

# 氮氟共掺杂多孔石墨烯构建无酶葡萄糖传感器

位 晴

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2023年2月24日; 录用日期: 2023年3月15日; 发布日期: 2023年3月22日

## 摘 要

本文在氮气气氛中, 通过高温煅烧法制备了具有多孔结构的N掺杂石墨烯(N-PrGO)和N,F共掺杂石墨烯(N,F-PrGO), 通过X射线衍射光电子能谱(XPS)、拉曼光谱测试(Raman)等对材料的结构组成进行表征, 使用CHI 760E电化学工作站进行性能测试。实验结果表明, 与N-PrGO相比, F,N-PrGO纳米复合材料显示出优异的传感性能, 并且具有宽的线性范围。

## 关键词

多孔石墨烯, 无酶葡萄糖传感器, 电化学

# Construction of Enzyme-Free Glucose Sensor by Nitrogen-Fluorine Co-Doped Porous Graphene

Qing Wei

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Feb. 24<sup>th</sup>, 2023; accepted: Mar. 15<sup>th</sup>, 2023; published: Mar. 22<sup>nd</sup>, 2023

## Abstract

In this paper, N-doped graphene (N-PrGO) and N,F-co-doped graphene (N,F-PrGO) with porous structure were prepared by high-temperature calcination method in a nitrogen atmosphere, and their structural compositions were characterized by X-ray diffraction photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy (Raman). The CHI 760E electrochemical workstation was used for performance testing. The experimental results show that compared with N-PrGO, F,N-PrGO nanocomposites show excellent sensing performance and wide linear range.

## Keywords

### Porous Grapheme, Enzyme-Free Glucose Sensor, Electrochemistry

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

糖尿病是由于人体血糖水平持续高于正常水平而引发的一种慢性疾病，可引起多种并发症，例如中风、肾衰竭、心脏病发作等[1] [2]。因此，研发能够准确、快速检测葡萄糖浓度的仪器对于判断和预测糖尿病具有重要意义[3]。电化学传感器因其成本低、效率高、响应快、使用方便等优点而受到越来越多的关注[4]。最早的电化学葡萄糖传感器是利用酶的高效性和专一性达到检测目的，但是酶对温度、pH 值等环境条件要求苛刻，稳定性差，且易失活。因此，人们致力于研究具有电催化活性的无酶葡萄糖传感器[5]。

目前，贵金属[6] [7]和多种过渡金属及其氧化物[8] [9]被广泛用于无酶葡萄糖传感器的构建。但是这些材料的导电性能比较差，严重影响传感器的灵敏性，有研究表明，将金属氧化物与导电性能优异的石墨烯进行复合能够提高材料的电化学性能[10] [11]。因此，石墨烯作为葡萄糖传感器的电极材料被广泛研究。但是，石墨烯片层之间存在的范德华力以及强烈的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用导致其容易团聚，而且纯的石墨烯催化氧化葡萄糖的活性十分弱，从而限制了石墨烯的应用。因此，研究者很少使用纯的石墨烯构建无酶葡萄糖传感器。

对石墨烯进行改性能够改善其物理化学性能和界面性能，其中造孔和非金属元素掺杂是最常用的改性手段。多孔石墨烯具有更高的比表面积和孔体积，有利于催化反应过程中电解液的渗透、缩短离子的传输距离、促进催化反应的进行[12]，而杂原子掺杂[13] [14]能够增加活性位点、提高催化氧化能力。

本文利用高温煅烧法通过氢氧化钾对石墨烯进行造孔，之后将氟化铵作为氮源和氟源对多孔石墨烯进行掺杂(N,F-PrGO)，并利用该材料构建无酶葡萄糖传感器，通过循环伏安法(CV)和时间电流曲线(it)测定其电化学性能。实验结果表明，由于氮元素和氟元素的协同效应，N,F-PrGO 的电化学性能远优于 N-PrGO。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验试剂与仪器

实验试剂：石墨、浓硫酸(98%)、盐酸(36%)、磷酸(98%)、高锰酸钾、过氧化氢(30%)、氢氧化钾、氢氧化钠、高纯氮、氟化铵、碳酸氢铵、葡萄糖、尿酸、N,N-二甲基甲酰胺、盐酸多巴胺、抗坏血酸、氯化钠、氯化钾，所用试剂均为分析纯，使用之前未经处理。

实验仪器：电化学工作站(CHI 760E)、冷冻干燥机、超声波清洗机、真空干燥箱、X 光电子能谱仪(XPS)、拉曼测试仪(Raman)。

### 2.2. 实验方法

采用改进的 Hummer 法制备氧化石墨烯(GO)。称量 1.5 g 的石墨置于 400 mL 的烧杯中，量取 180 mL  $H_2SO_4$  和 20 mL  $H_3PO_4$  并倒入烧杯中，在冰水浴中边搅拌边缓慢加入 1.5 g  $KMnO_4$ ，继续搅拌 1 h。在恒

温水浴锅中 50℃ 搅拌 12 h, 将所得溶液冷却至室温, 并转移到装有一定量冰块的烧杯中继续搅拌。在搅拌的过程中, 用胶头滴管滴加  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 直到溶液变成淡黄色。先用体积比为 1:10 的  $\text{HCl}$  洗涤离心, 再用蒸馏水洗涤离心至 pH 值为中性, 真空冷冻干燥 3 天, 保存备用。

将所制备的 GO 和氢氧化钾(造孔剂)的混合物(1:2)加入到一定量的蒸馏水中, 磁搅拌 1 h, 80℃ 干燥, 置于马弗炉中氮气氛围下煅烧(800℃ 保温 3 h, 升温速率为 5℃/min), 所得产物分别用 2 M 盐酸和蒸馏水洗至中性, 60℃ 干燥, 即得到多孔石墨烯(PrGO)。以氟化铵( $\text{NH}_4\text{F}$ )作为氮源、氟源, 将 PrGO 和  $\text{NH}_4\text{F}$  的混合物置于马弗炉中氮气氛围下煅烧, 用去离子水洗涤得到的产物并干燥, 将其命名为 F,N-PrGO。以碳酸氢铵( $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ )代替  $\text{NH}_4\text{F}$ , 按照相同的程序制备的样品命名为 N-PrGO。

取 2 mg N-PrGO 粉末溶于 1 mL N,N-二甲基甲酰胺分散剂中, 超声 30 min, 备用。将裸玻碳电极(GCE, 直径为 3 mm)分别用 0.1  $\mu\text{m}$ 、0.3  $\mu\text{m}$  和 0.05  $\mu\text{m}$  的抛光铝粉进行抛光处理, 清洗, 用微量注射器移取 6  $\mu\text{L}$  所制备的分散液滴涂到电极上, 干燥。F,N-PrGO 修饰电极按照相同的方法制备。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 材料的结构表征

采用 X 射线衍射光电电子能谱对合成的纳米材料进行表征确定元素种类和成键类型, 通过图 1(a)可以看出 N 和 F 元素成功掺杂。对纳米材料中的 F 元素进行精细分析, 如图 1(b)所示, 氟元素分别以碳氟共价键和碳氟半离子键的形式存在, 这进一步证明了氟元素的成功掺杂性。

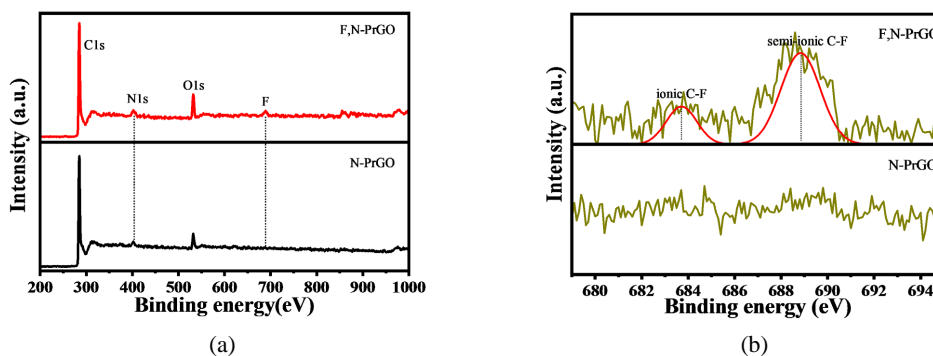
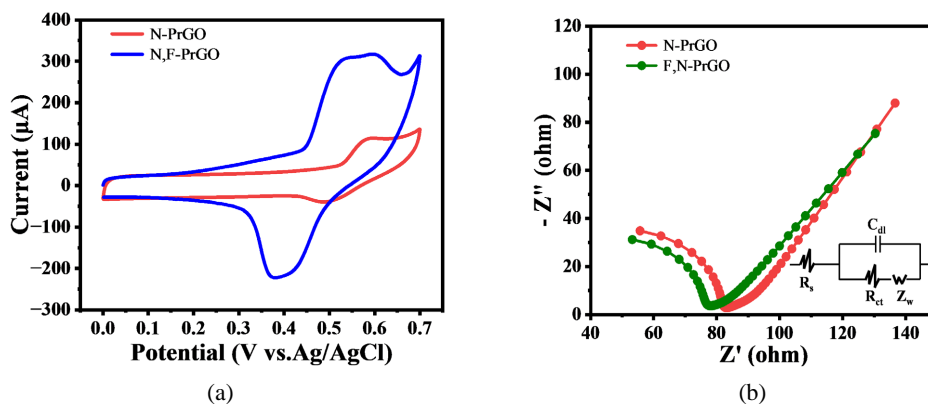


Figure 1. X-ray diffraction photoelectron spectroscopy of the sample: (a) Test spectrum; (b) Peak F  
图 1. 样品的 X 射线衍射光电电子能谱: (a) 测试光谱; (b) F 峰

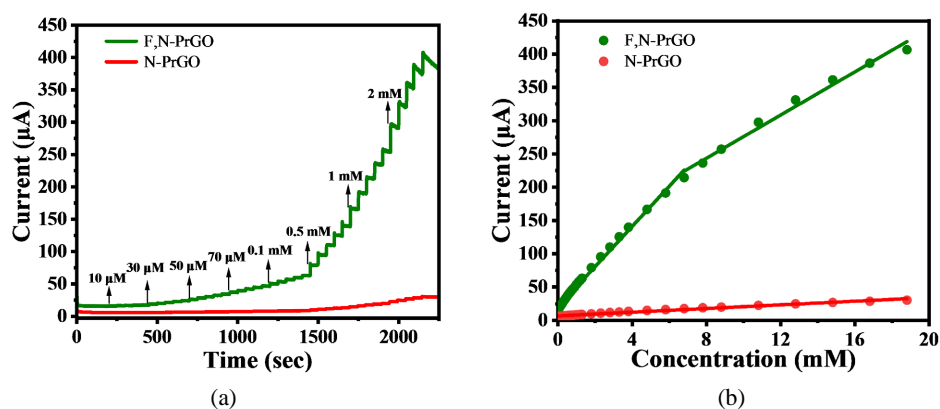
#### 3.2. 电化学性能测试

图 2(a)和图 2(b)分别 N-PrGO 和 F,N-PrGO 在 0.2 M NaOH 溶液中的循环伏安图和交流阻抗图。从图 2(a)中可以看出, F,N-PrGO 的峰电流远远高于 N-PrGO, 说明氟和氮的协同作用提高了材料的催化活性。从图 2(b)中可以看出 F,N-PrGO 的阻抗值低于 N-PrGO, 说明 F,N-PrGO 修饰电极有助于电子的传输, 这也是其性能优异的原因之一。

在工作电位为 0.55 V 的实验条件下, 修饰电极在 0.2 M NaOH 电解液中连续添加不同浓度的葡萄糖溶液的  $i-t$  曲线如图 3(a)所示。随着葡萄糖溶液浓度的增加, 电流值逐渐增加, 这主要是因为: 随着葡萄糖浓度的不断加入, 越来越多的葡萄糖扩散并吸附到电极表面被氧化, 产生氧化电流。而且由于电极对葡萄糖氧化过程中产生的中间产物具有很好的抗毒化能力, 所以葡萄糖浓度与电流值呈现线性关系, 如图 3(b)所示。由拟合曲线计算得知修饰电极的检测限为 0.79  $\mu\text{M}$ , 线性范围为 0.01~18.8 mM。

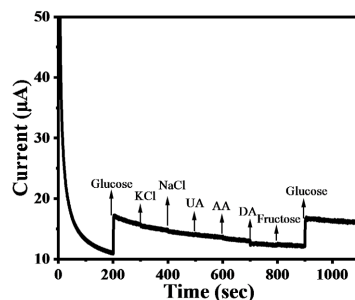


**Figure 2.** (a) CV curve in 0.2 M NaOH + 2 mM glucose solution; (b) AC impedance diagram  
**图 2.** (a) 0.2 M NaOH + 2 mM 葡萄糖溶液中的 CV 曲线; (b) 交流阻抗图



**Figure 3.** (a) i-t curve of different concentrations of glucose in 0.2 M NaOH solution; (b) Fitting curve of current value and glucose concentration  
**图 3.** (a) 0.2 M NaOH 溶液中不同浓度葡萄糖的 i-t 曲线; (b) 电流值与葡萄糖浓度的拟合曲线

人体血液中，许多具有氧化还原性的生物分子与葡萄糖同时存在，这些生物分子会产生氧化电流干扰葡萄糖的检测。因此，抗干扰能力是评判修饰电极性能是否优良的一个重要标准。在连续搅拌的 0.2 M NaOH 溶液中依次注入葡萄糖和干扰物质进行检测。从图 4 中可以看出，与葡萄糖的响应电流相比，干扰物质的响应电流几乎可以忽略，可以说明，F,N-PrGO 修饰电极没有催化氧化其他干扰物质的能力，所以当加入其他干扰物质时，没有响应电流的产生。因此，F,N-PrGO 修饰电极对葡萄糖的检测具有很高的选择性。



**Figure 4.** Anti-interference test in 0.2 M NaOH solution  
**图 4.** 0.2 M NaOH 溶液中的抗干扰性测试

## 4. 结论

综上所述,通过高温煅烧法制备多孔石墨烯,氟化铵同时作为氟源和氮源,制备的 F,N-PrGO 对葡萄糖的催化氧化具有优异的性能,检测限为 0.59  $\mu\text{M}$ ,线性范围为 0.01~18.8 mM,这得益于 F,N-PrGO 样品中具有催化活性的 C-F 键和吡啶-N。总之,本研究为氟氮共掺杂多孔石墨烯催化氧化葡萄糖提供了新思路。

## 参考文献

- [1] Alberti, K.G.M.M. and Zimmet, P.Z. (1998) Definition, Diagnosis and Classification of Diabetes Mellitus and Its Complications. Part 1: Diagnosis and Classification of Diabetes Mellitus. Provisional Report of a WHO Consultation. *Diabetic Medicine*, **15**, 539-553. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9136\(199807\)15:7%3C539::AID-DIA668%3E3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9136(199807)15:7%3C539::AID-DIA668%3E3.0.CO;2-S)
- [2] Ping, J., Zhou, Y., Wu, Y., *et al.* (2015) Recent Advances in Aptasensors Based on Graphene and Graphene-Like Nanomaterials. *Biosensors and Bioelectronics*, **64**, 373-385. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.08.090>
- [3] 李佳根, 王杰, 付凤琴, 等. 无酶自组装葡萄糖生物传感器研究[J]. 化学研究与应用, 2021, 33(11): 2228-2233.
- [4] 朱正卫, 王敬元. 金属化合物无酶葡萄糖传感器研究进展[J]. 广州化工, 2021, 49(20): 11-13.
- [5] 李宁, 徐伟航, 张瑞瑞, 等. 氢氧化铜纳米线用于无酶葡萄糖传感器的研究[J]. 湖北科技学院学报(医学版), 2022, 36(5): 380-384.
- [6] Tian, T., Dong, J. and Xu, J. (2016) Direct Electrodeposition of Highly Ordered Gold Nanotube Arrays for Use in Non-Enzymatic Amperometric Sensing of Glucose. *Microchimica Acta*, **183**, 1925-1932. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1835-2>
- [7] 朱旭, 李春兰, 刘琴, 等. 石墨烯/纳米金复合材料的无酶葡萄糖生物传感器制备[J]. 分析化学, 2011, 39(12): 1846-1851.
- [8] Chen, X., He, X., Gao, J., *et al.* (2019) Three-Dimensional Porous Ni, N-Codoped C Networks for Highly Sensitive and Selective Non-Enzymatic Glucose Sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **299**, Article ID: 126945. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126945>
- [9] Kim, D.S., Moon, I.K., Yang, J.H., *et al.* (2020) Mesoporous  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  Nanowire Arrays with Oxygen Vacancies and N-Dopants for Significant Improvement of Non-Enzymatic Glucose Detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **878**, Article ID: 114585. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114585>
- [10] Mazaheri, M., Aashuri, H. and Simchi, A. (2017) Three-Dimensional Hybrid Graphene/Nickel Electrodes on Zinc Oxide Nanorod Arrays as Non-Enzymatic Glucose Biosensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **251**, 462-471. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.05.062>
- [11] Li, S.-J., Hou, L.-L., Yuan, B.-Q., *et al.* (2016) Enzyme-Free Glucose Sensor Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Reduced Graphene Oxide Decorated with Mixed Copper and Cobalt Oxides. *Microchimica Acta*, **183**, 1813-1821. <https://doi.org/10.1007/s00604-016-1817-4>
- [12] Zhang, Y. Y., Wan, Q.J. and Yang, N.J. (2019) Recent Advances of Porous Graphene: Synthesis, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Small*, **15**, 1903780-1903817. <https://doi.org/10.1002/sml.201903780>
- [13] Mansour, R., Faranak, F. and Hasuck, K. (2019) A New Enzyme-Free Biosensor Based on Nitrogen-Doped Graphene with High Sensing Performance for Electrochemical Detection of Glucose at Biological pH Value. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **282**, 322-330. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.11.078>
- [14] Peera, S.G., Sahu, A.K., Arunchander, A., *et al.* (2015) Nitrogen and Fluorine Co-Doped Graphite Nanofibers as High Durable Oxygen Reduction Catalyst in Acidic Media for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Carbon*, **93**, 130-142. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.05.002>