表现出类氧化物酶和类过氧化物酶活性的铱纳米颗粒在生物传感和免疫分析方面具有潜在的应用价值,如 H_2O_2 、葡萄糖、抗氧化剂的检测.例如,王晴晴课题组^[56]利用简单的化学还原法合成具有类过氧化物酶和过氧化氢酶催化活性的IrNPs,并成功构建比色生物传感器,可用于检测谷胱甘肽和葡萄糖.魏辉课题组^[57]基于具有类过氧化物酶催化活性的Pt、Ru和Ir纳米酶构建了交叉反应传感器阵列.因为传感器阵列的组件与分析物之间的非特异性相互作用存在差异,该纳米酶传感器阵列成功地鉴别出了6种生物疏醇、9种蛋白质和5种癌细胞(图6).此外,该纳米酶传感器阵列可应用于血清中的生物疏醇和人尿中的蛋白质检测,显示出其实际应用价值.

4.2 癌症治疗

由于具有优异的生物相容性和抗氧化活性,人们逐步将金属纳米酶的应用范畴扩展到了生物医疗领域^[58-60].据报道,DNA酶前体和化疗剂阿霉素功能化

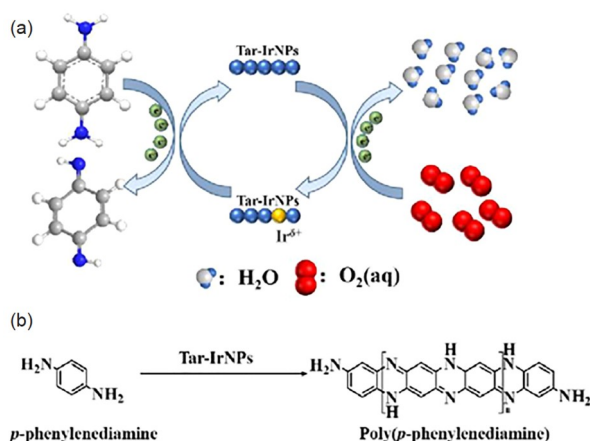


图5 Tar-IrNPs催化PPD氧化反应(a)和催化PPD聚合反应(b)的示意图^[54] (网络版彩图)

Figure 5 Schematic representations of the PPD oxidation reaction (a) and polymerization reaction (b) catalyzed by Tar-IrNPs ^[54] (color online).

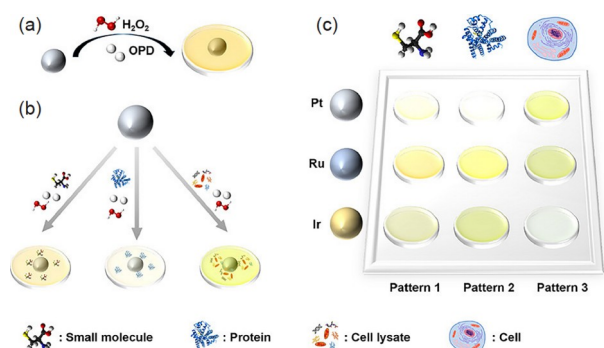


图6 纳米酶阵列检测通用分析示意图。(a) 类过氧化物纳米酶催化对邻苯二胺(OPD)氧化反应; (b) 在小分子、蛋白质和细胞存在条件下, 纳米酶催化OPD氧化; (c) 基于Pt、Ru和Ir纳米酶的交叉反应传感器阵列对小分子、蛋白质和细胞的模式识别^[57] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic representation of universal analytes for nanozyme array detection. (a) Catalytic oxidation of *o*-phenylenediamine (OPD) in the presence of peroxidase-like nanozymes. (b) Catalytic oxidation of OPD in the presence of nanozymes with small molecules, proteins, and cells. (c) Pattern-based recognition of small molecules, proteins, and cells by Pt, Ru, and Ir nanozyme-based cross-reactive sensor arrays ^[57] (color online).

的 IrO_x NPs可作为纳米探针用于体内微小核糖核酸分子(microRNA)的荧光成像和肿瘤的协同化学/光热治疗^[61]。其中DNA酶前体可特异性识别癌细胞中的microRNA, 并通过裂解反应产生荧光。基于阿霉素的光热控释和化疗作用, 以及 IrO_x NPs的光热效应, 纳米探针在近红外光照射下对癌细胞的治疗表现出优异的协同效应, 特别是体内治疗研究证明其对肿瘤生长有很

大的抑制作用。这项作为癌细胞成像和肿瘤协同治疗提供了一种有前途的治疗性纳米探针。

另外, 通过将聚乙二醇(PEG)改性后的超小型铱钌合金纳米颗粒(IrRu NPs)负载在葡萄糖氧化酶(GOx)上, 可以得到纳米酶IrRu-GOx@PEG NPs。所得IrRu-GOx@PEG NPs可进行级联催化反应杀死癌细胞^[62]。在级联反应的第一阶段, 纳米酶中的GOx会消耗肿瘤组织内的葡萄糖并产生 H_2O_2 , 切断肿瘤细胞的营养来源, 从而抑制肿瘤生长; 在第二阶段, IrRu-GOx@PEG NPs中的IrRu NPs催化内源 H_2O_2 生成单线态氧($^1\text{O}_2$)和 O_2 。 O_2 的产生可以有效抑制缺氧引起的肿瘤转移问题, $^1\text{O}_2$ 可直接诱导癌细胞凋亡(图7)。体外研究表明, IrRu-GOx@PEG NPs具有稳定的催化活性, 可有效诱导4T1癌细胞凋亡。体内实验结果进一步证实IrRu-GOx@PEG NPs实现的饥饿疗法和氧化疗法可有效治疗乳腺癌。这一报道提供了新的癌症治疗策略。

4.3 抗氧化作用

活性氧(如 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$)是细胞代谢过程的副产物, 在细胞内参与多种生命信号的传递过程^[63,64]。然而, 活性氧同时有可能会氧化损伤细胞内蛋白质、DNA等生物分子。活性氧过量容易引发炎症, 最终导致疾病(如关节炎、肾脏疾病、动脉硬化、癌症和阿兹海默症)^[65,66]。因此, 调控活性氧水平对保障人体健康具有重要意义。

在正常的生理过程中, 细胞内的氧化还原平衡可由多种抗氧化酶(过氧化氢酶、谷胱甘肽过氧化物酶、超氧化物歧化酶)维持, 这些酶通过严格调节的级联反应来消除过量的活性氧^[67,68]。但在病理条件下细胞内氧化还原稳态被打破, 本应发挥作用的抗氧化酶催化活性被抑制。例如, 急性肾损伤(AKI)是一种死亡率高的肾脏疾病, 主要与人体过量的内源性活性氧/氮有关^[69]。然而, 目前并没有普遍的AKI临床治疗方案, 因此人们迫切需要开发具有高肾脏富集性的抗氧化剂预防AKI。黄鹏课题组^[70]报道了一种粒径超小的PVP包被IrNPs(Ir NPs-PVP, 1.5 nm)作为多酶模拟物用于清除多种活性氧/氮和细胞保护(图8)。计算机断层扫描和电感耦合等离子体质谱显示, 向实验小鼠静脉注射Ir NPs-PVP后, 肾脏会优先摄取纳米酶, 从而横纹肌溶解和顺铂诱导的AKI临床症状得到缓解。令人印象深刻的是, 超微Ir NPs-PVP在人体内表现出相对较低

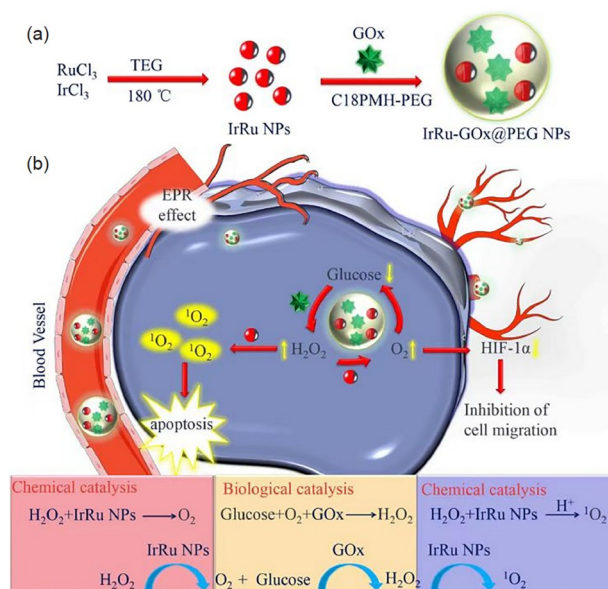


图7 IrRu-GOx@PEG NPs 级联催化反应示意图. (a) IrRu-GOx@PEG NPs 的合成方案; (b) 类循环纳米体系IrRu-GOx@PEG NPs抑制癌细胞, 在低氧肿瘤微环境中高效催化葡萄糖消耗、 O_2 类循环和增强氧化的饥饿治疗^[62] (网络版彩图)

Figure 7 The schematic illustration of cascade-catalytic reaction of IrRu-GOx@PEG NPs. (a) Synthesis scheme of the nano-system IrRu-GOx@PEG NPs and (b) Schematic illustration of the cycle-like nano-system of IrRu-GOx@PEG NPs including catalyzing efficient glucose depletion, O_2 cycle-like support and starvation therapy for enhanced oxidation therapy in a hypoxic tumor micro-environment^[62] (color online).

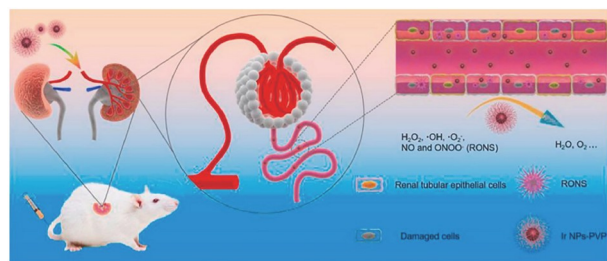


图8 IrNPs-PVP治疗小鼠AKI^[70] (网络版彩图)

Figure 8 Schematic representation of IrNPs-PVP for the treatment of AKI^[70] (color online).

的副作用, 可通过尿液可快速离开肾脏. 该研究证实开发具有类氧化还原酶催化活性的IrNPs作为治疗活性氧介导的炎症是一条有效的途径.

4.4 污染物降解

水环境中持久性污染物的增加已然是一个不可避

免的全球性问题. 这些废水普遍具有污染物浓度高、毒性大和种类多的特点, 当前主要的处理方法(如氧化法、吸附法、生物降解法和光催化降解法)往往有耗时长、成本高的缺点^[71,72]. 研究证实, 在辣根过氧化物酶(Horseradish peroxidase, HRP)催化作用下, H_2O_2 会活化产生具有强氧化性的 $\cdot OH$, 能降解多种有机污染物(如芳胺化合物)^[73]. 虽然HRP催化活性高, 但价格高昂且对反应环境要求严格, 这些因素极大限制了酶在环境修复中的大规模应用. 相比较而言, 铱纳米酶表现出光热性质、高类过氧化物酶催化活性和强稳定性, 是一种潜在的天然酶替代催化剂^[74-76].

Muthuraj课题组^[77]通过水热法得到一种Ir/ WO_3 纳米复合材料. 掺杂在复合材料表面的Ir NPs可以有效阻止电子-空穴对复合, 因此该材料表现出强光催化活性. 实验发现, 在可见光的作用下, Ir/ WO_3 纳米复合材料可催化 O_2 与 H_2O 反应产生 $\cdot OH$, 降解龙胆紫和亚甲基蓝. 三苯基甲烷染料(龙胆紫)被广泛用于纺织染色、造纸印刷等领域^[78]. Littlefield课题组^[79]报道了龙胆紫对小鼠的多个器官部位具有致癌性. 亚甲基蓝染料是一种的阳离子染料, 通常作为合成染料用于服装和纺织工业的织物染色, 也用于纸张和皮革染色, 具有高稳定性、毒性和致癌性^[80]. 据报道, 因此可以认为Ir/ WO_3 纳米复合材料是一种具有潜力的有机污染废水处理材料. 另外, 通过将Ir/ IrO_2 NPs固定在 $Fe_3O_4-SiO_2$ 核壳纳米材料上, 所得复合材料Ir/ $IrO_2@Fe_3O_4/SiO_2$ 可在室温条件下催化 $NaBH_4$ 还原4-硝基苯酚、4-硝基苯胺和2-硝基苯胺等有机污染物^[81]. Ir/ IrO_2 界面被认为是复合材料具有高催化活性的原因. 该催化剂有较高的稳定性和高效的回收性.

5 总结与展望

纳米技术和生物学的发展创造了一系列新的人工酶. 纳米酶作为一种很有前途的天然酶模拟物, 在临床医学、生物制药、环境监测等诸多领域都表现出了卓越的性能. 在这篇综述中, 我们介绍了铱纳米酶在分析检测、抗氧化、癌症治疗等方面的研究进展, 并详细阐述了铱纳米酶的内在活性和催化机理. 对于铱纳米酶, 有关其催化应用和催化机制的研究还比较少, 还有很多工作值得我们研究.

(1) 包被剂对铱纳米酶催化选择性的影响. 在研究

中我们发现BSA-Ir NPs和CD-Ir NPs均对一类特定的物质表现出催化选择性, 实验证实该选择性与纳米颗粒的包被剂有关. 因此, 通过修饰不同的包被剂, 可以开发一系列具有催化选择性的铱纳米酶.

(2) 实验发现Ir(111)和Ir(220)晶面对Ir NPs催化性质具有决定性影响. 因此可以进一步探究铱纳米颗粒的制备过程, 通过选择不同的制备方法, 尝试合成具

有其它高指数晶面的Ir NPs, 探究它们是否具有新的催化性质.

(3) 铱纳米酶普遍表现出类过氧化氢酶和类过氧化物酶催化性质. 通过调研可以发现很多具有这两种催化性质的纳米酶被应用于细胞内分子检测和癌症治疗等医学领域. 探究铱纳米酶在医疗方面的应用是一个具有吸引力的课题.

参考文献

- 1 Rendic S, Carlo FJD. *Drug Metab Rev*, 1997, 29: 413–580
- 2 Jiang JX, Török NJ. *Adv Hepatol*, 2014, 2014: 742931
- 3 Posorske LH. *J Am Oil Chem Soc*, 1984, 61: 1758–1760
- 4 Gurung N, Ray S, Bose S, Rai V. *Biomed Res Int*, 2013, 2013: 1–18
- 5 Gao L, Zhuang J, Nie L, Zhang J, Zhang Y, Gu N, Wang T, Feng J, Yang D, Perrett S, Yan X. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 577–583
- 6 Liang M, Yan X. *Acc Chem Res*, 2019, 52: 2190–2200
- 7 Fan KL, Gao LZ, Wei H, Jiang B, Wang DJ, Zhang RF, He JY, Meng XQ, Wang ZR, Fan HZ, Wen T, Duan DM, Chen L, Jiang W, Lu Y, Jiang B, Wei YH, Li W, Yuan Y, Dong HJ, Zhang L, Hong CY, Zhang ZX, Cheng MM, Geng X, Hou TY, Hou YX, Li JR, Tang GH, Zhao Y, Zhao HQ, Zhang S, Xie JY, Zhou ZJ, Ren JS, Huang XL, Gao XF, Liang MM, Zhang N, Xu HY, Qu XG, Yan XY. *Progress in Chemistry*, 2023, 35: 1–87 (in Chinese) [范克龙, 高利增, 魏辉, 江冰, 王大吉, 张若飞, 贺久洋, 孟祥芹, 王卓然, 樊慧真, 温涛, 段德民, 陈雷, 姜伟, 芦宇, 蒋冰, 魏咏华, 李唯, 袁野, 董海蛟, 张鹭, 洪超仪, 张紫霞, 程苗苗, 耿欣, 侯桐阳, 侯亚欣, 李建茹, 汤国恒, 赵越, 赵菡卿, 张帅, 谢佳颖, 周子君, 任劲松, 黄兴禄, 高兴发, 梁敏敏, 张宇, 许海燕, 曲晓刚, 阎锡蕴. *化学进展*, 2023, 35: 1–87]
- 8 Wei H, Wang E. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 6060–6093
- 9 Wu J, Wang X, Wang Q, Lou Z, Li S, Zhu Y, Qin L, Wei H. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1004–1076
- 10 Jiang B, Liang M. *Chin J Chem*, 2021, 39: 174–180
- 11 He F, Mi L, Shen Y, Mori T, Liu S, Zhang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 35327–35333
- 12 Song Y, Qu K, Zhao C, Ren J, Qu X. *Adv Mater*, 2010, 22: 2206–2210
- 13 Song W, Zhao B, Wang C, Ozaki Y, Lu X. *J Mater Chem B*, 2019, 7: 850–875
- 14 Niu X, Shi Q, Zhu W, Liu D, Tian H, Fu S, Cheng N, Li S, Smith JN, Du D, Lin Y. *Biosens Bioelectron*, 2019, 142: 111495
- 15 Xu Y, Zhou Z, Deng N, Fu K, Zhu C, Hong Q, Shen Y, Liu S, Zhang Y. *Sci China Chem*, 2023, 66: 1318–1335
- 16 Ji S, Jiang B, Hao H, Chen Y, Dong J, Mao Y, Zhang Z, Gao R, Chen W, Zhang R, Liang Q, Li H, Liu S, Wang Y, Zhang Q, Gu L, Duan D, Liang M, Wang D, Yan X, Li Y. *Nat Catal*, 2021, 4: 407–417
- 17 Zhu Y, Wang Z, Zhao R, Zhou Y, Feng L, Gai S, Yang P. *ACS Nano*, 2022, 16: 3105–3118
- 18 Sharifi M, Faryabi K, Talaei AJ, Shekha MS, Ale-Ebrahim M, Salihi A, Nanakali NMQ, Aziz FM, Rasti B, Hasan A, Falahati M. *J Mol Liquids*, 2020, 297: 112004
- 19 Venkatesan J, Gupta PK, Son SE, Hur W, Seong GH. *J Clust Sci*, 2023, 34: 23–43
- 20 Xi L, Jiang C, Wang F, Zhang X, Huo D, Sun M, Dramou P, He H. *Crit Rev Anal Chem*, 2023, 53: 1–19
- 21 甄开吉, 王国甲, 李荣生, 毕颖丽, 阙秋斌. *催化作用基础(第三版)*. 北京: 科学出版社, 2005, 155–160
- 22 Jin G, Liu J, Wang C, Gu W, Ran G, Liu B, Song Q. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 267: 118725
- 23 Quinson J. *Adv Colloid Interface Sci*, 2022, 303: 102643
- 24 Goel A, Sharma S. *Chemistry of Phytopotentials: Health, Energy and Environmental Perspectives*, Springer, 2012, 357–361
- 25 Zhen W, Liu Y, Lin L, Bai J, Jia X, Tian H, Jiang X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 10309–10313
- 26 Comotti M, Della Pina C, Matarrese R, Rossi M. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 5812–5815
- 27 Yang W, Yang X, Zhu L, Chu H, Li X, Xu W. *Coord Chem Rev*, 2021, 448: 214170
- 28 Cui M, Zhou J, Zhao Y, Song Q. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 243: 203–210

- 29 Su H, Liu DD, Zhao M, Hu WL, Xue SS, Cao Q, Le XY, Ji LN, Mao ZW. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 8233–8242
- 30 Xi Z, Gao W, Xia X. *ChemBioChem*, 2020, 21: 2440–2444
- 31 Kundu S, Liang H. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 354: 597–606
- 32 Sun Z, Yao J, Wang J, Huang R, Liu X, Li F, Jiang X, Chen W. *Inorg Chem*, 2022, 61: 1169–1177
- 33 Li J, Liu W, Wu X, Gao X. *Biomaterials*, 2015, 48: 37–44
- 34 Jin G, Sun G, Fu C, Wang C, Ran G, Song Q. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 1017–1024
- 35 Wang Y, Biby A, Xi Z, Liu B, Rao Q, Xia X. *ACS Appl Nano Mater*, 2019, 2: 4605–4612
- 36 Jin G, Wang C, Ran G, Hao S, Song Q. *J Mater Chem B*, 2021, 9: 8464–8471
- 37 金广夏. 钕纳米颗粒模拟酶性质的表面调控及应用. 博士学位论文. 无锡: 江南大学化学工程与材料学院, 2022
- 38 Cheng H, Lin S, Muhammad F, Lin YW, Wei H. *ACS Sens*, 2016, 1: 1336–1343
- 39 Chen Z, Yin JJ, Zhou YT, Zhang Y, Song L, Song M, Hu S, Gu N. *ACS Nano*, 2012, 6: 4001–4012
- 40 Lin Y, Ren J, Qu X. *Adv Mater*, 2014, 26: 4200–4217
- 41 Wang C, Shi Y, Dan YY, Nie XG, Li J, Xia XH. *Chem Eur J*, 2017, 23: 6717–6723
- 42 Dawes R, Jiang B, Guo H. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 50–53
- 43 Maji SK, Yu S, Chung K, Ramasamy MS, Lim JW, Wang J, Lee H, Kim DH. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 42068–42076
- 44 Castañeda C, Alvarado I, Martínez JJ, Brijaldo MH, Passos FB, Rojas H. *J Chem Technol Biotechnol*, 2019, 94: 2630–2639
- 45 Cui M, Zhao Y, Wang C, Song Q. *Microchim Acta*, 2017, 184: 3113–3119
- 46 Behler J, Delley B, Lorenz S, Reuter K, Scheffler M. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 036104
- 47 Zhen W, Liu Y, Wang W, Zhang M, Hu W, Jia X, Wang C, Jiang X. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 9491–9497
- 48 Bilal M, Iqbal HMN, Barceló D. *Sci Total Environ*, 2019, 695: 133896
- 49 Arregui L, Ayala M, Gómez-Gil X, Gutiérrez-Soto G, Hernández-Luna CE, de los Santos MH, Levin L, Rojo-Domínguez A, Romero-Martínez D, Saprarrat MCN, Trujillo-Roldán MA, Valdez-Cruz NA. *Microb Cell Fact*, 2019, 18: 200
- 50 Li Q, Zhang J, Wang Y, Min J, Shen Y, Liu W, Liu X, Su R, Qi W. *Sci China Mater*, 2023, 66: 1471–1483
- 51 Liu Y, Liu L, Qu Z, Yu L, Sun Y. *J Hazard Mater*, 2023, 443: 130198
- 52 Guan J, Wang M, Ma R, Liu Q, Sun X, Xiong Y, Chen X. *Sens Actuat B-Chem*, 2023, 375: 132972
- 53 Liu J, Zhang J, Zhang L, Wang Y, Wei H, Shen Y, Min J, Rong X, Qi W, Su R, He Z. *Sci China Chem*, 2023, 66: 228–241
- 54 Hao S, Fu C, Zhou L, Guo Z, Song Q. *J Mater Chem B*, 2023, 11: 2770–2777
- 55 Feng M, Zhang Q, Chen X, Deng D, Xie X, Yang X. *Biosens Bioelectron*, 2022, 210: 114294
- 56 Wang Q, Hong G, Liu Y, Hao J, Liu S. *RSC Adv*, 2020, 10: 25209–25213
- 57 Wang X, Qin L, Zhou M, Lou Z, Wei H. *Anal Chem*, 2018, 90: 11696–11702
- 58 Sun S, Wu D, Zhang J, Fan M, Zeng L. *Sci Sin-Chim*, 2021, 51: 1259–1268
- 59 Kiranda HK, Mahmud R, Abubakar D, Zakaria ZA. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13: 1
- 60 Yim G, Kang S, Kim YJ, Kim YK, Min DH, Jang H. *ACS Nano*, 2019, 13: 3434–3447
- 61 Zhang H, Zhang LX, Zhong H, Niu S, Ding C, Lv S. *Chem Eng J*, 2022, 430: 132675
- 62 Wei C, Liu Y, Zhu X, Chen X, Zhou Y, Yuan G, Gong Y, Liu J. *Biomaterials*, 2020, 238: 119848
- 63 Hensley K, Robinson KA, Gabbita SP, Salsman S, Floyd RA. *Free Radical Biol Med*, 2000, 28: 1456–1462
- 64 Rhee SG. *Exp Mol Med*, 1999, 31: 53–59
- 65 Cai H, Harrison DG. *Circ Res*, 2000, 87: 840–844
- 66 Dimmeler S, Zeiher AM. *Regulatory Peptides*, 2000, 90: 19–25
- 67 Aebi H. *Catalase in vitro. Secondary*, 1984, 105: 121–126
- 68 Wendel A. *Glutathione peroxidase. Secondary*, 1981, 77: 325–333
- 69 Cand F, Verdeti J. *Free Radical Biol Med*, 1989, 7: 59–63
- 70 Zhang DY, Younis MR, Liu H, Lei S, Wan Y, Qu J, Lin J, Huang P. *Biomaterials*, 2021, 271: 120706
- 71 Martinez JL. *Environ Pollution*, 2009, 157: 2893–2902
- 72 Hamoda MF, Al-Awadi SM. *Water Sci Tech*, 1995, 32: 1–11
- 73 Casero I, Sicilia D, Rubio S, Pérez-Bendito D. *Water Res*, 1997, 31: 1985–1995

- 74 Hosseini AM, Tungler A, Bakos V. *Reac Kinet Mech Cat*, 2011, 103: 251–260
- 75 Szabados E, Srankó DF, Somodi F, Maróti B, Kemény S, Tungler A. *J Industrial Eng Chem*, 2016, 34: 405–414
- 76 Dhanalakshmi M, Saravanakumar K, Prabavathi SL, Muthuraj V. *InOrg Chem Commun*, 2020, 111: 107601
- 77 Dhanalakshmi M, Prabavathi SL, Saravanakumar K, Jones BF, Muthuraj V. *Chem Phys Lett*, 2020, 745: 137285
- 78 Wald ER. *Am J Dis Child*, 1977, 131: 178–180
- 79 Littlefield N. *Fundamental Appl Toxicol*, 1985, 5: 902–912
- 80 Oladoye PO, Ajiboye TO, Omotola EO, Oyewola OJ. *Results Eng*, 2022, 16: 100678
- 81 Thekkathu R, Ashok D, K Ramkollath P, Neelakandapillai S, Kurishunkal LP, Yadav MSP, Kalarikkal N. *Chem Phys Lett*, 2020, 742: 137147

Recent advances in the mechanistic understanding and applications of iridium nanozymes

Guangxia Jin^{1,2}, Lin Zhou¹, Zhanghong Guo¹, Chan Wang¹, Qijun Song^{1*}

¹ School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China

² School of Biological and Chemical Engineering, NingboTech University, Ningbo 315100, China

*Corresponding author (email: qsong@jiangnan.edu.cn)

Abstract: The superior catalytic performance of the noble metal-based nanomaterials has attracted a wide research interest in various fields. Among these nanomaterials, the iridium nanoparticles have shown a number of advantages including their facile preparations, small particle sizes and excellent catalytic performance. Furthermore, some more recent studies have also revealed the enzyme-mimic properties of iridium nanoparticles. However, the studies on the nanozyme properties and applications of iridium nanomaterials are still in their early stages. So far, only a limited number of relevant studies have been published and the mechanism of their enzymatic actions is poorly understood. This mini-review intends to summarize the recently published literature reports and our own studies on the explorations of iridium nanoparticles. The potential challenges and future perspectives are also tentatively discussed. It is hoped that the summary and discussions presented in this paper could help deepen the mechanistic understanding of the tempting property of iridium nanoparticles and encourage more energetic studies in this emerging research area.

Keywords: nanoparticles, iridium, nanozymes, catalysis, crystal planes

doi: [10.1360/SSC-2023-0083](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0083)