

纤维基有机电化学晶体管葡萄糖传感器的制备及性能研究

李劲松, 杨思蕊, 孙世民, 李中波, 张利君

(安徽省高性能生物基尼龙工程中心, 安徽省汽车用高性能纤维产品工程研究中心,
安徽农业大学材料与化学学院, 合肥 230006)

摘要 纤维基有机电化学晶体管具有柔性可穿戴、工作电压低、灵敏度高和生物相容性好等优点, 在可穿戴电子器件及生物传感领域应用前景广阔. 本文以棉纤维为电极原料, 利用石墨烯(Gr)以及聚(3,4-乙撑二氧噻吩)-聚对苯乙烯磺酸钠(PEDOT:PSS)对纤维表面进行改性, 在纤维表面形成一层 PEDOT:PSS/Gr 膜, 所得聚(3,4-乙撑二氧噻吩)-聚对苯乙烯磺酸钠/石墨烯/纤维(PEDOT:PSS/Gr/fiber)的电阻低至 60 Ω /cm. 将该导电纤维组装成有机电化学晶体管器件, 并在器件的栅极修饰葡萄糖氧化酶, 获得的有机电化学晶体管传感器具有稳定的输出性能和高灵敏度, 在 1 pmol/L~10 μ mol/L 的浓度范围内对葡萄糖检测具有良好的线性响应, 且检出限低至 1 pmol/L. 此外, 该传感器对葡萄糖检测具有明显特异性, 能够抵抗体液中常见干扰物尿酸、抗坏血酸和常见金属离子(K^+ , Na^+ , Mg^{2+})的干扰. 将其用于唾液样品的检测, 回收率为 87.2%~110%. 该研究为糖尿病患者无创血糖检测提供了一定的参考和技术支持.

关键词 纤维基有机电化学晶体管; 传感器; 葡萄糖; 无创检测

中图分类号 O657

文献标志码 A

doi: 10.7503/cju20240431

Preparation and Performance Study of Fiber-based Organic Electrochemical Transistor Glucose Sensor

LI Jingsong, YANG Sirui, SUN Shimin, LI Zhongbo, ZHANG Lijun*

(Anhui Provincial Engineering Center for High-Performance Biobased Nylons,
Anhui Engineering Research Center for Highly Functional Fiber Products for Automobiles,
School of Materials and Chemistry, Anhui Agricultural University, Hefei 230006, China)

Abstract Fiber-based organic electrochemical transistors have broad application prospects in the fields of wearable electronic devices and biosensors due to the advantages of being flexible and wearable, low working voltage, high sensitivity, and good biocompatibility. In this study, cotton fiber was used as the raw material for electrodes, and graphene (Gr) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-sodium polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS) were used to modify the fiber surface to form a layer of PEDOT:PSS/Gr film on the fiber surface. The resistance of the poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-sodium polystyrene sulfonate/graphene/fiber (PEDOT:PSS/Gr/fiber) was as low as 60 Ω /cm. An organic electrochemical transistor device with stable output performance and high sensitivity was constructed by PEDOT:PSS/Gr/fiber, and showed good linear response to glucose detection in the range of 1 pmol/L—10 μ mol/L,

收稿日期: 2024-09-16. 网络首发日期: 2024-11-05.

联系人简介: 张利君, 女, 博士, 讲师, 主要从事功能光电高分子材料的制备及应用方面的研究. E-mail: Ljunzhang@ahau.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52403218)、安徽高校自然科学基金项目(批准号: KJ2021A0131)和安徽农业大学大学生创新训练项目(批准号: X202410364365)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 52403218), the Key Project of Natural Science of Anhui Provincial Department of Education, China(No. KJ2021A0131), and the College Student Innovation Training Program of Anhui Agricultural University, China(No. X202410364365).

with a detection limitation of 1 pmol/L. In addition, it is demonstrated that the sensor can resist interference from uric acid, ascorbic acid, and common metal ions (K^+ , Na^+ , Mg^{2+}), which are common interferences in body fluids. The recovery rate was 87.2%—110% when used to detect saliva samples. This study can provide some technical support for non-invasive detection of blood glucose in diabetes.

Keywords Fiber-based organic electrochemical transistor; Sensor; Glucose; Non-invasive testing

糖尿病是世界范围内导致死亡和残疾的主要原因之一, 被预测为世界第七大死亡原因。2021年, 全世界所有年龄段的糖尿病患者达5.29亿人, 而2021~2050年期间, 全球年龄标准化糖尿病总患病率预计将增加59.7%, 到2050年将有13.1亿人患有糖尿病^[1]。糖尿病可以引起多种并发症, 包括心血管疾病、失明、截肢风险及肾衰竭等, 增加死亡率。因此, 连续监测血糖水平和及时医疗干预对糖尿病患者非常重要。目前, 对于人体血糖浓度的检测主要采用血液分析, 血液分析则要借助实验室中的大型仪器。同时, 作为一种侵入性检测方式, 血液测试难以实现对个体精确生理健康状况的实时跟踪。唾液、汗液及尿液作为生物体液用于血糖监测时通常是非侵入性的。唾液具有易获得、成分简单的特点, 更重要的是, 个别样本唾液和血液中葡萄糖浓度的相关性已经得到证实, 证实了唾液对糖尿病监测的诊断价值^[2]。如Takahiro等^[3]通过将修饰了葡萄糖氧化酶的铂电极和银/氯化银电极结合到口腔保护支架中, 开发了一种新型的“空腔传感器”, 用于唾液中葡萄糖的检测。结果表明, 该传感器能在50~1000 mmol/L的浓度范围内对葡萄糖进行高灵敏度检测, 且能在人类口腔模拟物中稳定监测5 h以上。

柔性传感器是一种可以与人或动物皮肤连接, 传递和处理信息的设备, 它能够通过监测身体的各项指标来提供有关个人健康状况的有用信息, 受到了广泛关注^[4]。基于柔性传感器对人体体液进行无创检测在检测个体生理状态方面具有广阔的前景。纤维具有柔软、易加工和原材料低廉易获得的特点, 可以轻松编织进衣物中, 目前被广泛用于柔性传感器的研发, 如柔性温度传感器^[5,6]、柔性压力传感器^[7,8]和柔性自发电器件等^[9,10]。

与其它生理信号检测方法相比, 有机电化学晶体管的生物相容性好、工作电压低、可在水中工作, 且具有传统晶体管器件的信号放大功能, 以及灵敏度高、响应速率快和易于集成等优点, 在生物传感领域备受关注。自从被发现以来已广泛应用于金属阳离子^[11,12]、多巴胺^[13,14]、肾上腺素^[15,16]、葡萄糖^[17-19]、尿酸^[20]和唾液酸^[21]等人体代谢物的检测中。纤维基有机电化学晶体管结合了纤维材料的柔性以及晶体管的高灵敏测试能力, 为制备具有优良灵敏性、选择性且便携方便的柔性生物传感器提供了新的思路, 为柔性传感器在生物传感领域的应用提供了新的方向。如Wang等^[22]通过层层自组装PDDA/MWCNTs-PEDOT:PSS棉纤维, 开发了可用于高灵敏唾液酸检测的纤维基有机电化学晶体管传感器, 其在1 nmol/L~1 mmol/L浓度范围内具有良好的线性响应, 检出限为1 nmol/L。Peng等^[23]通过设计同轴结构开发了具有微尺度通道长度的同轴光纤有机电化学晶体管传感器。该传感器对人体中抗坏血酸、过氧化氢和葡萄糖检测的灵敏度分别为12.78, 20.53和3.78 mA/dec。但是上述器件的制备过程繁琐、原料昂贵, 限制了其在传感检测中的实际应用。

本文以棉纤维为原材料, 通过浸渍法在其表面修饰石墨烯进行改性制备了导电纤维, 随后通过浸渍法在改性后的石墨烯/棉纤维表面修饰半导体材料聚(3,4-乙撑二氧噻吩)-聚对苯乙烯磺酸钠(PEDOT:PSS)获得了PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极。然后, 在PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极表面修饰葡萄糖氧化酶作为电化学晶体管的栅极, 构建了纤维基有机电化学晶体管葡萄糖传感器, 其对葡萄糖检测的检出限低至1 pmol/L, 检测范围为1 pmol/L~500 nmol/L, 具有良好的选择性及回收率, 可用于实际样品中葡萄糖的检测, 在葡萄糖无损监测方面具有潜在的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

棉纤维, 上海老棉线厂; 单层石墨烯(Gr), 深圳市穗恒科技有限公司; 葡萄糖氧化酶(GOx), 180

U/mg)、抗坏血酸(AA)、氯化镁($MgCl_2$)、尿素(UA)、葡萄糖、无水乙醇、丙酮、 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $K_4[Fe(CN)_6]$ 、二水合磷酸二氢钠、氯化钠(NaCl)、硫酸(H_2SO_4)、十二水合磷酸氢二钠、氯化钾(KCl)、无水氯化钙($CaCl_2$)和二甲基亚砜(DMSO), 国药集团化学试剂有限公司; 聚(3,4-乙撑二氧噻吩)-聚对苯乙烯磺酸钠(PEDOT:PSS, PH1000); 聚乙烯醇(PVA)和壳聚糖, Aladdin试剂(上海)集团有限公司; 导电银浆, 深圳市鑫威化工有限公司. 所用试剂均为分析纯, 实验用水为自制超纯水.

S4800型场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本Hitachi公司); TENSORII型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, 德国Bruker公司); CHI760E型电化学工作站(上海辰华有限公司); 高性能数字万用表(美国安捷伦科技有限公司); 真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); Keithley 2904B型半导体测试仪和X射线衍射仪(XRD, 北京普析通用仪器有限公司).

1.2 实验过程

采用浸渍法获取导电纤维并进行葡萄糖氧化酶的修饰, 随后组装成器件, 制备流程如图1所示. 将棉纤维依次用丙酮、无水乙醇和去离子水超声处理30 min去除表面杂质, 于80 °C烘干备用.

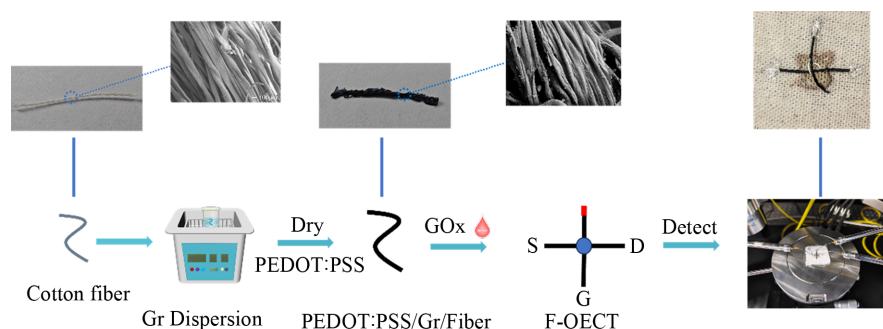


Fig. 1 Flow chart for the preparation of GOx/PEDOT:PSS/Gr/Fiber organic electrochemical transistors

1.2.1 Gr/Fiber的制备 称取适量Gr加入水中超声分散30 min, 配制成Gr分散液. 将清洗过的棉纤维浸泡于一定浓度的Gr分散液中超声浸泡30 min, 取出, 于80 °C干燥30 min, 重复该操作多次以获得导电性能最佳的Gr/Fiber.

1.2.2 PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极的制备 将上述Gr/Fiber置于PEDOT:PSS溶液中, 于4 °C浸泡5 h, 随后于90 °C加热并退火, 获得PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极.

1.2.3 葡萄糖氧化酶改性PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极的制备 为了将GOx修饰在导电纤维表面实现葡萄糖的特异性检测, 取10 mg GOx溶解于1 mL质量分数为0.5%的壳聚糖溶液中, 得到浓度为10 g/L的GOx溶液. 随后将PEDOT:PSS/Gr/Fiber导电纤维浸泡于GOx溶液中, 12 h后取出晾干, 备用.

1.2.4 凝胶电解质的制备 取1 g聚乙烯醇和1 mL浓 H_2SO_4 加入10 mL去离子水中, 于80 °C搅拌至溶液澄清即得凝胶电解质.

1.2.5 纤维基有机电化学晶体管的组装 纤维基有机电化学晶体管由两根导电纤维和一定体积的凝胶电解质组成. 取一根长1.0~1.5 cm的PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极, 将纤维两端用导电银浆固定在棉布上, 纤维中部1.0~3.0 mm部分不涂银浆, 作为器件沟道. 取凝胶电解质滴于器件沟道处, 待电解质微干后继续滴加电解质, 重复该操作使得凝胶电解质将器件沟道处完全覆盖. 取1.0~1.5 cm长的GOx/PEDOT:PSS/Gr/Fiber垂直放置于器件沟道上, 采用相同方法涂敷导电银浆将纤维固定在棉布上, 在沟道处按上述方法继续滴加凝胶电解质, 重复5~6次待凝胶电解质凝固后即可得到棉纤维基有机电化学晶体管.

1.4 实际样品中葡萄糖的检测

为探索本文方法在实际样品检测中的可能性, 选择健康成年男性(年龄20~25岁)的唾液作为检测样本, 使用5 mL离心管收集分泌的唾液. 样品检测前先将唾液进行离心, 取上层清液进行稀释处理, 置于4 °C冰箱备用.

2 结果与讨论

2.1 纤维的微观形貌

采用SEM表征了棉纤维和改性棉纤维的表面形貌. 由图2(A)和(D)可见, 棉纤维表面光滑, 每根棉纤维的直径约为 $100\ \mu\text{m}$, 并且单丝与单丝之间存在较大的间隙, 有利于Gr以及后续聚合物在纤维上覆盖. 由图2(B)和(E)可见, 片状的Gr均匀地分散在棉纤维表面. 而经过PEDOT:PSS处理后, 纤维表面的片状Gr被PEDOT:PSS覆盖, 纤维表面更加光滑[图2(C)和(F)], 说明PEDOT:PSS在石墨烯/纤维表面形成了致密的薄膜并且对外延伸, 显著提高了棉纤维的表面积.

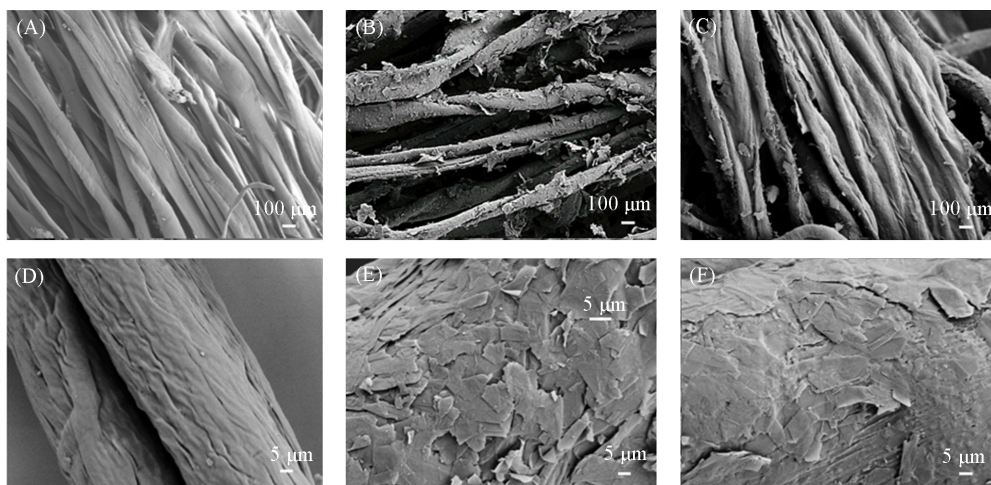


Fig. 2 SEM images of pure cotton fiber(A, D), Gr/fiber(B, E), and PEDOT:PSS/Gr/fiber(C, F)

2.2 纤维的结构表征

图3(A)示出了不同材料修饰纤维制得的3种电极的傅里叶变换红外光谱图. 棉纤维并未出现明显的特征峰, 修饰石墨烯后, Gr/Fiber在 $1025\ \text{cm}^{-1}$ 处存在C—O伸缩吸收峰. 这可能是因为石墨烯片层表面存在—OH和—COOH多种官能团结构. 1650 , 1317 和 $1052\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰归因于PEDOT上的C=C伸缩振动、PSS苯环上的C=C伸缩振动以及C—C伸缩振动^[24]; $951\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰归属于噻吩环上C—S键的振动. 从图3(B)可以看出, 棉纤维表面修饰石墨烯和PEDOT:PSS后, 出现了明显的特征峰. $2\theta=26.9^\circ$ 附近的衍射峰对应石墨烯的(002)晶面, 表明了石墨烯的石墨晶型结构^[25], $2\theta=7^\circ$ 和 23° 处的峰对应PSS的非晶晕态以及PEDOT噻吩环的 π - π 键^[26].

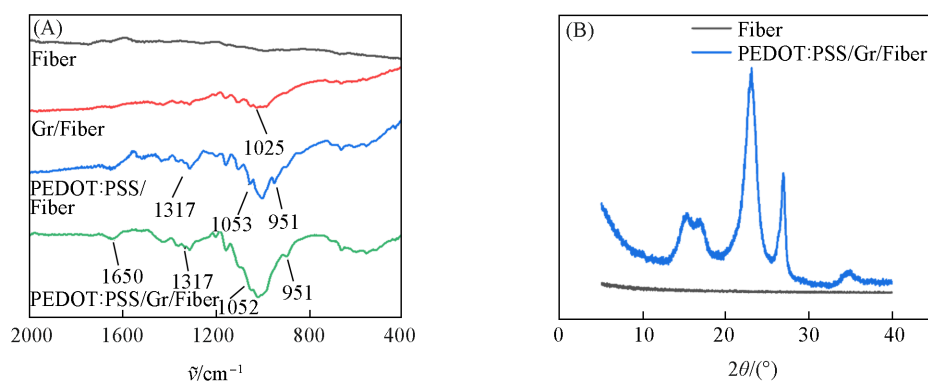


Fig. 3 FTIR spectra of different fibers(A) and XRD patterns of pure cotton fiber and PEDOT:PSS/Gr/fiber(B)

2.3 电极的电化学性能

2.3.1 电极修饰材料对电阻的影响 利用电化学工作站及万用表测定了不同材料制备的导电纤维的导电能力.

图4(A)为以不同纤维电极为工作电极的循环伏安(CV)曲线,可以看出PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极的氧化还原峰电流最大,Gr/Fiber的氧化还原峰电流最小,说明PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极的导电能力最佳.采用电源表对各电极的电阻进行测试发现,Gr/Fiber电极的电阻为3.3 k Ω /cm, PEDOT:PSS/Fiber电极的电阻约为300 Ω /cm;而PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极的电阻约为200 Ω /cm.这可能是由于PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极具有更大的表面积,更有利于电子传输所致.

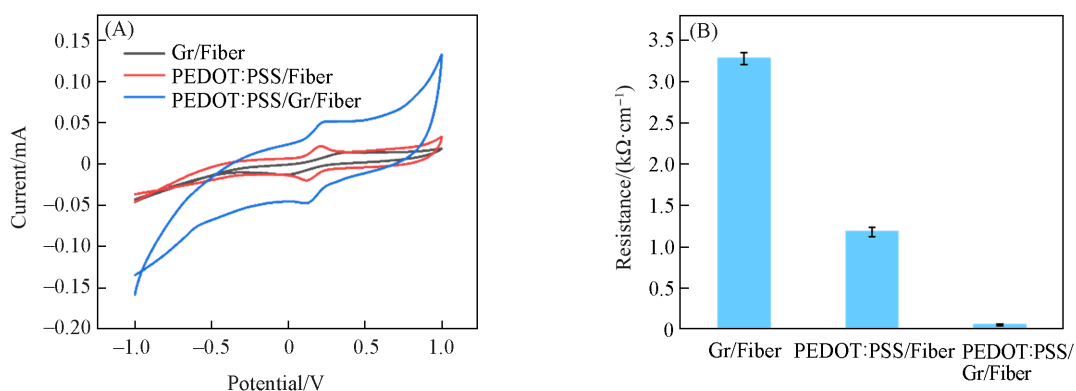


Fig. 4 CV curves(A) and resistance(B) of electrodes modified with different materials

2.3.2 电极制备条件的优化 为获得导电能力优异的电极,对电极的制备条件,如石墨烯浓度、纤维在石墨烯溶液中的浸渍次数、Gr/Fiber在PEDOT:PSS溶液中的浸渍时间以及PEDOT:PSS/Gr/Fiber的退火温度进行了优化.使用万用表夹持1.0 cm长度的导电纤维来测量电阻,各电极的电阻值见图5.由图5(A)可见,随着石墨烯分散液浓度的增大,Gr/Fiber电极的电阻逐渐减小.当分散液浓度为0.5 g/L时获得的纤维电阻与浓度为1 g/L时制备的电极电阻不存在明显的差异.图5(B)示出了纤维在石墨烯

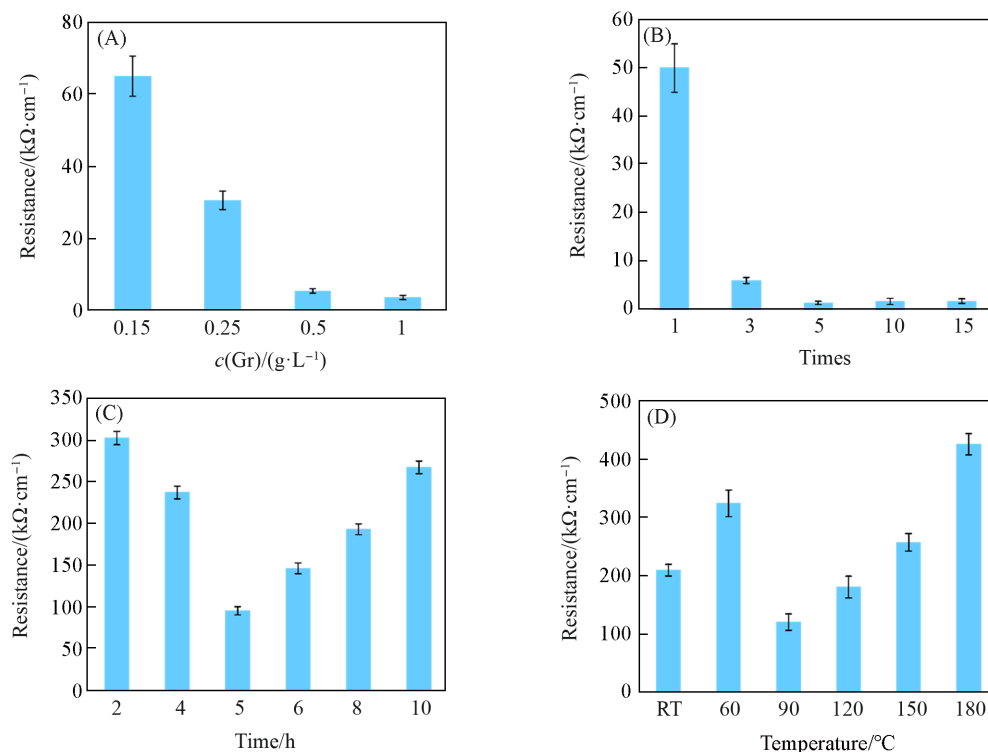


Fig. 5 Gr/fiber electrode resistors prepared by different concentrations of graphene dispersions(A), different impregnation times to obtain gr/fiber electrode resistance(B), resistances of PEDOT:PSS/Gr/fiber electrode at different impregnation times in PEDOT:PSS solution(C) and resistances of PEDOT:PSS/Gr/fiber electrode obtained at different annealing temperatures(D)

分散液中浸渍不同次数所获得导电纤维的电阻值。当浸渍次数为5时, Gr/Fiber电极电阻最小。

电极在PEDOT:TPSS中的浸泡时间以及退火温度对PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极的性能会产生一定的影响。从图5(C)可以看出, 在PEDOT:PSS溶液中浸渍5 h获得的修饰电极的电阻最小。另外, PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极退火温度为90 °C时所得纤维电阻为120 Ω/cm, 相较于其它温度所获得的导电纤维电阻最小, 这是因为退火处理时PEDOT:PSS中的导电组分PEDOT和绝缘组分PSS之间会发生相分离, 同时, 表层多余的PSS被除去, 提高了电极的导电能力, 降低了电阻^[27]。而当退火温度超过90 °C时, PEDOT:PSS/Gr/Fiber电阻增加, 这可能是因为温度过高导致PEDOT:PSS残存的溶剂DMSO部分挥发, 引起了PEDOT:PSS分子的堆积, 最终致使PEDOT:PSS/Gr/Fiber电阻增大^[28]。

综上, 当石墨烯浓度为0.5 g/L, 纤维在石墨烯溶液中浸渍5次, Gr/Fiber在PEDOT:PSS溶液中浸渍5 h并在90 °C进行退火处理获得电极的导电能力最强。

2.4 纤维基有机电化学晶体管的性能

为了检测器件的性能, 在输出测量期间, 将源极和漏极之间的扫描电压设置为0~1.2 V, 栅极电压以0.3 V的恒定间隔从0~1.2 V进行扫描。为了进行转移测试, 在栅极设置0~1.2 V的线性扫描电压, 并在源极和漏极之间施加恒定电压($V_{ds}=0.6$ V)。在开关测试期间, 向栅极施加0 V和1.2 V的交替电压。图6为GOx/PEDOT:PSS/Gr/Fiber基有机电化学晶体管传感器的输出曲线和转移特性曲线。从图6(A)和(B)可以看出, 随着栅极电压的增大, 沟道电流(I_{ds})逐渐降低, 这是因为电解质中的阳离子逐渐向沟道转移, 沟道的解掺杂程度增加。图6(C)显示, 当 $V_G=0.6$ V时, OECT展现了8.3 mS的跨导。图6(D)示出了GOx/PEDOT:PSS/Gr/Fiber有机电化学晶体管的开关性能, 在恒定的开关压力下, 每个周期的开/关态电流基本保持不变, 开/关周期中未观察到明显的电流波动, 表明该器件可以在重复周期中保持连续稳定性, 均匀的膜结构不会在掺杂与去掺杂过程中塌陷。因此, OECT器件非常稳定。

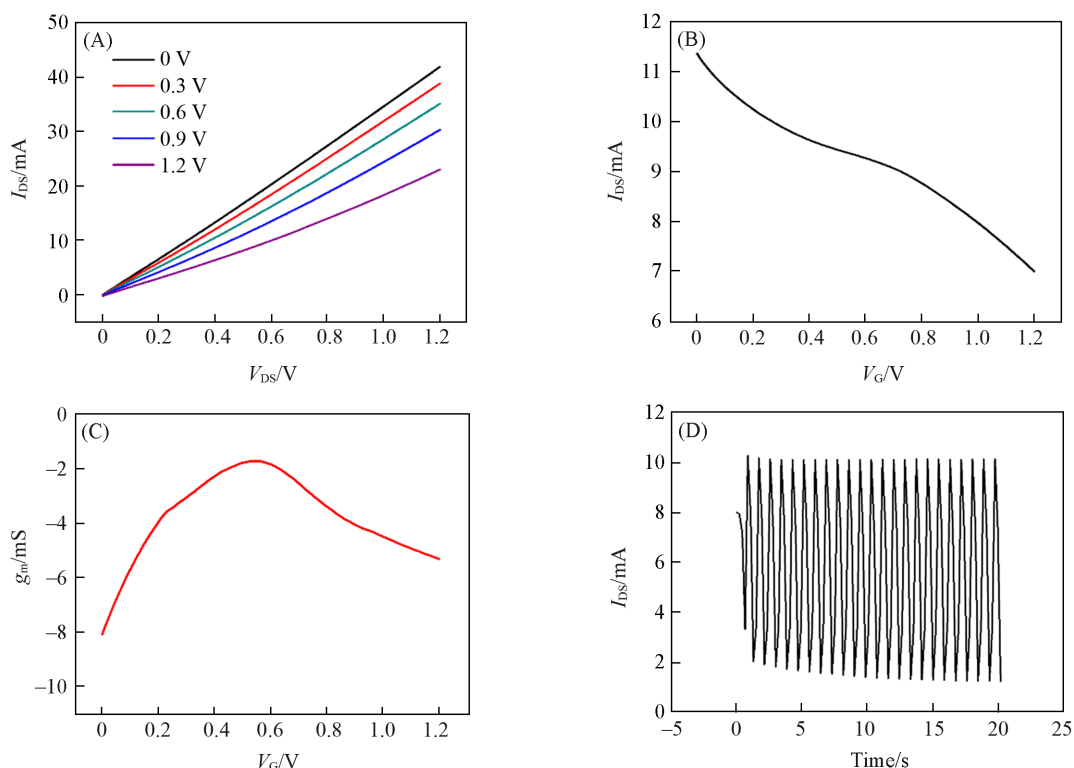


Fig. 6 Output curves(A), transistor transfer curve at $V_G=0.5$ V(B), transistor transconductance curve at $V_G=0.5$ V(C) and switching performance of transistors(D) of GOx/PEDOT:PSS/Gr/cotton fiber transistor

2.5 葡萄糖传感器的性能测试

设置源漏极电压为0.6 V, 栅极电压为0.5 V, 通过测量连续添加不同浓度的葡萄糖溶液后源、漏极的 I_{DS} 响应, 研究了以GOx/PEDOT:PSS/Gr/Fiber为OECT栅极的传感器检测葡萄糖的传感性能. 由图7(A)可见, 随着葡萄糖的不断加入, 源、漏电流不断下降. 这是因为在GOx作用下, 加入溶液中的葡萄糖被不断氧化, 在栅极产生法拉第电流, 使得传感器的有效栅压增加, 从而导致沟道电流减小, 传感器的工作机理如图8所示.

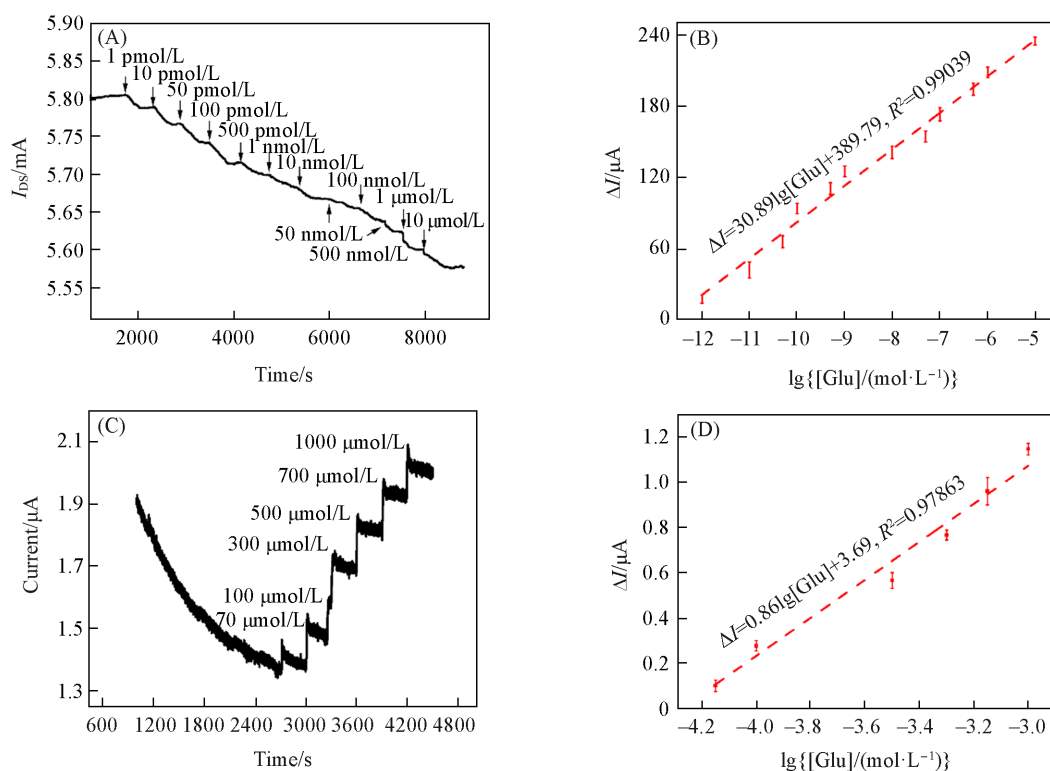


Fig. 7 Typical I_{DS} vs. time curve(A) and the relationship between channel current change(ΔI) and glucose concentration(B) of the OECT devices using GOx/PEDOT:PSS/Gr/fiber as gate electrode, typical current vs. time curve(C) and ΔI to glucose concentration of the electrochemical sensor using GOx/PEDOT:PSS/Gr/fiber electrode as working electrode(D)

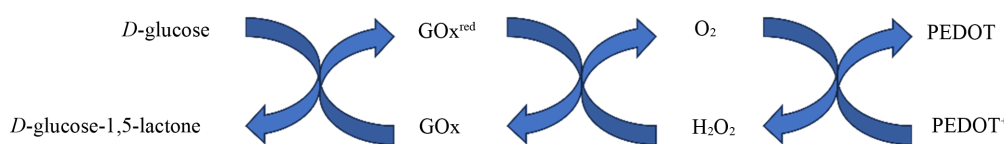


Fig. 8 Working principle of glucose sensor based on fiber-based mechanical electrical chemical transistors

图7(B)示出了OECT传感器相应的通道电流变化(ΔI_{DS})对葡萄糖浓度变化的关系. 在1 pmol/L~10 $\mu\text{mol/L}$ 范围内, ΔI 与葡萄糖浓度成正比, 其关系式为 $\Delta I(\mu\text{A})=30.89\lg[\text{Glu}](\text{mol/L})+389.79$ ($R^2=0.99039$). 这表明通过GOx的修饰, 该纤维基晶体管传感器可用于葡萄糖的检测. 此外, 使用纤维电极为工作电极, 铂片电极为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 使用电化学工作站进行*i-t*测试, 考察了以GOx/PEDOT:PSS/Gr/Fiber电极为工作电极的电化学传感器的传感性能, 在电压为0.8 V的情况下每10 min向PBS溶液中滴加葡萄糖溶液. 结果如图7(C)所示, 即使在30 $\mu\text{mol/L}$ 的浓度下, 其电流变化也小于2 μA , 在葡萄糖浓度为70 $\mu\text{mol/L}$ 时才出现明显的电流变化, 且电流变化很小(在1 mmol/L时仅为1.2 μA), 在70 $\mu\text{mol/L}$ ~1 mmol/L范围内, ΔI 与葡萄糖浓度呈线性关系, 其关系式为 $\Delta I(\mu\text{A})=0.86\lg[\text{Glu}](\text{mol/L})+3.69$, ($R^2=0.97863$)[图7(D)]. 这表明电化学传感器的信号比纤维基OECT传

传感器的信号小很多。

比较了所制备的纤维基 OECT 传感器与其它电化学和 OECT 传感器的性能参数, 对比结果见表 1。可以看出, 所制备的纤维基 OECT 传感器具有更高的灵敏度和更低的检出限。

Table 1 Performance comparison of a sensor for glucose detection

Electrode	LOD	Linear range	Ref.
CuO/graphene/ITO	1 $\mu\text{mol/L}$	1—850 $\mu\text{mol/L}$	[29]
Ni/Cu-MOFs-FETs	0.51 $\mu\text{mol/L}$	1 $\mu\text{mol/L}$ —20 mmol/L	[30]
BioTFTs	365 pmol/L	500 nmol/L—20 mmol/L	[31]
GA-Co/Ni-HITP-FET	—	10 nmol/L—10 mmol/L	[32]
OECT	100 nmol/L	0.1—100 $\mu\text{mol/L}$	[33]
OECT	100 nmol/L	0.1—200 $\mu\text{mol/L}$	[14]
OECT	10 nmol/L	—	[34]
OECT	1 nmol/L	1 nmol/L—1 mmol/L	[35]
OECT	1 nmol/L	1 nmol/L—5 $\mu\text{mol/L}$	[36]
OECT	1 pmol/L	1 pmol/L—500 nmol/L	This work

考察了以 $\text{GOx/PEDOT:PSS/Gr/Fiber}$ 为栅极的 OECT 传感器以及电化学传感器对葡萄糖检测的选择性。选择抗坏血酸(AA)、尿素(UA)以及常见金属离子(K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+})为抗干扰物。由图 9 可见, OECT 传感器对 Glu 有明显的电流响应, 其沟道电流变化高达 277 μA , 对其它物质的响应信号微弱, 电流变化也非常小, 均小于 0.35 μA 。这说明用 OECT 传感器检测葡萄糖具有良好的选择性。另外, 以 $\text{GOx/PEDOT:PSS/Gr/Fiber}$ 为工作电极的电化学传感器同样显示出良好的选择性, 但是其电流变化远小于 OECT 传感器的电流变化, 再次证明了 OECT 的信号放大功能。

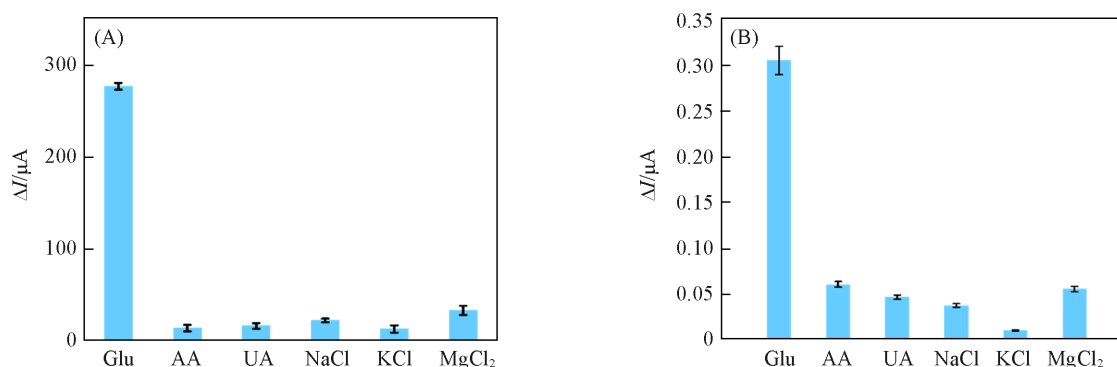


Fig. 9 Comparison of ΔI of the OECT with $\text{GOx/PEDOT:PSS/Gr/fiber}$ as gate(A) and electrochemical sensor with $\text{GOx/PEDOT:PSS/Gr/fiber}$ as working electrode(B)

Glu, AA and UA(100 $\mu\text{mol/L}$), NaCl, KCl and MgCl_2 (1 mmol/L).

2.6 传感器在实际样品检测中的应用

为了评估所构建的纤维基 OECT 传感器在实际样品检测中的性能, 收集健康男性唾液样本进行了检测。由表 2 可以看出, 在真实样本中获得了 87.2%~110% 的回收率, 且相对标准偏差(RSD)值小于

Table 2 Recovery rate of glucose actual sample

Sample	Added/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Measured/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	Recovery (%)	RSD (%)
1	0	0.050	110.0	3.94
	5	4.770	95.4	4.22
	10	10.12	101.2	4.31
2	0	0.035	107.0	3.75
	5	4.825	96.5	3.98
	10	8.720	87.2	4.10

5%, 表明该纤维基 OECT 传感器适用于生物基质中葡萄糖的检测, 且具有一定的可靠性和精确性。

3 结 论

构建了棉纤维基有机电化学晶体管, 通过两步浸渍法在棉纤维表面负载 Gr 与 PEDOT:PSS 制备了导电纤维, 并通过在栅极修饰葡萄糖氧化酶实现对葡萄糖的特异性检测。结果表明, 石墨烯的修饰提高了纤维的导电能力, 通过添加石墨烯修饰制备的 PEDOT:PSS/Gr/Fiber 有机电化学晶体管在低电压下具有良好的性能, 并且具有良好的稳定性。OECT 的信号放大功能结合葡萄糖氧化酶的特异性识别能力, 使得该传感器在 1 pmol/L~10 μmol/L 的浓度范围内对葡萄糖检测具有良好的线性响应, 检出限低至 1 pmol/L, 且对葡萄糖检测具有明显特异性, 而对体液中其它干扰物质如 AA, UA 及无机盐离子等并无特殊反应。

参 考 文 献

- [1] Ong K. L., Stafford L. K., Mclaughlin S. A., *The Lancet*, **2023**, 402(10397), 203—234
- [2] Zhu Y. X., Qian J., Xu K., Ouyang W. R., Yang J., *Chem. Eng. J.*, **2024**, 485, 149795
- [3] Takahiro A., Yusuke K., Hiroki N., Prem C., Koji T., Shinichi S., Shuhei T., Toshiaki S., Kazunari A., Shunsuke M., Kohji M., *Biosens. Bioelectron.*, **2016**, 84, 106—111
- [4] Zhang J., Liu Y. X., Du X. H., Yang H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(4), 1093—1113(张鋈, 刘忆旋, 杜晓慧, 杨辉. 高等学校化学学报, **2021**, 42(4), 1093—1113)
- [5] Yang J. S., Peng H. L., *Transducer and Microsystem Technologies*, **2023**, 42(10), 91—94(杨景铎, 彭慧玲. 传感器与微系统, **2023**, 42(10), 91—94)
- [6] Sun Y., Fan J., Wang L., Liu Y., *J. Textile Res.*, **2018**, 39(12), 131—138(孙悦, 范杰, 王亮, 刘雍. 纺织学报, **2018**, 39(12), 131—138)
- [7] Pan X. J., Bao R. R., Pan C. F., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(8), 2359—2373(潘晓君, 鲍容容, 潘曹峰. 高等学校化学学报, **2021**, 42(8), 2359—2373)
- [8] Xue B., Xie H. Y., Zhao J. X., Zheng J. M., Xu C. Y., *Nanomaterials(Basel)*, **2022**, 12(4), 38409—38420
- [9] Shi C. C., Zhou X. W., Li W. Q., Guo H. M., Zhao Y. J., Ruan L. M., Xu C., Zeng W., Liang D., *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, 509, 144679
- [10] Zhang Y. Y., Fan Z., Wen N. X., Yang S. T., Li C. W., Huang H., Cong T. Z., Zhang H., Pan L. J., *ACS Appl. Mater.*, **2022**, 14(15), 17330—17339
- [11] Liu D., Hamdi T., Chenxi H. Y., Wang Z. B., Guo Z. H., Zhang X. H., Daniel M., Xu B. B., Chen F., *Mater. Horiz.*, **2023**, 10(8), 2800—2823
- [12] Wang Y., Wang Y. D., Zhu R. F., Tao Y., Chen Y. L., Liu Q. Z., Liu X., Wang D., *Mater. Sci. Eng. B*, **2022**, 278, 115657
- [13] Isacco G., Domenica T., Federica M., Erika S., Marco M., Beatrice F., *Sci. Rep.*, **2016**, 6(1), 35419
- [14] Wu X. Y., Feng J. Y., Deng J., Cui Z. C., Wang L. Y., Xie S. L., Chen C. R., Tang C. Q., Han Z. Q., Yu H. B., Sun X. M., Peng H. S., *Sci. China Chem.*, **2020**, 63(9), 1281—1288
- [15] Scott T. K., Daragh F., Ross C., Carlos D. C., Alberto S., Onur P., *Adv. Healthc. Mater.*, **2019**, 8(24), 1901321.
- [16] Chiara D., Lee J. W., Per J., Gwennaël D., Gábor M., Magnus B., Daniel T. S., Eleni S., *Adv. Mater. Technol.*, **2019**, 5(3), 1900262
- [17] Fumeaux N., Almeida C. P., Demuru S., Danick B., *Sci. Rep.*, **2023**, 13(1), 11467
- [18] Paudel P. R., Kaphle V., Dahal D., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 31(3), 9761
- [19] Zhang X. T., Liu P., Wang R. T., Gong Q., Fang C., *Chinese J. Anal. Chem.*, **2024**, 52(2), 100365
- [20] Laura C. R., Clara P. F., Jose Vicente L. R., Annalisa B., Eduardo G. B., *Org. Electron.*, **2017**, 45, 89—96
- [21] Anil K., Shofarul W., Guo K. Y., Raphaela S., Luca S., Adel H., Diaz-Galicia E., Maximilian M., Adam M., Iain M., Raik G., Stefan T. A., Sahika I., *Adv. Mater.*, **2022**, 34(35), 2202972
- [22] Zhu R. F., Wang Y. D., Tao Y., Wang Y., Chen Y. L., Li M. F., Liu Q. Z., Yang L. Y., Wang D., *Electrochim. Acta*, **2022**, 425, 140716
- [23] Fang Y., Feng J. Y., Shi X., Yang Y. Q., Wang J. J., Sun X., Li W. J., Sun X. M., Peng H. S., *Nano Res.*, **2023**, 16(9), 11885—11892
- [24] Wu Y., Yan Z. H., Wang T., Wang J. Q., Wang T. Y., Hu Z. C., Ao Y. H., Wang Y., Li M., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2023**, 5(6), 3938—3948
- [25] Wang D. C., Yu H. Y., Qi D. M., Wu Y. H., Chen L. M., Li Z. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(30), 11620—11630
- [26] Lee H. J., Kim Y. N., Cho H. Y., Lee J. G., Kim J. H., *RSC Adv.*, **2019**, 9(30), 17318—17324

- [27] Huang X., Deng L., Liu F. S., Liu Z. X., Chen G. M., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *417*, 129230
- [28] Hewidy D., Gadallah A. S., Fattah G. A., *J. Mol. Struct.*, **2017**, *1130*, 327—332
- [29] Azath M., Gopinath S., Parthasarathy P., Kumar U. A., Basha A. A., *Measurement*, **2023**, *217*, 113145
- [30] Wang B., Luo Y., Gao L., Liu B., Duan G. T., *Biosens. Bioelectron.*, **2021**, *171*, 112736
- [31] Sharma A., Alghamdi W. S., Faber H., Lin Y. H., Liu C. H., Hsu E. K., Lin W. Z., Naphade D., Mandal S., Heeney M., Anthopoulos T. D., *Biosens. Bioelectron.*, **2023**, *237*, 115448
- [32] Shen S. Y., Tan P. W., Tang Y. S., Duan G. T., Luo Y. Y., *ACS Appl. Electron. Mater.*, **2022**, *4*(2), 622—630
- [33] Guo H. H., Liu C. J., Peng Y. J., Gao L., Yu J. S., *Sensors*, **2023**, *23*, 6910
- [34] Wu W. C., Feng K., Wang Y. M., Wang J. W., Huang E. M., Li Y. C., Sang Y. J., Han Y. W., Yang K., Guo X. G., *Adv. Mater.*, **2023**, 2310503
- [35] Anil K., David O., Shofarul W., Adel H., Chen X. X., Iain M., Sahika I., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2021**, *329*, 129251
- [36] Wang Y. D., Qing X., Zhou Q., Zhang Y., Liu Q. Z., Liu K., Wang W. W., Li M. F., Lu Z. T., Chen Y. L., Wang D., *Biosens. Bioelectron.*, **2017**, *95*, 138—145

(Ed.: N, K)