



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106814123 B

(45)授权公告日 2019.03.05

(21)申请号 201611174558.7

(22)申请日 2016.12.19

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106814123 A

(43)申请公布日 2017.06.09

(73)专利权人 华中科技大学
地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号

(72)发明人 肖菲 张艳 肖健 王露

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心
42201

代理人 许恒恒

(51)Int.Cl.
G01N 27/48(2006.01) (续)

(56)对比文件
CN 102875805 A,2013.01.16,
CN 103680970 A,2014.03.26,
杜雨晴等.三维结构金纳米花的快速可控合成及其分析应用研究.《分析测试学报》.2012,第31卷(第9期),第1058-1063页.

Hongcai Gao等.Mussel-Inspired Synthesis of Polydopamine-Functionalized Graphene Hydrogel as Reusable Adsorbents

(54)发明名称

一种金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极、其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极、其制备方法及在对乳腺癌细胞的电化学检测中的应用。该复合纸电极的电催化活性组分是金纳米花,催化剂载体是三维多孔石墨烯骨架。本发明以多巴胺协助一锅自组装得到金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯复合材料,利用水进行分散抽滤得到功能化石墨烯纸。该方法过程简单,易控制,可获得形貌可控的功能化石墨烯产品。由于金纳米花/离子液体-

for Water Purification.《Applied Materials and Interfaces》.2012,第5卷第425-432页.

Fei Xiao等.Coating Graphene Paper with 2D-Assembly of Electrocatalytic Nanoparticles: A Modular Approach toward High-Performance Flexible Electrodes.《Acs Nano》.2011,第6卷(第1期),第100-110页.

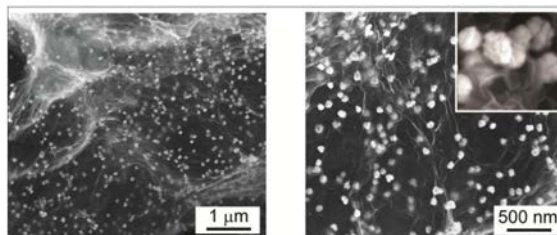
Yimin Sun等.Sandwich-structured nano hybrid paper based on controllable growth of nanostructured MnO₂ on ionic liquid functionalized graphene paper as a flexible supercapacitor electrode.《Nanoscale》.2015,第7卷第7790-7801页.

Yimin Sun等.Ultrasonic-electrodeposition of PtPd alloy nanoparticles on ionic liquid-functionalized graphene paper: towards a flexible and versatile nano hybrid electrode.《Nanoscale》.2015,第8卷第1523-1534页. (续)

审查员 马慧媛

权利要求书1页 说明书8页 附图4页

石墨烯复合材料中不同组分的独特结构性质和协同效应,当该功能化石墨烯纸电极用于检测一种小分子代谢物活性氧自由基-过氧化氢(H₂O₂)时,性能优良。



CN 106814123 B

[接上页]

(51) Int.Cl.

G01N 27/327(2006.01)

(56) 对比文件

Meiling Wang等.Facile synthesis of Au supported on ionic liquid

functionalized reduced graphene oxide for simultaneous determination of Sunset yellow and Tartrazine in drinks. 《Sensors and Actuators B: Chemical》.2015, 第216卷第578-585页.

1. 一种金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极的制备方法,其特征在于,其包括如下步骤:

(1) 将氧化石墨烯、多巴胺、亲水性有机离子液体和氯金酸溶于水中,混合均匀得到混合溶液;所述混合溶液中氧化石墨烯、多巴胺、离子液体以及氯金酸的质量比为1:0.3~1:2~8.05:0.2~0.725;

(2) 将步骤(1)得到的混合溶液在80~100℃进行自组装反应5~10小时后,水洗、冷冻干燥,得到金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶;

(3) 将步骤(2)得到的金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶加入水中,进行分散,得到分散液,过滤除去水,干燥后得到所述金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极。

2. 如权利要求1所述的纸电极的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑磺酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-2-甲基咪唑酸式硫酸盐、1-丁基-2-甲基咪唑盐酸盐、1-丁基-2-甲基咪唑硝酸盐或1-丁基-2-甲基咪唑盐。

3. 如权利要求1所述的纸电极的制备方法,其特征在于,步骤(3)中所述分散液中金纳米花修饰的功能化石墨烯的浓度为0.4~2mg/mL。

4. 如权利要求1所述的纸电极的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述过滤方法为采用砂芯漏斗抽滤,所述抽滤采用的滤膜为聚四氟乙烯膜、聚偏氟乙烯膜或纤维素滤膜。

5. 如权利要求1所述的纸电极的制备方法,其特征在于,步骤(3)所述分散为采用超声分散,所述超声分散的功率为80~200W,超声时间为0.4~1小时。

6. 一种金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极,其特征在于,其按照如权利要求1~5任意一项所述的纸电极的制备方法制备得到。

7. 如权利要求6所述的纸电极,其特征在于,所述纸电极的厚度为10~50微米,面积密度为0.50~2毫克/平方厘米,体积密度为0.42~1.5克/立方厘米。

8. 一种如权利要求6或7所述的金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极的应用,其特征在于,应用于电化学生物传感器。

9. 如权利要求8所述的应用,其特征在于,所述电化学生物传感器用于检测细胞分泌的过氧化氢的浓度。

一种金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极、其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学生物传感器领域,更具体地,涉及一种金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 癌症由于其流行率高复发率和潜在的致死率,已成为世界各地医学界共同面临的巨大难题。目前可用的癌症临床诊断方法主要基于使用计算机断层扫描的成像技术和细胞形态学分析或组织病理学,通过磁共振成像、X射线、乳房X线照相术、内窥镜检查 and 超声检查癌症等。然而这些临床医学诊断技术只有当癌细胞大量增殖、侵袭周围组织甚至转移到整个身体才能检测出癌症的存在,缺乏必要的敏感性,失去了癌症早期发现的时机,增加了癌症治疗的难度,降低了癌症患者的存活率。因此,开发能用于早期癌症诊断和评价治疗效果的新方法刻不容缓。癌症生物标志物是由肿瘤分泌的特异性分子探针或身体对肿瘤发生的应答。灵敏快速检测癌症生物标志物对于原发性癌症的早期诊断、分类、预后和治疗至关重要。过氧化氢(H_2O_2)是线粒体中大多数氧化酶的许多反应的副产物,与体内细胞生长和增殖的调节有关。研究表明,活细胞在刺激下分泌一定量的氧化应激反应诱导的 H_2O_2 ,其通过膜扩散到细胞外以保持细胞内 H_2O_2 浓度在正常水平。最新的实验数据证明,由于肿瘤的快速增殖,多种不同类型的肿瘤细胞比正常细胞释放更多的 H_2O_2 。因此,活细胞在应激情况下释放的 H_2O_2 的水平可作为新一代癌症生物标志物。研发可用于测定细胞释放过氧化氢浓度的超灵敏分析检测方法对于癌症的检测具有重要意义。

[0003] 目前用于检测 H_2O_2 的常规分析方法包括滴定法、分光光度法、化学发光法、荧光光谱法、色谱法等。与这些方法相比,电分析方法具有灵敏度高、选择性好、响应快速、仪器简单、操作简便等优势,被认为是具有广阔应用前景的分析技术,用于在临床相关靶的原位,实时体外和体内检测。组装电化学传感器用于电分析测试的核心是开发高性能的电极系统。传统用于构筑 H_2O_2 电化学传感器的电极系统的活性材料是对于 H_2O_2 有特异性催化能力的酶,如辣根过氧化物酶等。然后酶电极存在着诸多缺点,如稳定性差、价格昂贵、制备过程复杂等缺点,制约其进一步广泛应用。随着纳米技术的发展,各种具有新型纳米结构的材料不断涌现。特别是贵金属(如金、铂、钯)纳米材料,具有高效电子传输,良好的化学稳定性和生物相容性,尤其对于 H_2O_2 的电化学氧化还原反应具有优异的催化性能。以金属纳米材料构筑无酶电化学传感器的电极系统,可以显著提高传感器的灵敏度、选择性和稳定性。与传统的酶传感器相比,基于纳米材料的无酶型传感器稳定性更高,制备过程更简便,成本更低廉,应用前景更为广阔。

[0004] 在纳米催化剂的显著发展同时,纳米催化剂载体材料的发展也受到越来越多的关注,因为它在控制纳米催化剂的形态、尺寸和分布方面起着重要作用,其对催化活性和纳米催化剂的稳定性具有巨大的影响。三维石墨烯组装的整体式多孔材料如石墨烯泡沫,石墨烯水凝胶和石墨烯气凝胶,具有高的电子导电性和良好的化学稳定性,源于其构造块石墨

烯纳米片,并且具有高的表面积,体积比和良好的机械稳定性到他们独特的三维多孔结构,它们被用作一个理想的支撑平台,因此可以用于各种可持续发展的应用领域,如能量储存和对话,吸附,分离,催化和传感。然而,由于缺乏石墨烯表面上的官能团,纳米催化剂在石墨烯载体上的负载量不足,最终导致其构筑的无酶电化学传感器的灵敏度、选择性和稳定性差,此外,这些基于石墨烯的宏观组件可加工性差,这也限制了它们的大规模应用。

发明内容

[0005] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求,本发明提供了一种金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极及其制备方法和应用,其目的在于通过制备金纳米花修饰的离子液体功能化的石墨烯纸电极,并将其应用于电化学生物传感器,由此解决现有技术的基于纳米材料的无酶型传感器负载量低、灵敏度低、稳定性差的技术问题。

[0006] 为实现上述目的,按照本发明的一个方面,提供了一种金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极的制备方法,其包括如下步骤:

[0007] (1) 将氧化石墨烯、多巴胺、亲水性有机离子液体和氯金酸溶于水中,混合均匀得到混合溶液;

[0008] (2) 将步骤(1)得到的混合溶液在80~100℃进行自组装反应5~10小时后,水洗、冷冻干燥,得到金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶;

[0009] (3) 将步骤(2)得到的金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶加入水中,进行分散,得到分散液,过滤除去水,干燥后得到所述金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯纸电极。

[0010] 步骤(1)所述离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑磺酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-2-甲基咪唑酸式硫酸盐、1-丁基-2-甲基咪唑盐酸盐、1-丁基-2-甲基咪唑硝酸盐或1-丁基-2-甲基咪唑盐。

[0011] 优选地,步骤(1)所述亲水性有机离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐。

[0012] 优选地,步骤(1)所述混合溶液中氧化石墨烯、多巴胺、离子液体以及氯金酸的质量比为1:0.3~1:2~8.05:0.2~0.725。

[0013] 优选地,步骤(3)中所述分散液中金纳米花修饰的功能化石墨烯的浓度为0.4~2mg/mL。

[0014] 优选地,步骤(3)所述过滤方法为采用砂芯漏斗抽滤,所述抽滤采用的滤膜为聚四氟乙烯膜、聚偏氟乙烯膜或纤维素滤膜。

[0015] 优选地,步骤(3)所述分散为采用超声分散,所述超声分散的功率为80~200W,超声时间为0.4~1小时。

[0016] 按照本发明的另一个方面,提供了一种金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极,其按照所述的纸电极的制备方法制备得到。

[0017] 优选地,所述纸电极的厚度为10~50微米,面积密度为0.50~2毫克/平方厘米,体积密度为0.42~1.5克/立方厘米。

[0018] 按照本发明的另一个方面,提供了一种金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯纸电极的应用,应用于电化学生物传感器,所述电化学生物传感器优选用于癌症诊断。

[0019] 优选地,所述电化学生物传感器用于检测细胞分泌的双氧水的浓度。

[0020] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,能够取得下列有益效果。

[0021] (1) 本发明通过自组装得到的三维网状石墨烯凝胶稳定性、分散性均良好,且易加工,制备过程简单,成本低廉。

[0022] (2) 本发明中多巴胺的使用使得氧化石墨烯能够在低温下发生水热反应,完成低温自组装,同时在离子液体-石墨烯支架上同时原位生长金纳米花。

[0023] (3) 本发明所获得的石墨烯纳米组装体显示出特殊的三维多孔结构,其中高活性电催化剂金纳米花良好地分散在离子液体-石墨烯支架上。并且亲水性离子液体分子在石墨烯纳米片上的接枝不仅避免了其在自组装期间的团聚和有序堆叠,而且还赋予了离子液体-石墨烯材料独特亲水性能,其可以容易地分散在水溶液中,并通过抽滤形成无支撑柔性的金纳米花/离子液体-石墨烯纸状材料,可加工性良好。

[0024] (4) 本发明中制备的无支撑金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极材料具有柔性、轻便、灵活等优点,用于精确和灵敏现场诊断和现场诊断。

[0025] (5) 本发明的金纳米例子表现出独特的纳米花结构,石墨烯骨架上接枝的离子液体分子能为金纳米花的成核和生长提供更多的成核位点,提高其负载量和分散性,使其对于 H_2O_2 还原具有的高电催化活性,提高了其作为基于 H_2O_2 检测的无酶电化学生物传感器的灵敏度和选择性。

[0026] (6) 本发明中制作的金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极用于超灵敏检测从不同乳腺细胞分泌的 H_2O_2 的量时,可以区分正常乳腺细胞与癌症乳腺细胞,这使得其在癌症的病理诊断具有巨大的应用潜力。

[0027] (7) 本发明操作工艺简单,检测快速,准确性好。此外,本发明制备的生物传感器应用于乳腺细胞样品的检测。这些结果均表明,本发明的无酶生物传感器具有灵敏度高、检出限低、线性范围宽等优点,适用于区别正常乳腺细胞和癌症乳腺细胞。

附图说明

[0028] 图1是本发明实施例1制备的金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯的红外表征图:a为实施例1制备得到的金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯材料;b为石墨烯和多巴胺的组装体;c为前驱体氧化石墨烯;

[0029] 图2是本发明实施例1制备的三维离子液体功能化石墨烯凝胶的不同放大倍数的扫描电镜图;

[0030] 图3是本发明实施例1制备的金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯凝胶的不同放大倍数的扫描电镜图;

[0031] 图4是本发明实施例1制备的金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极实物图;

[0032] 图5是本发明实施例1制备的金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极在 0.1mol/L 磷酸缓冲盐溶液(PBS)中不同浓度的 H_2O_2 的循环伏安图;扫描速率: $50\text{毫伏/秒}(\text{mV/s})$;

[0033] 图6为本发明的金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极加入不同浓度 H_2O_2 的计时电流响应曲线,支持电解质为 0.1mol/L PBS (PH=7)。内插图分别为加入低浓度 H_2O_2 的放大的计时电流响应曲线和相应的浓度-电流密度标准曲线;

[0034] 图7为本发明的金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极对不同乳腺细胞HBL-100、MDA-

MB-231和MCF-7中加入10 μ L 0.01mg/mL的N-甲酰基甲硫基-亮氨酸基-苯丙氨酸 (fMLP) 的计时电流响应曲线。

具体实施方式

[0035] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0036] 本发明提供了一种金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯纸电极,其制备方法,包括如下步骤:

[0037] (1) 将氧化石墨烯、多巴胺、亲水性有机离子液体和氯金酸依次溶于水中,混合均匀得到混合溶液;具体操作步骤为:

[0038] a. 配置浓度为2~5mg/mL的氧化石墨烯分散液、2~5mg/mL前驱体多巴胺溶液、1g/mL的氯金酸溶液;

[0039] b. 将氧化石墨烯分散液和多巴胺溶液混合,并超声处理使得溶液混合均匀;

[0040] c. 在上述混合物加入亲水性有机离子液体,再次超声处理,促进其分散混合均匀;

[0041] d. 将配置好的氯金酸溶液与上述溶液混合均匀得到混合溶液;

[0042] 步骤(1)所述离子液体为亲水性离子液体,包括1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑磺酸盐、1-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-2-甲基咪唑酸式硫酸盐、1-丁基-2-甲基咪唑盐酸盐、1-丁基-2-甲基咪唑硝酸盐或1-丁基-2-甲基咪唑盐,优选为1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐,其密度为1.21g/mL。

[0043] 步骤(1)所述混合溶液中氧化石墨烯、多巴胺、离子液体以及氯金酸的质量比为1:0.3~1:2~8.05:0.2~0.725,优选为1:0.3~1:3~6.05:0.4~0.6。

[0044] (2) 将步骤(1)得到的溶液在80~100 $^{\circ}$ C进行自组装反应5~10小时后,水洗、冷冻干燥,得到所述金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯凝胶;

[0045] (3) 将步骤(2)得到的金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶加入水中,进行分散,得到分散液,过滤除去水,干燥后得到所述金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯纸电极。

[0046] 步骤(3)中所述分散液中金纳米花修饰的功能化石墨烯的浓度为0.4~2mg/mL。

[0047] 步骤(3)所述过滤方法为采用砂芯漏斗抽滤,所述抽滤采用的滤膜为聚四氟乙烯膜、聚偏氟乙烯膜或纤维素滤膜中的任意一种。

[0048] 步骤(3)所述干燥为在空气中自然晾干,自然晾干是指在自然环境中,空气干燥10~24小时。

[0049] 步骤(3)所述分散为采用超声分散,所述超声分散的功率为80~200W,超声时间为0.4~1小时。

[0050] 按照上述方法制备得到的金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯纸电极,厚度为10~50微米,面积密度为0.50~2毫克/平方厘米,体积密度为0.42~1.5克/立方厘米。

[0051] 金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯纸电极,石墨烯纸电极(graphene paper electrode),指像纸片一样的电极,俗称纸电极,即为如附图4所示的很薄很轻的石

石墨烯电极。

[0052] 该金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯纸电极可应用于电化学生物传感器,所述电化学生物传感器优选用于癌症诊断,尤其是癌症早期诊断。该电化学生物传感器通过检测细胞分泌的双氧水的浓度来进行癌症诊断。

[0053] 该金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极生物传感器检测双氧水的方法,包括将金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极浸入不同浓度的双氧水标准溶液30秒后,采用电流-时间曲线法,进行电化学检测,通过建立不同浓度的电流密度标准曲线,计算出其检出限。标准曲线线性范围内双氧水溶液的浓度为1微摩/升($\mu\text{mol/L}$)~2.3毫摩/升(mmol/L)。检测乳腺细胞中双氧水的浓度的具体检测方法为:

[0054] 将金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极浸入不同的乳腺细胞溶液1分钟后,采用电流时间曲线法,在N-甲酰基甲硫基-亮氨酸基-苯丙氨酸刺激下进行电化学检测,区别正常乳腺细胞HBL-100与癌症乳腺细胞MDA-MB-231和MCF-7细胞。金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极浸入进行化学疗法和放射疗法之后的癌症乳腺细胞中检测其释放双氧水的浓度,来评估不同癌细胞的化学疗法和放射疗法效果。其中所述乳腺细胞选自HBL-100、MDA-MB-231和MCF-7,也可用于其他细胞包括正常细胞和癌细胞的检测。

[0055] 纳米材料的电催化活性与其形貌和分散性直接相关。与金纳米粒子、金纳米棒相比,金纳米花状的表面催化活性位点更多、催化能力更强。将金纳米花分散在三维多孔的离子液体功能化石墨烯组装体表面,三维多孔石墨烯骨架具有稳定性高、表面积大等优点,是负载金纳米花优良的载体;而石墨烯骨架上接枝的离子液体分子能为金纳米花的成核和生长提供更多的成核位点,提高其负载量和分散性;同时通过亲水型离子液体的功能化,能实现石墨烯组装体从疏水型向亲水型的转化,从而使离子液体功能化的石墨烯组装体能够通过分散在水溶液中,抽滤成膜,制备新型的柔性石墨烯复合纸电极,进一步扩宽其应用范围。

[0056] 本发明制备得到的复合纸电极的电催化活性组分是金纳米花,催化剂载体是三维多孔石墨烯骨架。本发明以多巴胺协助一锅自组装得到金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯复合材料,利用水进行分散抽滤得到功能化石墨烯纸。该方法过程简单,易控制,可获得形貌可控的功能化石墨烯产品。由于金纳米花/离子液体-石墨烯复合材料中不同组分的独特结构性质和协同效应,当该功能化石墨烯纸电极用于检测一种小分子代谢物活性氧自由基-过氧化氢(H_2O_2)时,性能优良。基于金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极的电化学传感器能灵敏检测不同乳腺细胞包括正常乳腺细胞HBL-100与癌症乳腺细胞MDA-MB-231和MCF-7分泌的微量 H_2O_2 ,从而能区分正常乳腺细胞与癌症乳腺细胞。

[0057] 以下为实施例:

[0058] 实施例1

[0059] 称取80mg氧化石墨烯超声分散于20ml水中配置4mg/mL的氧化石墨烯分散液,称取40mg多巴胺搅拌溶于20ml水中形成2mg/mL前驱体多巴胺溶液。将上述配置好的氧化石墨烯分散液和多巴胺溶液混合,并超声处理使得溶液混合均匀;接着在上述混合物加入0.2mL 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体,再次超声处理,促进其分散混合均匀;取0.05mL 1g/mL的氯金酸溶液与上述溶液混合均匀。

[0060] 取上述混合溶液于玻璃瓶中放在90℃烘箱中静置处理6小时(即进行自组装反应6小时),得到三维网状石墨烯凝胶。将得到的三维网状石墨烯凝胶用水冲洗,并在真空冷冻

干燥机中进行干燥处理。图2是本实施例制备的三维离子液体功能化石墨烯凝胶的不同放大倍数的扫描电镜图,图3是本实施例制备的金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯凝胶的不同放大倍数的扫描电镜图。

[0061] (2) 将步骤(1)获得的30mg金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶超声0.5小时分散于60mL水中形成均匀的分散液,超声功率为100W。此分散液通过布氏漏斗,使用聚四氟乙烯滤膜进行减压抽滤,在自然环境中,空气干燥24小时,滤膜脱落得到厚22 μ m、直径5cm大、质量为26.7mg的圆形功能化的复合石墨烯纸,如图4所示,其面积密度为1.36毫克/平方厘米,体积密度为0.618克/立方厘米。

[0062] 为了证实多巴胺、离子液体在本发明的石墨烯纸电极制备过程中的作用,本发明将三种不同的材料均在90 $^{\circ}$ C的条件下进行水热反应6个小时以后进行红外分析,图1是本发明实施例1制备的金纳米花修饰的三维离子液体功能化石墨烯的红外表征图:a为实施例1制备得到的金纳米花修饰的离子液体功能化石墨烯材料;b为石墨烯和多巴胺的组装体;c为前驱体氧化石墨烯。

[0063] b与c对比可以说明:在DA(多巴胺)的存在下经水热处理后,G0(氧化石墨烯纳米片)被还原并自组装成GF(石墨烯支架-框架结构),G0(氧化石墨烯纳米片)的含氧官能团的拉伸峰强度显著降低,表明在水热处理下通过DA有效还原G0。c图证明了IL(离子液体分子)在GF上的成功移植。

[0064] 实施案例2

[0065] (1) 金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极的制备

[0066] 称取120mg氧化石墨烯超声分散于20ml水中配置6mg/mL的氧化石墨烯分散液,称取40mg多巴胺搅拌溶于20ml水中形成2mg/mL前驱体多巴胺溶液。将上述配置好的氧化石墨烯分散液和多巴胺溶液混合,并超声处理使得溶液混合均匀;接着在上述混合物加入0.3mL 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体,再次超声处理,促进其分散混合均匀;取0.05mL 1g/mL的氯金酸溶液与上述溶液混合均匀。取上述混合溶液于玻璃瓶中放在90 $^{\circ}$ C烘箱中静置处理6小时,得到三维网状石墨烯凝胶。将得到的三维网状石墨烯凝胶用水冲洗,并真空冷冻干燥处理。

[0067] (1) 将步骤(1)获得的30mg金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶超声0.5小时分散于60mL水中形成均匀的分散液,超声功率为100W。此分散液通过布氏漏斗,使用聚四氟乙烯滤膜进行减压抽滤,在自然环境中,空气干燥24小时,滤膜脱落得到厚23 μ m、直径5cm大的圆形功能化的复合石墨烯纸。

[0068] 实施例3

[0069] (1) 金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极的制备

[0070] 称取80mg氧化石墨烯超声分散于20ml水中配置4mg/mL的氧化石墨烯分散液,称取40mg多巴胺搅拌溶于20ml水中形成2mg/mL前驱体多巴胺溶液。将上述配置好的氧化石墨烯分散液和多巴胺溶液混合,并超声处理使得溶液混合均匀;接着在上述混合物加入0.4mL 1-丁基-3-甲基咪唑磺酸盐离子液体,再次超声处理,促进其分散混合均匀;取0.05mL 1g/mL的氯金酸溶液与上述溶液混合均匀。取上述混合溶液于玻璃瓶中放在90 $^{\circ}$ C烘箱中静置处理6小时,得到三维网状石墨烯凝胶。将得到的三维网状石墨烯凝胶用水冲洗,并真空冷冻干燥处理。

[0071] (2) 将步骤(1)获得的30mg金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶超声0.5小时分散于60mL水中形成均匀的分散液,超声功率为100W。此分散液通过布氏漏斗,使用聚四氟乙烯滤膜进行减压抽滤,在自然环境中,空气干燥24小时,滤膜脱落得到厚22.5 μm 、直径5cm大的功能化的复合石墨烯纸。

[0072] 实施例4

[0073] (1) 金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极的制备

[0074] 称取80mg氧化石墨烯超声分散于20ml水中配置4mg/mL的氧化石墨烯分散液,称取40mg多巴胺搅拌溶于20ml水中形成2mg/mL前驱体多巴胺溶液。将上述配置好的氧化石墨烯分散液和多巴胺溶液混合,并超声处理使得溶液混合均匀;接着在上述混合物加入0.2mL 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体,再次超声处理,促进其分散混合均匀;取0.05mL 1g/mL的氯金酸溶液与上述溶液混合均匀。取上述混合溶液于玻璃瓶中放在100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中静置处理5小时,得到三维网状石墨烯凝胶。将得到的三维网状石墨烯凝胶用水冲洗,并真空冷冻干燥处理。

[0075] (2) 将步骤(1)获得的20mg金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶超声0.5小时分散于60mL水中形成均匀的分散液,超声功率为100W。此分散液通过布氏漏斗,使用聚四氟乙烯滤膜进行减压抽滤,在自然环境中,空气干燥24小时,滤膜脱落得到厚14 μm 、直径5cm大的圆形功能化的复合石墨烯纸。

[0076] 实施例5

[0077] (1) 金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极的制备

[0078] 称取120mg氧化石墨烯超声分散于30ml水中配置4mg/mL的氧化石墨烯分散液,称取40mg多巴胺搅拌溶于10ml水中形成4mg/mL前驱体多巴胺溶液。将上述配置好的氧化石墨烯分散液和多巴胺溶液混合,并超声处理使得溶液混合均匀;接着在上述混合物加入0.3mL 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体,再次超声处理,促进其分散混合均匀;取0.05mL 1g/mL的氯金酸溶液与上述溶液混合均匀。取上述混合溶液于玻璃瓶中放在90 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中静置处理6小时,得到三维网状石墨烯凝胶。将得到的三维网状石墨烯凝胶用水冲洗,并真空冷冻干燥处理。

[0079] (2) 将步骤(1)获得的30mg金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶超声0.5小时分散于60mL水中形成均匀的分散液,超声功率为100W。此分散液通过布氏漏斗,使用聚偏四氟乙烯滤膜进行减压抽滤,在自然环境中,空气干燥24小时,滤膜脱落得到厚24 μm 、直径5cm大的圆形功能化的复合石墨烯纸。

[0080] 实施例6

[0081] (1) 金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极的制备

[0082] 称取80mg氧化石墨烯超声分散于20ml水中配置4mg/mL的氧化石墨烯分散液,称取40mg多巴胺搅拌溶于20ml水中形成4mg/mL前驱体多巴胺溶液。将上述配置好的氧化石墨烯分散液和多巴胺溶液混合,并超声处理使得溶液混合均匀;接着在上述混合物加入0.3mL 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体,再次超声处理,促进其分散混合均匀;取0.04mL 1g/mL的氯金酸溶液与上述溶液混合均匀。取上述混合溶液于玻璃瓶中放在80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中静置处理8小时,得到三维网状石墨烯凝胶。将得到的三维网状石墨烯凝胶用水冲洗,并真空冷冻干燥处理。

[0083] (2) 将步骤(1)获得的30mg金纳米花修饰的功能化石墨烯凝胶超声0.5小时分散于70mL水中形成均匀的分散液,超声功率为120W。此分散液通过布氏漏斗,使用聚偏四氟乙烯滤膜进行减压抽滤,在自然环境中,空气干燥24小时,滤膜脱落得到厚22.3 μm 、直径5cm大的圆形功能化的复合石墨烯纸。

[0084] 材料的测试过程相同

[0085] 将制备好的1cm \times 1cm金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极浸入不同浓度的 H_2O_2 标准溶液1分钟,通过电化学工作站,利用三电极体系(Ag/AgCl电极为参比电极,铂丝电极为对电极)进行循环伏安及电流-时间测试,获得循环伏安曲线及电流时间曲线,并计算得到标准曲线及方程。如图5所示,加入双氧水之后在-0.6V时还原电流明显增大。图6为本发明的金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极加入不同浓度 H_2O_2 的计时电流响应曲线,支持电解质为0.1mol/L PBS (PH=7)。内插图分别为加入低浓度 H_2O_2 的放大的计时电流响应曲线和相应的浓度-电流密度标准曲线,由图6可以看出此电极对连续加入双氧水有着灵敏的检测效果,并在1微摩/升($\mu\text{mol/L}$) \sim 2.3毫摩/升(mmol/L)区间成良好的线性关系。

[0086] 为了考察该电极的实际应用可能性,我们对正常的乳腺细胞HBL-100与癌症乳腺细胞MDA-MB-231和MCF-7细胞进行了检测。将制备好的1cm \times 1cm金纳米花/离子液体-石墨烯纸电极浸入不同乳腺细胞中1分钟,通过电化学工作站,利用三电极体系(Ag/AgCl电极为参比电极,铂丝电极为对电极)进行电流-时间测试,测试过程中滴加10 μL 0.01mg/mL的N-乙酰基甲硫基-亮氨酸-苯丙氨酸(fMLP)刺激细胞分泌 H_2O_2 。根据电流响应信号,对应标准曲线计算出,平均每个HBL-100细胞分泌 $2.35 \times 10^{-16} \text{mol/LH}_2\text{O}_2$,每个MCF-7细胞分泌 $3.38 \times 10^{-16} \text{mol/LH}_2\text{O}_2$,每个MDA-MB-231细胞分泌 $3.71 \times 10^{-16} \text{mol/LH}_2\text{O}_2$ 。如图7所示,结果表明,相同情况下,腺癌细胞比正常乳腺细胞分泌更多的 H_2O_2 。基于这一事实,通过测定每个细胞分泌的 H_2O_2 的水平,可以建立区分不同细胞的电分析方法。

[0087] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

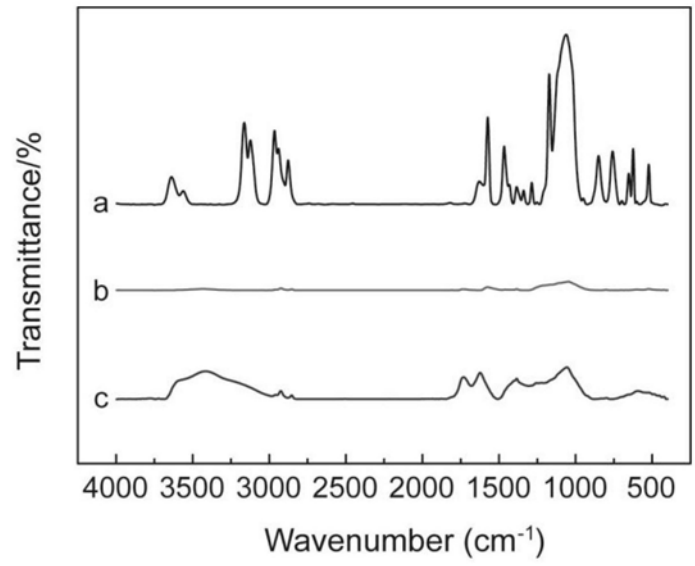


图1

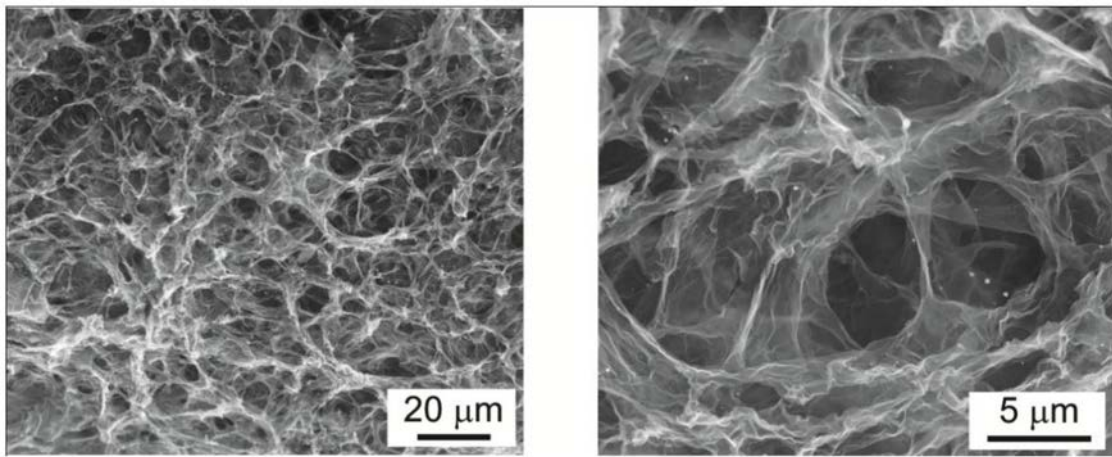


图2

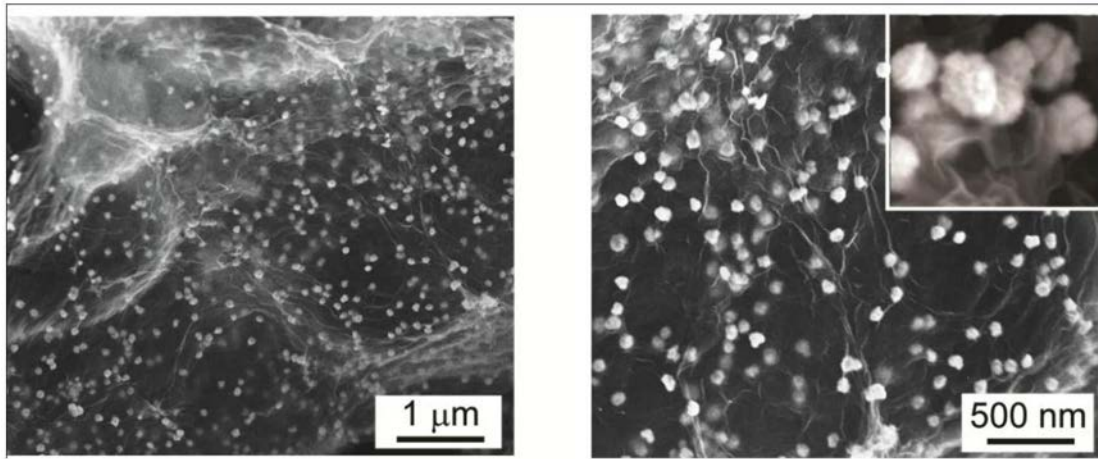


图3

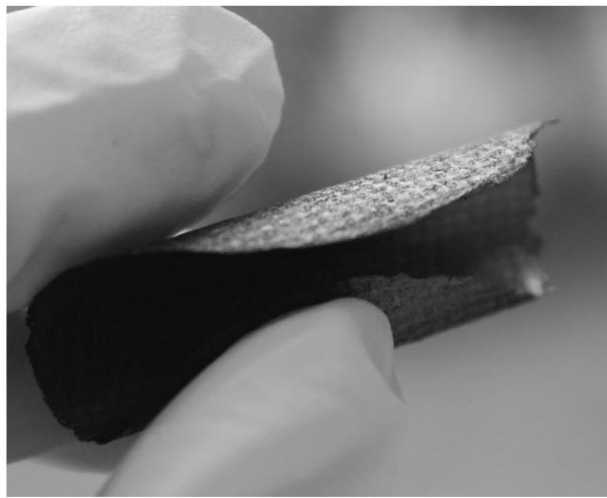


图4

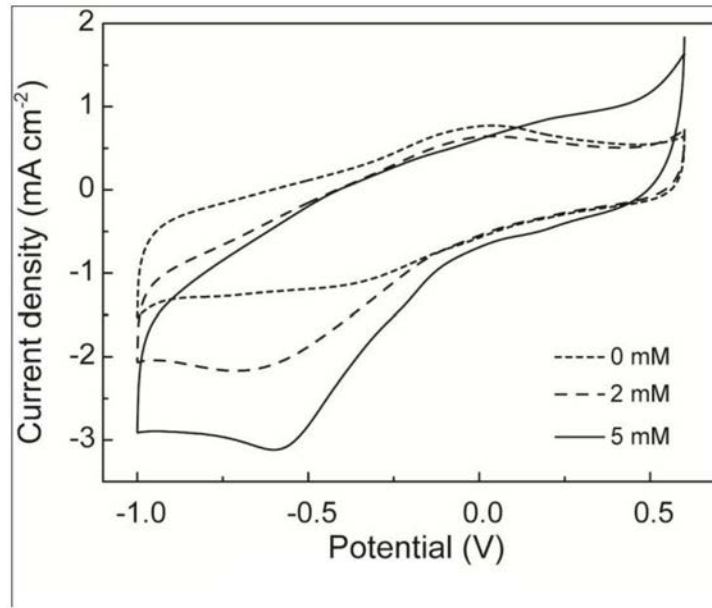


图5

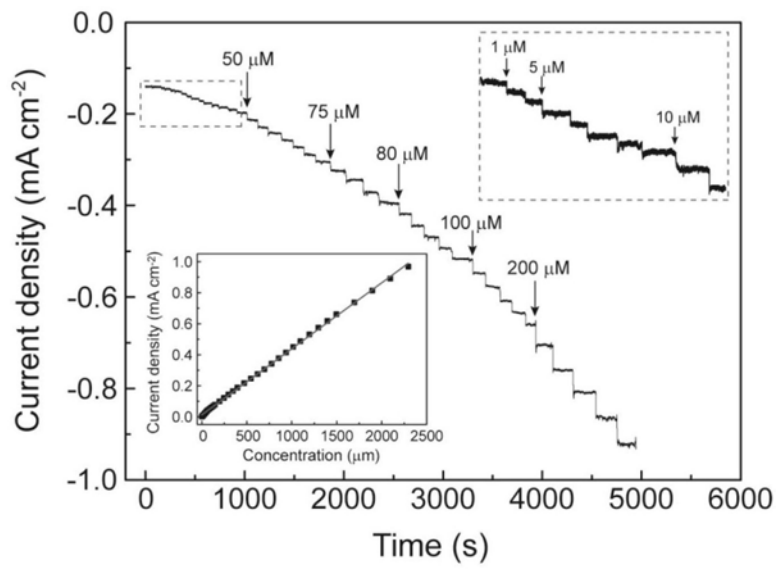


图6

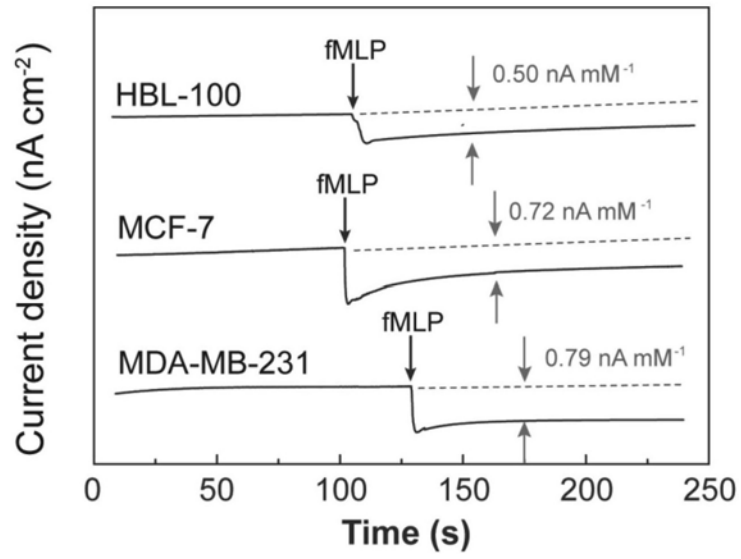


图7