

# 浸渍提拉镀膜法制备 Ni 掺杂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜/ FTO 电极及其葡萄糖传感性能研究

何伟康<sup>1</sup>, 刘清洋<sup>1</sup>, 罗锦鹏<sup>1</sup>, 陈梅<sup>1,2</sup>, 杨为家<sup>1,2\*</sup>

(1. 五邑大学应用物理与材料学院, 广东 江门 529020;

2. 五邑大学江门市微纳功能材料与器件重点实验室, 广东 江门 529020)

**摘要:**糖尿病患者人数众多, 需要准确、及时监测血糖浓度的低成本传感器。为此, 开发了基于浸渍提拉镀膜法制备的环境友好、低成本的 Ni 掺杂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜/FTO 电极。结果表明, 数量较多的由 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒构建的 3D 微米球和大孔洞, 显著增大了 Ni 掺杂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜比表面积和活性位点, 有利于捕获葡萄糖, 促进氧化反应。在理想工作条件下, 传感器对 0.1~1 mmol/L 葡萄糖溶液呈现良好的线性响应, 灵敏度为 0.212 mA·L/(mmol·cm<sup>2</sup>)。

**关键词:** Ni 掺杂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜; 葡萄糖传感; 浸渍提拉镀膜法; 电化学

中图分类号: TQ153; O472; TN389

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0416-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.072

## Preparation of Ni-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane/FTO electrode by impregnation dip-coating method and study on its glucose sensing performance

HE Wei-kang<sup>1</sup>, LIU Qing-yang<sup>1</sup>, LUO Jin-peng<sup>1</sup>, CHEN Mei<sup>1,2</sup>, YANG Wei-jia<sup>1,2\*</sup>

(1. School of Applied Physics and Materials, Wuyi University, Jiangmen 529020, China; 2. Jiangmen

Key Laboratory of Micro-Nano Functional Materials and Devices, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

**Abstract:** The large and growing population of diabetes patients necessitates low-cost sensors capable of accurately and real-time monitoring blood glucose levels. To meet this need, an environmentally friendly and cost-effective Ni-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane/FTO electrode is fabricated through an impregnation dip-coating method. Characterization results reveal that three-dimensional microspheres constructed from Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, along with macroporous structure, significantly enhance the specific surface area and active sites of Ni-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane, which is beneficial for capturing glucose and promoting oxidative reaction. Under the optimal working conditions, the sensor assembled with the electrode demonstrates an excellent linear response to glucose with a concentration ranging from 0.1 mmol/L to 1 mmol/L, achieving a sensitivity of 0.212 mA·L/(mmol·cm<sup>2</sup>).

**Key words:** Ni doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane; glucose sensing; impregnation dip-coating method; electrochemistry

葡萄糖在人体的新陈代谢过程中扮演了关键角色。然而, 葡萄糖在人体内的浓度不是越高越好。一旦人体无法分解浓度过量的葡萄糖, 人体的正常新陈代谢就会出现混乱, 从而引发多种病症。医学上把这类因葡萄糖无法正常分解而导致的代谢性疾病称之为糖尿病。然而, 令人惋惜的是, 迄今仍然没有找到根治糖尿病的有效手段。糖尿病目前的主要治疗手段就是通过定期服用或注射药物实现对人体内葡萄糖浓度的有效控制。因此, 准确、及时监测血糖浓度是有效预防和控制糖尿病的关键手段。根据相关报道, 糖尿病已经成为危害人类的最主要的代谢性疾病之一<sup>[1-2]</sup>。糖尿病在我国亦属于高发疾病, 患者超过 1 亿。很多糖尿病患者的经济并不宽

裕, 但是他们却非常需要葡萄糖传感器来及时、有效检测自身的血糖浓度。因此, 开发低成本、高效、准确的葡萄糖传感器是十分必要的。

目前检测葡萄糖的方法主要分为电化学法、比色法、荧光法和化学发光法等<sup>[3-6]</sup>。电化学法具有操作简单、成本低、灵敏度高优点<sup>[7-8]</sup>, 是目前葡萄糖传感器研究重点之一<sup>[5]</sup>。由于生物酶具有生物活性, 在保存或者检测过程中容易失去活性而导致检测失败。因此, 与有酶电化学葡萄糖传感器相比, 基于金属氧化物纳米材料的无酶电化学葡萄糖传感器更受研究人员的青睐<sup>[9]</sup>。

铁系 (Fe、Co、Ni) 金属氧化物具有环境友好、低成本、良好的化学性质 (尤其是其催化活性) 等特

收稿日期: 2025-04-28; 修回日期: 2025-08-15

基金项目: 广东省创新平台与重点项目—新一代电子信息 (半导体) 重点领域专项 (2023ZDZX1031); 五邑大学横向项目 (HX23068)

作者简介: 何伟康 (2002-), 男, 本科生, 研究方向为纳米材料, 1933959203@qq.com; 杨为家 (1980-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为纳米材料、气敏传感器、光电功能材料与器件, 通讯联系人, yangweijia5377@126.com。

点<sup>[10-13]</sup>,因而在无酶电化学葡萄糖传感器中得到了广泛的研究<sup>[14-15]</sup>。张超<sup>[16]</sup>通过阳极氧化制备的氧化铁纳米阵列(纳米孔/纳米针阵列复合结构)材料,可以对 $1\sim 1\ 664\ \mu\text{mol/L}$ 的葡萄糖溶液具有良好的线性响应,灵敏度为 $0.194\ 4\ \text{mA}\cdot\text{L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm}^2)$ 。刘悦佳<sup>[1]</sup>采用水热—煅烧两步法在泡沫镍上以 Fe 基 MOF 作为前驱体,制备了氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )/泡沫镍纳米复合材料。该材料分别对 $5\sim 200\ \mu\text{mol/L}$ 和 $200\sim 10\ 000\ \mu\text{mol/L}$ 的葡萄糖溶液呈现线性响应,灵敏度高达 $10.356\ \text{mA}\cdot\text{L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm}^2)$ 。王智鹏<sup>[17]</sup>利用室温氧化反应与介质阻挡放电微等离子体法在泡沫铜上制备了 NiFe 氢氧化物-CuO/泡沫铜工作电极。该传感器对葡萄糖的灵敏度达到了 $31.591\ \text{mA}\cdot\text{L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm}^2)$ ,在 $0.4\sim 2\ \text{mmol/L}$ 葡萄糖溶液中具有线性响应。Wang 等<sup>[5]</sup>研制的 Ni-MOF/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  葡萄糖传感器对 $1\ \text{mmol/L}$ 葡萄糖溶液的响应值是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  葡萄糖传感器的 18 倍。Li 等<sup>[18]</sup>开发的石墨烯/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  葡萄糖传感器,对葡萄糖溶液的灵敏度为 $2.14\ \text{mA}\cdot\text{L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm}^2)$ ,在 $1\sim 40\ \text{mmol/L}$ 范围内表现出良好的线性响应。综上所述,利用纳米结构增大比表面积并暴露更多的活性位点是提高铁系无酶葡萄糖传感器的可行方法<sup>[12,19]</sup>。然而,在环境友好性或低成本方面还有值得提高的地方。开发环境友好型、低成本的铁系无酶葡萄糖传感器依然是值得研究人员努力的目标。

因此,本文通过低成本的浸渍提拉镀膜法在相对廉价的锡掺杂氧化锡(FTO)衬底上制备了具有三维(3D)立体结构的 Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜,有效增大了 Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜的比表面积, Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜/FTO 电极具有良好的葡萄糖传感性能。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 药品

四水合氯化亚铁( $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯)、六水合氯化镍( $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,分析纯),上海麦克林生化科技股份有限公司;无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,分析纯),江门市蓬江区宏顺五金机电化工有限公司;聚乙二醇(PEG-400,分析纯),广州研赛生物制品有限公司;乙酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,分析纯),江门市蓬江区宏顺五金机电化工有限公司。

### 1.2 分析测试仪器

使用扫描电子显微镜(SEM,德国 ZEISS Sigma 500)表征样品的微观形貌;采用 X 射线衍射仪(XRD,荷兰 X'pert Pro MFD)确认样品的组分和晶

体结构;运用拉曼光谱仪(法国 LabRAM HR UV-NIR,测试光源的波长为 $633\ \text{nm}$ )分析样品分子的微观振动模式以及样品成分;利用电化学综合测试系统(Energylab XM)分析样品的电化学性能及其对葡萄糖溶液的响应。

### 1.3 前驱体溶胶的配置

以 $6.18\ \text{g}$ 四水合氯化亚铁和 $0.23\ \text{g}$ 六水合氯化镍作为铁源和镍源、 $40\ \text{mL}$ 乙醇作为溶剂,用磁力搅拌器在 $60^\circ\text{C}$ 的条件下搅拌 $1\ \text{h}$ ,搅拌转速设定为 $200\ \text{r/min}$ ,并在搅拌过程中向溶液中缓慢滴入适量的聚乙二醇和乙酸,调节溶液的粘性,搅拌后在室温静置 $12\ \text{h}$ 得红棕色胶体溶液。

### 1.4 FTO/Ni 掺杂 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 葡萄糖电极的制备

将预先制备好的混合胶体溶液,精准放置于浸渍提拉镀膜机的特定操作区域之下,使用浸渍提拉镀膜机(上海三研科技有限公司,SYDC-100 Dip Coater),对清洗干净的 $2\ \text{cm}\times 2\ \text{cm}$  FTO 玻璃进行薄膜涂覆操作。镀一层溶液薄膜之后,在加热台上 $80^\circ\text{C}$ 烘烤 $30\ \text{min}$ 。此后,继续浸渍提拉镀膜,烘干;直至完成 $20$ 次镀膜。分别制备了浸渍时间为 $20$ 、 $30\ \text{s}$ 和 $40\ \text{s}$ 的 $3$ 个样品。在完成镀膜流程后,把所得到的前驱体薄膜样品小心转移至加热台之上,并确保加热台处于氧气环境之中。将炉温精确设定为 $550^\circ\text{C}$ ,在此温度条件下持续煅烧 $2\ \text{h}$ ,最终成功制备出 Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜。浸渍 $20$ 、 $30\ \text{s}$ 和 $40\ \text{s}$ 的 $3$ 个薄膜样品分别命名为 J20、J30 和 J40。

### 1.5 电化学及葡萄糖传感性能测试

在电压区间为 $-0.8\sim 0.8\ \text{V}$ 、扫描速率为 $0.02\ \text{V/s}$ 对 J20-J40 样品进行 CV 测试。同时研究了扫描速率对样品测试结果的影响。对 Ni- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /FTO 电极于 $0.1\ \text{mol/L}$  NaOH 溶液里,连续滴加特定浓度葡萄糖时的安培响应展开更深入探究,实验选用计时电流法。在此实验中,将 $0.1\ \text{mol/L}$  NaOH 溶液当作支持电解质,把检测电位设定为 $0.6\ \text{V}$ 。在实验过程中,同时启动磁力搅拌器进行机械搅拌操作,使得溶液混合均匀。当电流数值达到稳定状态后,每隔大约 $40\ \text{s}$ 的时间间隔,添加一定浓度的葡萄糖溶液,并在此基础上绘制出了电流随时间变化的曲线,以此来记录整个实验过程中电流的动态变化情况。滴加葡萄糖溶液的浓度从 $0.1\sim 1\ \text{mmol/L}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料的形貌和结构分析

图 1 是不同浸渍时间制备的 Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄

膜的 SEM 图。图 1(a)、(b) 是以每次浸渍时间为 20 s 制备的样品 J20 的 SEM 图片。可以发现,在低放大倍数的图 1(a)中,薄膜表面存在许多细小颗粒以及少量尺寸稍大、形状不规则的菱形结构,颗粒和菱形状结构均呈现相对均匀的分布;薄膜整体较为平整。而在高放大倍数的图 1(b)中,能清晰看到 Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  颗粒呈近似球形,直径主要分布在 50~100 nm 的范围之内,而大部分 Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  菱形状结构(大晶粒)与小颗粒的高度差异不大,二者共同构成疏松的薄膜表面。随着浸渍时间增加到 30 s, Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的晶粒尺寸发生显著变化:如图 1(c)、(d)所示,小颗粒完全消失,薄膜全部由不规则、棱角尖锐的微米级大晶粒构成,表面凹凸不平;同时,还可以观察到数个菱形结构,大晶粒之间相互嵌套在一起,且晶粒之间的沟壑较大。如图 1(e)所示,当浸渍时间进一步增大为 40 s 时, Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜(J40)的形貌进一步发生突变:薄膜表面出现较多的大孔洞,且微米晶粒形成了较多的大尺寸 3D 微米球。进一步观察发现,此时的晶粒较为均匀[图 1(f)],大部分为纳米级别(300~600 nm),比

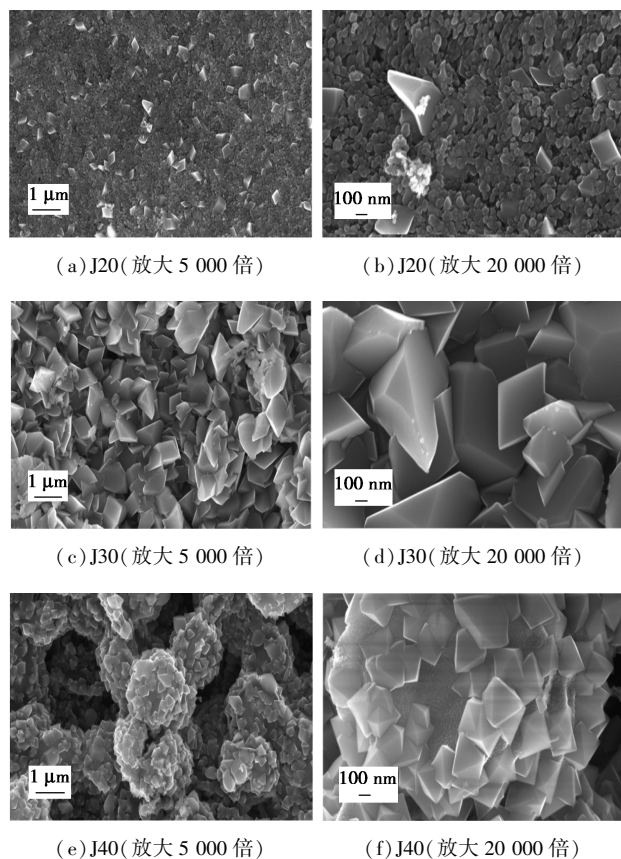


图 1 不同浸渍时间制备 Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜的 SEM 图

J30 的晶粒尺寸小。可以通过推断得出结论:J40 比表面积要比 J30 显著增大。通常情况下,毛细管吸附效果与浸渍时间成正比:浸渍时间越长,吸附到衬底表面的溶胶越多。相应的,前驱体固体薄膜的厚度也就越大。J20 的前驱体固体薄膜厚度小,高温煅烧时,前驱体高温分解,形核密度小,产生的气体可以均匀且迅速地排出来,因而形成了较多的小颗粒。J30 厚度适中,高温分解时,形核密度较大,产生的气体倾向于集中排放,因此获得大晶粒、大沟壑表面。而 J40 的厚度较大,高温分解时,形核密度迅速增大,产生的大量气体集中释放,导致形成了大孔洞,同时气体释放的巨大应力迫使晶粒分裂,从而形成了相对较小的晶粒。

对 J20-J40 样品进行 XRD 测试,结果如图 2(a)所示。在图中,薄膜的主要衍射峰出现在  $2\theta = 33.11^\circ, 35.60^\circ, 40.82^\circ, 49.41^\circ, 54^\circ, 62.37^\circ, 63.94^\circ$  附近。这些峰位与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  的标准 XRD 峰位相符,确认了薄膜的主要成分是  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。不同浸渍时间的薄膜在 XRD 图中的峰强度有所不同。随着浸渍时间的增加,XRD 峰强度增加。在对 XRD 图谱进行细致观察后发现,图谱中未出现显著的杂质相峰,这表明所制备的薄膜具有较高的相纯度。图 2(b)展示的是由不同浸渍时间所制备出的 Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜的拉曼光谱图,图中从上往下分别为浸渍时间 20、30 s 和 40 s 样品的拉曼曲线,3 个样品在  $213 \sim 215.3 \text{ cm}^{-1}, 271.5 \sim 275.8 \text{ cm}^{-1}, 382.9 \sim 387.2 \text{ cm}^{-1}$  处出现 3 个显著特征峰。这些峰位与  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  拉曼峰位 ( $221, 287, 403 \text{ cm}^{-1}$ ) 的特征拉曼峰位相符但有所偏移<sup>[20]</sup>,表明薄膜主要由  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  组成。该结果与 XRD 测试结果相一致。发生偏移可能是由于 Ni 离子的半径与 Fe 离子存在差异,当 Ni 引入到  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶格中时,会使晶格发生畸变,原本规则的晶格结构发生改变,导致晶体内部的残余应力发生变化,从而促使拉曼峰整体发生偏移。图 2(c)、(d)是 Ni 掺杂  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  薄膜的能量色散 X 射线光谱(EDS)元素分析图及其元素图谱。如图 2(c)所示,薄膜中只含有 Ni 和 Fe 两种金属元素,且 Ni 和 Fe 均匀分布在薄膜表面。进一步分析可知, Ni 和 Fe 的质量比为 96.99% : 3.01%,原子比为 97.17% : 2.87%,如图 2(d)所示。这与实验设计的原子比 3%Ni 掺杂是基本吻合的。综合 XRD、拉曼图谱和 EDS 分析结果表明,本工作所制备的样品是 Ni 掺杂  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  薄膜。

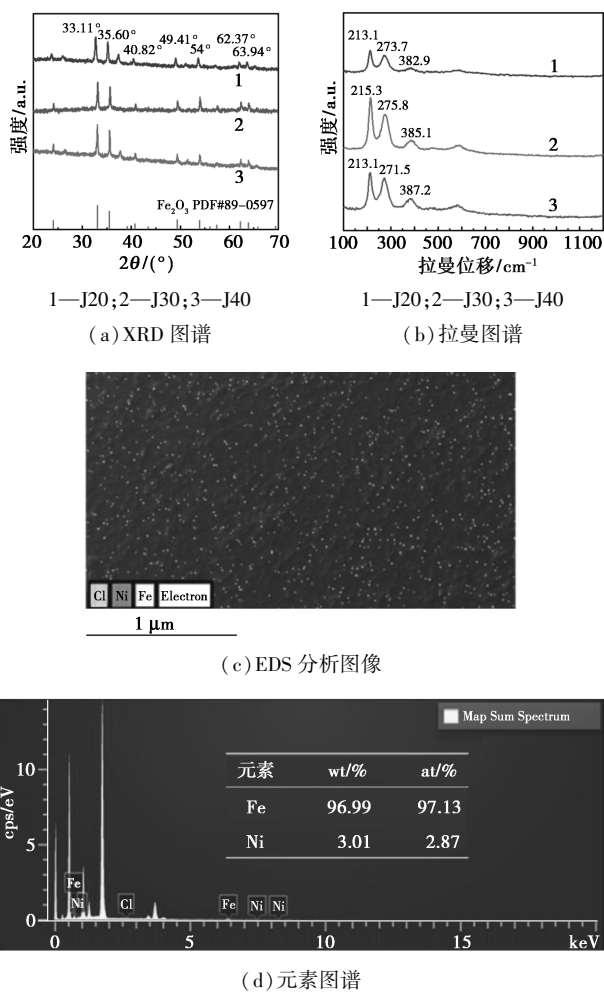
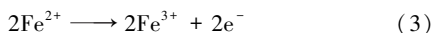
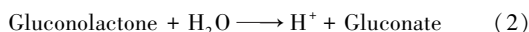
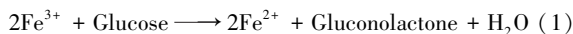


图 2 不同浸渍时间制备的 Ni 掺杂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜的 XRD、拉曼图谱及 EDS 数据

## 2.2 电化学性能及葡萄糖传感分析

铁基纳米材料 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有良好的电催化性能。葡萄糖的催化氧化过程按如下步骤进行:起始阶段,葡萄糖分子遭遇 Fe<sup>3+</sup> 的氧化作用。在此过程中,Fe<sup>3+</sup> 获取一个电子,自身转化为 Fe<sup>2+</sup>,与此同时,葡萄糖分子转变为葡萄糖内脂。紧接着,在碱性环境下,葡萄糖内脂发生水解反应,最终生成葡萄糖酸或者葡萄糖酸盐,最后 Fe<sup>2+</sup> 失去一个电子还原成 Fe<sup>3+</sup>,完成氧化还原过程<sup>[16]</sup>。具体反应式如式(1)~(3)所示:



从图 3(a)中可以看出,在正电位下,不同浸渍时间的氧化铁薄膜都有一定的电化学活性面积;其中浸渍时间 40 s 的样品,CV 曲线封闭的面积更大,有更大电化学活性面积,活性位点更多,表明 40 s 的浸渍时间进一步提高了薄膜的电化学活性。根据 SEM 图像可以推断出,由于浸渍时间的提高,团聚

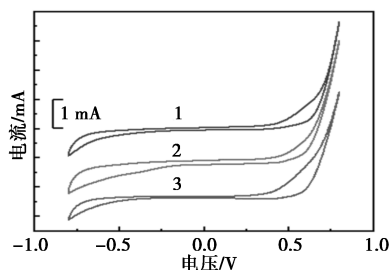
效果加强,形成的孔隙结构提供了更多的活性位点和活性面积。因此,J40 样品具有最好的氧化还原性能,适合用于葡萄糖溶液的电化学检测。

本文以浸渍时间为 40 s 的 Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FTO 电极(J40)为工作电极、Ag/AgCl 为参比电极、铂丝为对电极的三电极系统中,研究了 Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FTO 电极的电化学性能。图 3(b)为 Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FTO 电极在 0.1 mol/L NaOH 溶液下在不同扫描速率的 CV 曲线。从图中可以看出,随着扫描速率的提高,单位时间内施加在电极上的电位变化越大,导致电极表面的反应速率加快。Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FTO 电极的峰电流随着扫描电压的增大而增大。图 3(b)的插图 Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FTO 电极在 0.1 mol/L NaOH 溶液下,峰电流与扫描速率的拟合曲线,从图中我们可以发现,峰值电流与扫描速率成线性关系,线性关系的方程为  $Y = 1.86 \times 10^{-3} X + 0.11$  ( $R^2 = 0.994$ ),线性关系较好,说明电化学反应过程存在表面反应,电子的转移较快。

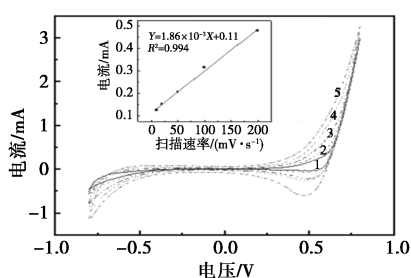
图 3(c)为 FTO 电极和 Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FTO 电极分别在无葡萄糖和在 1 mmol/L 葡萄糖下的 CV 曲线。针对两种电极,分别在 0.1 mol/L NaOH 溶液以及 1 mmol/L 葡萄糖溶液环境下,开展了循环伏安曲线测试。测试结果显示,在 0.1 mol/L NaOH 溶液这一相同条件下,Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FTO 电极所产生的响应电流,相较于 FTO 电极的电流响应值有着显著提升。这一现象充分表明,Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FTO 的介入改变了 FTO 电极原有的性能。进一步在 0.05 mmol/L 葡萄糖溶液中测试时,能够观察到 Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FTO 电极的氧化峰电位大致处于 0.6 V。在加入葡萄糖后,CV 曲线封闭的面积增大,说明电极与葡萄糖发生了反应,与电极材料表面的活性位点进行电子交换,加快了电子传输速率,增加了电流响应。

由图 3(d)能够清晰地观察到,伴随葡萄糖浓度逐步上升,氧化峰电流呈现出逐渐增大的趋势。具体而言,当葡萄糖浓度为 0.05 mmol/L 时,对应曲线的氧化峰电流相对处于较低水平;而当浓度提升至 1 mmol/L 时,该曲线的氧化峰电流出现了显著的增大。这一现象充分说明,葡萄糖浓度越高,其在 Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FTO 电极表面所发生的氧化反应速率就越快,进而产生的电流也就越大。同时,CV 曲线封闭的面积在不断减少。CV 曲线封闭面积与电极反应过程中转移的电荷量有关。当葡萄糖浓度较低时,电极表面有足够的活性位点供葡萄糖分子吸附和反应,反应过程相对较为充分,电荷转移量较大,所以曲线封闭面积较大<sup>[2]</sup>。随着葡萄糖浓度增加,活性

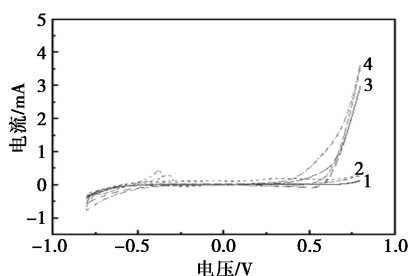
位点逐渐被占据并趋于饱和,电极表面可用于反应的有效活性面积相对减小,导致反应过程中电荷转移量相对减少,从而使曲线封闭面积不断减小。



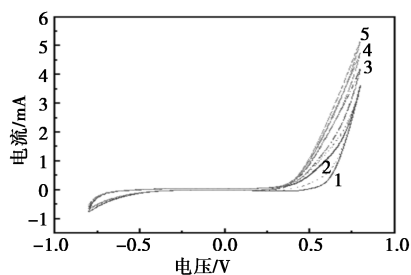
1—J20;2—J30;3—J40  
(a) J20-J40 的 CV 曲线



1—10 mV/s;2—20 mV/s;3—50 mV/s;4—100 mV/s;  
5—200 mV/s  
(b) J40 在 0.1 mol/L NaOH 溶液下在不同扫描速率的 CV 曲线及其氧化峰的峰值电流与扫描速率的拟合曲线



1—FTO 在 NaOH 溶液;2—FTO 在葡萄糖溶液;3—FTO/  
Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 NaOH 溶液;4—FTO/Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在葡萄糖溶液  
(c) FTO 电极和 J40 别在无葡萄糖和在 0.05 mmol/L 葡萄糖下的 CV 曲线

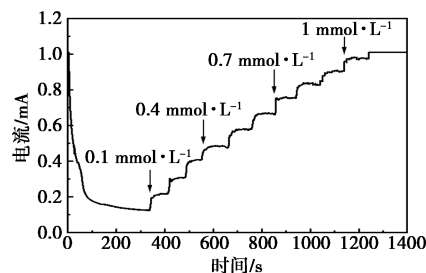


1—0.05 mmol/L;2—0.1 mmol/L;3—0.3 mmol/L;  
4—0.5 mmol/L;5—1 mmol/L  
(d) J40 在低浓度葡萄糖下的 CV 曲线

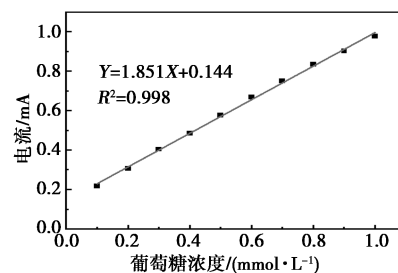
图 3 电化学测试图谱

进一步深入研究 J40 对不同葡萄糖溶液浓度随

时间的连续变化响应。如图 4(a)所示,响应电流随葡萄糖浓度的增大而增大,并随着间隔滴加的次数呈现出阶梯状。如图 4(b)所示,校准曲线的关系式为  $Y=0.851X+0.144$ , 相关系数  $R^2=0.998$ , 当葡萄糖浓度处于 0.1~1 mmol/L 的区间内时,葡萄糖浓度与响应电流之间呈现出良好的线性关联。通过对线性部分的斜率进行计算,并将所得斜率除以电极的表面积后能够得出,此电极的灵敏度数值为 0.212 mA·L/(mmol·cm<sup>2</sup>)。张超<sup>[16]</sup>所制备的铁基纳米材料无酶电化学葡萄糖传感器灵敏度为 0.1944 mA·L/(mmol·cm<sup>2</sup>),而本文制备的传感器在灵敏度上有更好的表现。而在检测范围中,所制备的铁基纳米阵列结构的传感器检测范围在 1~1 664 μmol/L,具有更大的检测范围,且能检测到非常微小的葡萄糖浓度变化,而本文所制备的传感器检测范围较小,适用范围小。在后续实验中以此为目标,继续改进器件性能。



(a) J40 在不同浓度葡萄糖滴定下的 I-t 曲线



(b) 响应拟合曲线

图 4 J40 对葡萄糖浓度梯度响应测试图

### 3 结论

(1) 采用浸渍提拉镀膜法制备了 Ni 掺杂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜/FTO 电极。浸渍时间对 Ni 掺杂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜晶粒尺寸和表面形貌具有显著影响:浸渍时间 20~30 s 范围内,晶粒尺寸呈现变大的趋势,但在进一步增加到 40 s 时,晶粒尺寸反而变小;在浸渍时间为 20~40 s 范围内,表面粗糙度一直增大,40 s 时出现了较多的大孔洞和大尺寸微米球。

(2) Ni 掺杂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜/FTO 电极对 0.05~

1 mmol/L 葡萄糖溶液具有较好的响应。在碱性条件下,电极对 0.1~1 mmol/L 葡萄糖溶液呈现优异的线性响应,该电极的灵敏度为 0.212 mA·L/(mmol·cm<sup>2</sup>)。优异的葡萄糖传感性能主要取决于较多的、由纳米颗粒组成的 3D 微米球和大孔洞,提供了较大的比表面积和暴露出更多的活性位点,为葡萄糖的捕获与化学反应提供了便利条件。

### 参考文献

- [1] 刘悦佳. Fe 基 MOF 衍生物的无酶葡萄糖电化学传感体系的构筑与性质研究[D]. 长春:东北大学, 2021.
- [2] 孙晓亮. 石墨烯及其复合材料葡萄糖传感器的制备及电化学腐蚀改性研究[D]. 北京:北京邮电大学, 2021.
- [3] 李雪梅, 公卫景, 秦国超, 等. 基于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CeO<sub>2</sub> 类过氧化物模拟酶的葡萄糖比色传感检测[J]. 分析试验室, 2022, 41(12): 1545-1550.
- [4] 郭澳环, 李苹, 王光丽. 基于 Hg<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] 纳米酶的多功能酶级联传感体系检测葡萄糖和酸性磷酸酶[J]. 分析测试学报, 2023, 42(4): 488-494.
- [5] Wang P, Rong J, Fan Q, *et al.* Hematite decorated with Ni metal-organic framework for sensitive photoelectrochemical sensing of glucose[J]. *Talanta*, 2025, 289: 127758.
- [6] Fan M, Zhu S, Zhang Q, *et al.* Sensitive photoelectrochemical sensing of glucose using hematite decorated with NiAl-layered double hydroxides[J]. *Food Chemistry*, 2023, 405: 134883.
- [7] 何原子, 丁春华, 肖宇, 等. 纳米 Au 修饰煤基活性炭固载葡萄糖氧化酶生物传感器的研究[J]. 现代化工, 2020, 40(1): 129-133.
- [8] 高难, 王帅澎, 刘旭, 等. 银-金双金属纳米管的可控制备及其对汗液中葡萄糖的无创检测[J]. 分析化学, 2021, 49(10): 1640-1648.
- [9] Hernández-Ramírez D, Mendoza-Huizar L H, Galán-Vidal C A, *et al.* Development of a non-enzymatic glucose sensor based on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles-carbon paste electrodes [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169(6): 067507.
- [10] 唐晓兰, 赵建伟, 秦丽溶, 等. MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ni 分级微纳阵列用于高效无酶葡萄糖传感器的研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2023, 45(3): 222-231.
- [11] 唐逸珺, 任佳璐, 丁永玲, 等. 钴铜掺杂煤沥青基多孔炭复合材料的制备及其在传感检测中的应用[J]. 现代化工, 2025, 45(3): 176-183.
- [12] 夏海艳, 王新天, 刘丽霞, 等. 纳米材料应用于无酶电化学传感器研究进展[J]. 分析科学学报, 2023, 39(2): 240-247.
- [13] 刘远欣, 秦丽溶, 赵建伟, 等. 基于合金细丝负载铜钴氧化物的无酶葡萄糖传感器研究[J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(9): 173-180.
- [14] 李露露. 基于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有序多孔材料的制备及其在非酶葡萄糖传感和超级电容器中的应用研究[D]. 扬州:扬州大学, 2018.
- [15] 任浩楠. 基于氧化镍模板原位制备镍基金属有机框架及其葡萄糖传感性能研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2024.
- [16] 张超. 铁基纳米阵列结构的构建及葡萄糖传感性能研究[D]. 武汉:武汉科技大学, 2015.
- [17] 王智鹏. 微等离子体制备镍铁层状氢氧化物用于析氧反应及葡萄糖、双氧水的非酶检测[D]. 成都:四川师范大学, 2021.
- [18] Li Z, Zhang W, Yin L, *et al.* A highly sensitive flexible sensor based on the MXene/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite structure applied for the simultaneous detection of glucose and uric acid [J]. *Talanta*, 2025, 284: 127291.
- [19] He L, Ma X, Li Y, *et al.* A novel self-powered sensor based on Ni(OH)<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanode for glucose detection by converting solar energy into electricity [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 907: 164132.
- [20] Li S, Zhang H, Wu J, *et al.* Shape-control fabrication and characterization of the airplane-like FeO(OH) and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures [J]. *Crystal Growth & Design*, 2006, 6(2): 351-353. ■

### 中化装备入选上市公司“英华示范案例”

近日,由《中国基金报》主办的“2025 中国资本市场发展论坛”揭晓“2025 中国上市公司英华示范案例”,中化装备同时摘得“优秀 CFO”“优秀董秘”两项大奖,彰显出其财务治理与投资者关系工作获得资本市场高度认可。

近两年来,中化装备以“资本运作+产业整合”双轮驱动,打出资产重组、并购融资组合拳,彰显董事会核心职能与责任。2024 年,中化装备高效完成对装备卢森堡 100% 股权处置的重大资产重组工作,大幅改善企业经营情况、资

产质量和财务状况,有力保护了中小股东利益。2025 年 7 月,中化装备继续推出发行股份购买益阳橡胶机 100% 股权、蓝星(北京)化工机械 100% 股权募集配套资金暨关联交易预案。若此次交易顺利完成,中化装备将补齐橡胶机械与化工装备双赛道核心资产,实现产品矩阵、品牌渠道及战略客户资源全面协同,营收规模与盈利质量同步跃升,行业地位、抗周期能力及长期股东回报均进入新一轮上行通道。

(中化装备)