

# 基于AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的光电化学传感器超灵敏检测尿酸

郭旭, 姚勇, 汪洋, 蔡燕\*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年7月22日; 录用日期: 2024年8月13日; 发布日期: 2024年8月23日

## 摘要

目的: 本研究基于Ag、Au贵金属纳米材料的局域表面等离子体共振效应(LSPR)以及优秀的导电能力, 在合成好的Ag线表面镀上一层Au, 成功合成AuAg线复合材料。用表面积大的还原氧化石墨烯-氮化碳(rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)复合材料负载AuAg线, 形成AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料, 并用于尿酸(Uric Acid, UA)的光电化学检测。在可见光照下, rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>吸收光子, 电子(e<sup>-</sup>)发生跃迁, 从价带跃迁到导带并转移到外电路产生光电流, 而空穴(h<sup>+</sup>)会转移到材料表面, h<sup>+</sup>氧化待测物溶液中的尿酸并产生e<sup>-</sup>转移到外电路, 电子流动产生光电流。由于rGO纳米片不仅具有较强的吸附能力, 还有较大的表面积, 可以吸附更多的尿酸到材料表面进行氧化, 以增强光电流。由于AuAg线有着较高的电导率以及LSPR效应, 可以加速电化学反应速率, 抑制高能载流子的重组, 可以提高光电流强度, 最终实现对尿酸的超灵敏检测。该光电传感器检测尿酸时的浓度范围为0.5~200 μmol·L<sup>-1</sup>, 检出限为0.17 μmol·L<sup>-1</sup>, 表明基于AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复合材料的光电化学传感器对尿酸具有较好的检测效果。该光电化学传感器具有制作简单、操作便捷、检测范围大等优点, 为今后这类生物小分子检测传感器的构建提供了思路。

## 关键词

金银纳米线, 还原氧化石墨烯, 石墨相氮化碳, 生物小分子, 光电化学传感器

## Ultra-Sensitive Detection of Uric Acid by Photoelectrochemical Sensors Based on AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites

Xu Guo, Yong Yao, Yang Wang, Yan Cai\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jul. 22<sup>nd</sup>, 2024; accepted: Aug. 13<sup>th</sup>, 2024; published: Aug. 23<sup>rd</sup>, 2024

\*通讯作者。

文章引用: 郭旭, 姚勇, 汪洋, 蔡燕. 基于 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的光电化学传感器超灵敏检测尿酸[J]. 分析化学进展, 2024, 14(3): 190-199. DOI: 10.12677/aac.2024.143023

## Abstract

**Purpose:** In this study, based on the Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) effect of Au and Ag noble metal nanomaterials and the good electrical conductivity, a layer of Au was coated on the surface of the synthesized Ag wire, and the AuAg NWs composites were successfully synthesized. AuAg NWs were loaded with reduced graphene-carbon nitride (rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) composites with large surface area to form AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites for photoelectrochemical detection of Uric Acid (UA). Under visible light, rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> absorbs photons, electrons (e<sup>-</sup>) transition from valence band to conduction band and transfer to the outer circuit to generate photocurrent, while holes (h<sup>+</sup>) transfer to the surface of the material, h<sup>+</sup> oxidizes UA in the analyte solution and generates e<sup>-</sup> transferred to the outer circuit, and electron flow generates photocurrent. Due to the strong adsorption capacity and large surface area of rGO nanosheets, more UA can be adsorbed to the surface of the material for oxidation to enhance the photocurrent. Due to the high conductivity and LSPR effect of AuAg NWs, it can accelerate the electrochemical reaction rate, inhibit the recombination of high-energy carriers, improve the photocurrent intensity, and finally achieve ultra-sensitive detection of UA. The concentration range of UA detected by the photoelectric sensor was 0.5~200 μmol·L<sup>-1</sup>, and the detection limit was 0.17 μmol·L<sup>-1</sup>, indicating that the photoelectrochemical sensor based on AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites had a good detection effect on uric acid. The photoelectrochemical sensor has the advantages of simple fabrication, convenient operation and large detection range, which provides a way for the construction of this kind of biological small molecule detection sensor in the future.

## Keywords

AuAg NWs, Reduced Graphene Oxide, Graphitic Carbon Nitride, Biological Small Molecule, Photoelectrochemical Sensors

Copyright © 2024 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

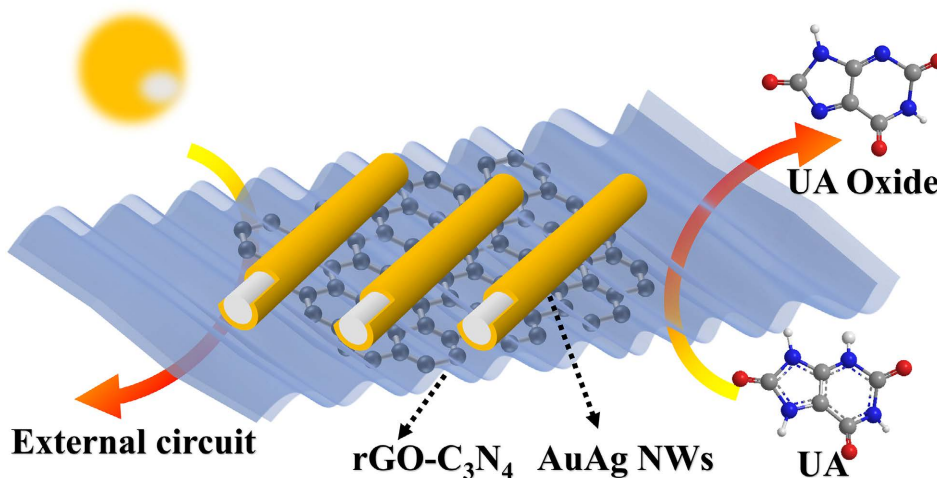
尿酸(UA)是嘌呤代谢的最终产物,呈白色晶体外观,微溶于水,但难溶于人体体液[1]。由于生活水平的不断提高,人们经常吃一些油炸、油腻、辛辣、刺激的食物,如烧烤、海鲜、火锅等,这些都是含嘌呤量高的饮食。大量高嘌呤的食物摄入以及水分摄入的减少,会导致尿液中的UA浓度升高而发生结晶并析出形成肾结石[2],当结石过大压迫肾脏或结石脱落堵塞尿路时,会引起剧烈疼痛。而体液中多余的UA无法分解,会积聚在关节、肌腱以及周围组织中,发展成痛风[3]。此外,尿酸水平升高还与慢性肾病、高血压、代谢综合症以及心血管疾病有关[4]。因此,需要一种简单且快捷的方法用于及时监测尿酸浓度以避免尿酸水平异常而引发上述疾病[5]-[7]。

目前为止,尿酸的检测方法有高效液相色谱法[8]、毛细管电泳法[9]、尿酸酶法、气相色谱法[10]、电化学检测法[11][12]等。其中,毛细管电泳法、高效液相色谱法以及气相色谱法由于依赖笨重的仪器不能随时随地进行检测。其中,电化学检测法具有操作简单、设备易于小型化以及检测结果可信度高等优点。值得注意的是,光电化学检测法继承和发扬了电化学检测法的优点[13]。由于激发信号(光源)的能量形式与检测信号(电流)不同,光电化学传感器有着更高的信噪比,所以光电化学检测法具有检测范围大、灵敏度高、检出限低等优点[14]。因为光电化学材料自身的性能是影响光电化学分析能力的关键,材料的

光电化学性能越好,才能在检测过程中提供更高且稳定的起始光电流,从而提高传感器检测时的灵敏度,所以选取合适的光电化学活性材料对于构建传感器十分重要。

我们借助金(Au)和银(Ag)的局域表面等离子体共振效应(LSPR)以及其良好的导电性,在优先合成的银纳米线(Ag NWs)表面通过置换法镀上一层 Au,成功合成金银纳米线(AuAg NWs)复合材料,这种复合材料不仅具有较好的光电化学性能,也具有优秀的电荷传递能力[15]-[17]。然而,AuAg NWs 的尺寸较大,需要一个表面积大的材料作为基底材料来负载 AuAg NWs。还原氧化石墨烯(rGO)是一种良好的吸附材料和电化学活性材料,具有电导率高、表面积大以及可见光吸收能力好等特点[18]。因此,具有大表面积 of rGO 能够负载 AuAg NWs 以及促进电荷传递。石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)因为有着较强的光吸收能力、优异的稳定性以及易于合成等优点而被广泛应用于光电化学领域。然而,由于 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 比表面积小且容易发生光生载流子的复合的问题而限制其广泛使用,所以,需要使用合适的材料对其进行修饰以避免这些问题。有意思的是,g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与石墨烯具有相似的类型  $\pi$  共轭结构,这使得两者易发生键合,通过使用合适的方法将两种材料进行复合(rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>),在解决单一材料比表面积小、载流子复合率高的同时,提高了复合材料的光电化学性能[17]。

本课题基于 AuAg NWs 优秀的电荷传递能力、独特的 LSPR 效应以及 rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 纳米复合材料优秀的光电化学性能以及对目标物质的吸附能力,设计了一种用于超灵敏检测尿酸的光电化学传感器。该传感器的结构如图 1 所示。所制备的传感器表现出优秀的尿酸检测能力,具有较大的检测范围(0.5~200  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )和较低检测限(0.17  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。



**Figure 1.** Detection mechanism diagram of AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photoelectrochemical sensor  
**图 1.** AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 光电化学传感器的检测机理图

## 2. 实验部分

### 2.1. 常用仪器与实验试剂

所有购买并使用的试剂均为分析纯。通过上海阿拉丁生化科技股份有限公司购买了无水柠檬酸(H<sub>3</sub>Cit)、氯化钾(KCl)、十二水合磷酸氢二钠(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)、尿酸(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>)、抗坏血酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)、六氰基铁酸钾(K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>])、二水合磷酸二氢钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)以及三水合六氰合铁酸钾(K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O)。通过国药集团化学试剂有限公司购买了氧化石墨烯(GO)、无水柠檬酸钠(Na<sub>3</sub>Cit)以及石墨相氮化碳(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)。此外,通过上海麦克林生化科技有限公司购置了硝酸银(AgNO<sub>3</sub>)、葡萄糖(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>)、1,2-丙二醇、氯化钠(NaCl)

等药品。四水合氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )购买自西格玛奥德里奇公司。配置溶液所用的水均为电阻值  $> 10 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  的超纯水。通过天津市艾达恒晟有限公司购买了铂网电极、玻碳电极(LGC-3 mm)、饱和甘汞电极(SCE)。

## 2.2. 实验方法

### 2.2.1. 银纳米线、金银纳米线的制备

先称取 87.0 g 分子量 58,000 的聚乙烯吡咯烷酮。然后,用 10.0 mL 的 1,2-丙二醇中将其溶解,并转移至 25.0 mL 的烧瓶中,在油浴锅中加热( $160^\circ\text{C}$ )并连续搅拌 1 小时。快速加入 1.0 mL 1,2-丙二醇溶解的氯化钠,氯化钠浓度为  $1.00 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。搅拌 5 分钟后,用注射泵逐滴滴加 4.0 mL  $0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸银 1,2-丙二醇溶液,然后加热搅拌 40 分钟。得到银白色的 Ag NWs 粗溶液。使用离心机和超纯水并控制离心机转速为 7000 rpm 将 Ag NWs 粗溶液离心水洗数次得到纯净的 Ag 纳米线。使用 20.0 mL 的超纯水中将纯净的 Ag NWs 分散以便后续保存和使用。

加入 2.0 mL 的 NaOH ( $20.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )水溶液、100.0  $\mu\text{L}$  的氯金酸( $25.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )水溶液以及 17.9 mL 的超纯水,并且在常温下搅拌 1 小时得到混合溶液 A。在 3.0 mL 超纯水中加入 40.0 mg 的 PVP,在  $60^\circ\text{C}$  下加热得到溶液 B。2 分钟后,将 500.0  $\mu\text{L}$  抗坏血酸(AA,  $100.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )以及 500.0  $\mu\text{L}$  氢氧化钠(NaOH,  $200.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )加入到 B 溶液中。搅拌 5 分钟后将 700.0  $\mu\text{L}$  上述的 Ag NWs 溶液加入到 B 溶液中得到混合溶液 C。快速搅拌 10 分钟后,将混合溶液 A 逐滴滴入(3 秒一滴)混合溶液 C 中,直至滴完后继续加热搅拌 10 分钟后停止反应,得到 AuAg NWs 粗溶液。在 7000 rpm 下,用超纯水离心洗涤 AuAg NWs 粗溶液数次得到纯净的 AuAg NWs,在 7.0 mL 超纯水中将产物分散以便后续使用。

### 2.2.2. rGO 纳米片的制备

还原氧化石墨烯(rGO)的合成依据已有的合成方案[17]。将 14.0 mg 的 GO 和 10.0 mL 的超纯水加入到烧瓶中并且超声 2 小时使其分散,获得 GO 分散液。将 GO 分散液加入到反应釜中,并加入 46.0 mL 乙醇。用浓度为  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的氢氧化钾水溶液调节混合溶液的 pH 并用 pH 试纸检测 pH 值。当分散液的 pH 达到 9.0~10.0 时,将反应釜置于烘箱中  $80^\circ\text{C}$  下加热两小时,得到产物 rGO 沉淀物。超声分散黑色沉淀物并用离心机以及大量的水离心水洗多次,得到纯净的 rGO 分散液,并分散在 23.0 mL 的超纯水中,得到  $0.6 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 rGO。

### 2.2.3. rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$ 异质结的制备

将 5.0 mg 的 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  溶解在 2.0 mL 的异丙醇中,并充分搅拌得到  $2.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  的 g- $\text{C}_3\text{N}_4$  悬浮液。取 0.03 mL g- $\text{C}_3\text{N}_4$  悬浮液以及 0.5 mL rGO 分散液混合搅拌,得到 rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$  复合物悬浮液。

### 2.2.4. AuAg/rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料修饰电极的制备

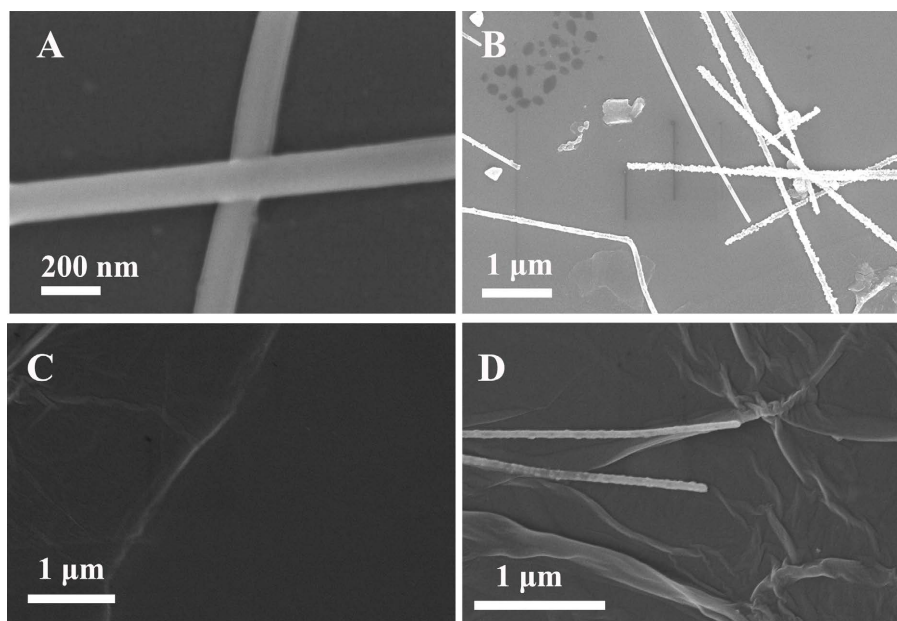
将 10.0  $\mu\text{L}$  rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$  溶液滴在用氧化铝打磨光滑的玻碳电极表面,并在  $50^\circ\text{C}$  下烘干,然后将 10.0  $\mu\text{L}$  Ag NWs 溶液滴在电极表面,在  $50^\circ\text{C}$  干燥以供后续使用。为进行比较,还使用相同的方法制备以下电极: Ag/GCE、AuAg/GCE、rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$ /GCE 以及 AuAg/rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$ /GCE。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. Ag NWs、AuAg NWs、rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$ 以及 AuAg/rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料的形貌表征

采用 SEM 表征 Ag NWs、AuAg NWs 以及 rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$  和 AuAg/rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$  的微观形貌。图中所制备的 Ag NWs 尺寸均匀并且形貌完整(图 2(A))。图 2(B)是通过置换法制备的 AuAg NWs, AuAg NWs 形貌相较于 Ag NWs 没有明显的变化。图 2(C)中可以看出, rGO- $\text{C}_3\text{N}_4$  具有较大的表面积,因此可以有效负载 AuAg NWs 并

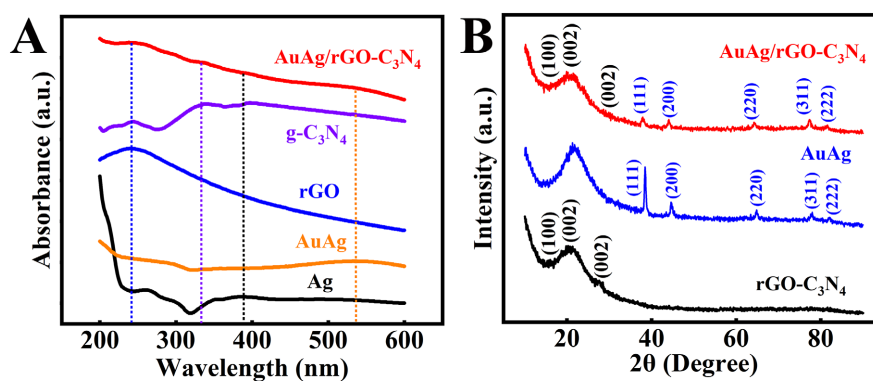
且能够较好地吸附待测物质以及提供充足的反应活性位点。图 2(D) 可以看到 AuAg NWs 均匀地分散在 rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 上, 并且由于两者是通过物理方法复合的, AuAg NWs 以及 rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的微观形貌并没有发生变化。



**Figure 2.** SEM images of (A) Ag NWs, (B) AuAg NWs, (C) rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and (D) AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites

**图 2.** (A) 银纳米线、(B) 金银纳米线、(C) 还原氧化石墨烯和(D) AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的扫描电镜图

### 3.2. Ag、AuAg、rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的物理表征



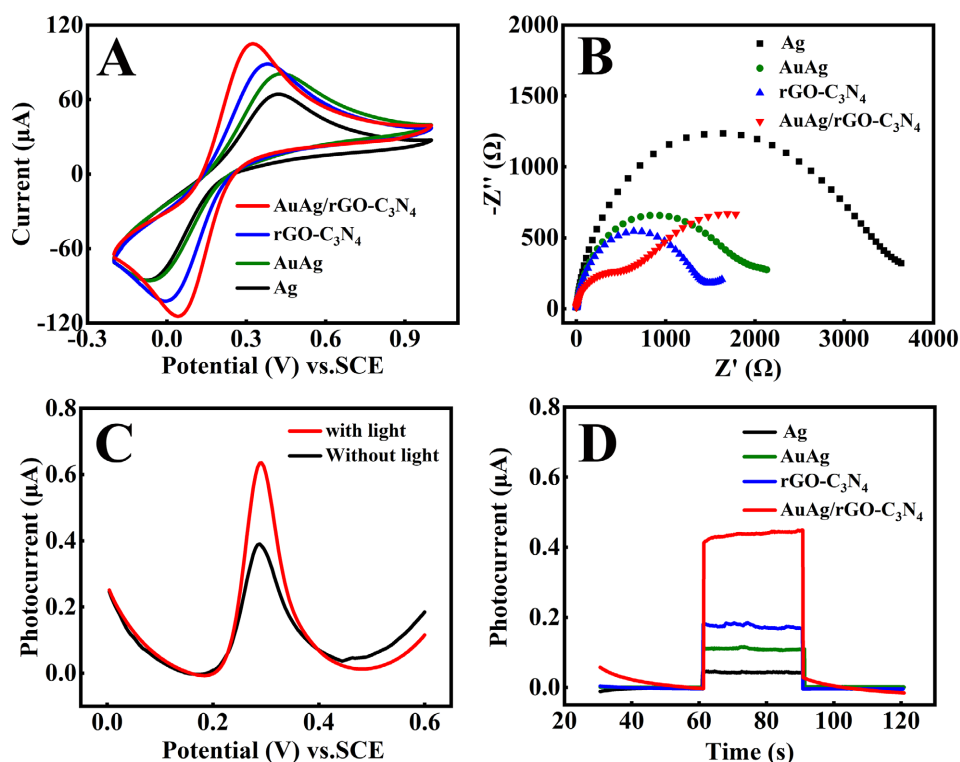
**Figure 3.** (A) Ultraviolet-visible absorption spectra of Ag NWs, AuAg NWs, rGO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> samples and AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites; (B) X-ray diffraction patterns (XRD) of rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AuAg NWs and AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites

**图 3.** (A) 银纳米线、金银纳米线、还原氧化石墨烯样品、石墨相氮化碳样品和 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的紫外 - 可见光吸收光谱图; (B) 还原氧化石墨烯 - 氮化碳、金银纳米线和 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的 X 射线衍射图

通过紫外 - 可见光吸收光谱对 Ag NWs、AuAg NWs、rGO、g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 以及复合材料等样品进行了表征(图 3(A))。Ag NWs 的紫外吸收峰大概在 370 nm 处(黑色曲线); 然后, 我们通过置换法, 在 Ag NWs 表

面置换一层 Au 后,它在 380 nm 处的紫外吸收峰发生位移,这可能是 Au 掺杂的影响,并且在约 530 nm 处出现了 Au 的典型等离子共振吸收峰(橙色曲线) [15],证实 AuAg NWs 制备成功。并且相较于 Ag NWs, AuAg NWs 复合材料的光吸收范围明显变宽,证实 Au 和 Ag 的协同作用能有效提高材料的光电化学性能。此外,240 nm 以及 330 nm 处出现的吸收峰分别是 rGO 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的紫外特征吸收峰[16]。此外,可以通过 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 样品的紫外吸收光谱观察到这些特征吸收峰都存在(红色曲线),证实 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料制备成功。为了判断材料的晶体结构,我们通过 X 射线衍射仪测量了样品的晶体数据,结果如图 3(B)所示。rGO-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的 XRD 图谱中在 12.13°、22.73°以及 27.33°处出现三个衍射峰(黑色曲线),其中 12.13°和 27.33°处的衍射峰对应着 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的(1 0 0)和(0 0 2)晶面,而 22.73°处的衍射峰对应着 rGO 的(0 0 2)晶面,与 XRD 标准卡(JCPDS No. 87-1526)基本一致。而蓝色曲线中在 38.17°、44.78°、65.09°、77.79°以及 81.90°处的峰对应 AuAg NWs 的(1 1 1)、(2 0 0)、(2 2 0)、(3 1 1)和(2 2 2)的晶面(JCPDS No. 3697),证明 AuAg NWs 复合材料制备成功。在 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的 XRD 峰中, AuAg NWs、rGO 以及 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的特征衍射峰都存在,证实这几种材料成功复合。

### 3.3. Ag、AuAg、rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料的电化学和光电化学性能表征

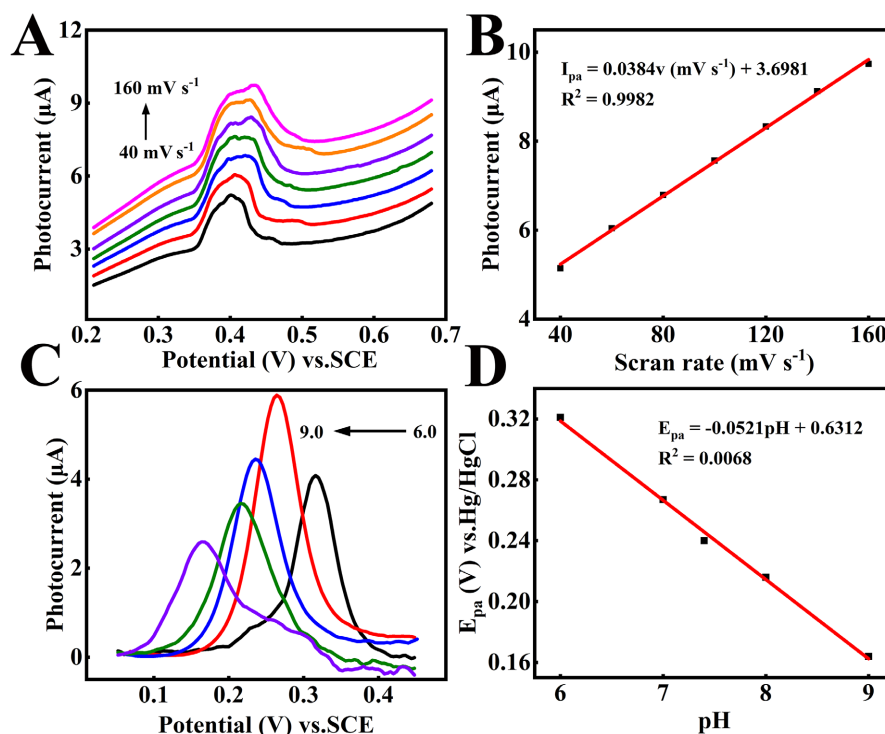


**Figure 4.** (A) Cyclic voltammograms and (B) electrochemical impedance Nyquist plots of Ag, AuAg, rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified electrodes in 5 mmol·L<sup>-1</sup> K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] and 0.1 mol·L<sup>-1</sup> KCl solution; (C) DPVs of AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> electrode in phosphate buffer solution (pH = 7.0) containing 0.02 mmol·L<sup>-1</sup> of uric acid at 0.1 mol·L<sup>-1</sup> concentration under visible light irradiation or dark environment; (D) i-t curve response of Ag, AuAg, rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified electrodes in phosphate buffer solution (pH = 7.0) containing 0.02 mmol·L<sup>-1</sup> of uric acid at 0.1 mol·L<sup>-1</sup> concentration under visible light irradiation

**图 4.** (A) Ag、AuAg、rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 修饰电极在 5 mmol·L<sup>-1</sup> 铁氰化钾、亚铁氰化钾以及 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 氯化钾混合溶液中的循环伏安曲线图和(B) 电化学阻抗谱; (C) AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 电极在含有 0.02 mmol·L<sup>-1</sup> 尿酸的 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 浓度的磷酸盐缓冲溶液(pH = 7.0)中分别在有光照以及无光激发时的差分脉冲伏安曲线图; (D) Ag、AuAg、rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 和 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 修饰电极在有光照下在含有 0.02 mmol·L<sup>-1</sup> 的尿酸的 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 浓度的磷酸盐缓冲溶液(pH = 7.0)中的时间电流曲线响应

通过循环伏安曲线(CVs)以及电化学阻抗谱(EIS)探究材料的电化学性能。如图 4(A)所示,在铁氰化钾、亚铁氰化钾以及氯化钾混合溶液中, AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 展现出最优秀的氧化还原能力以及最好的可逆性(红色曲线), 这表明 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料展现出最好的氧化还原能力。这是因为 rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有较好的氧化还原能力, 而 AuAg NWs 具有较好的电荷传递能力, Au 的 LSPR 效应可以加速电荷传递, 抑制电子空穴重组, 增强电流。通过 AuAg NWs 以及 rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 协同作用, 使得 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料具有较高的氧化还原能力以及较低的阻抗(约 500 Ω)(图 4(B)), 从而具有较高的电化学性能。相比于无光照射的情况下, 当有光照射时 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 修饰电极在尿酸溶液中的光电流显著提升(图 4(C))。这是因为在可见光照射下, rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料吸收光子产生光生载流子分离, 其中空穴转移到材料表面, 进而被电子供体尿酸消耗掉, 而电子转移到外电路形成电流, 产生光电流响应信号。此外, 由于 rGO 较大的比表面积可以有效吸附尿酸到材料表面进行氧化, 并且通过修饰 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 以及 AuAg NWs, 可加速光生载流子的传递, 从而有效地抑制光生载流子的复合。所以, AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 在检测尿酸时具有最大的光电流(图 4(D))。从图 4 可以明显看出, 在光照下, 通过将 AuAg NWs、rGO 和 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合, 可以有效提升检测尿酸时的光电流响应。

### 3.4. 探究 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料检测尿酸的电化学机理



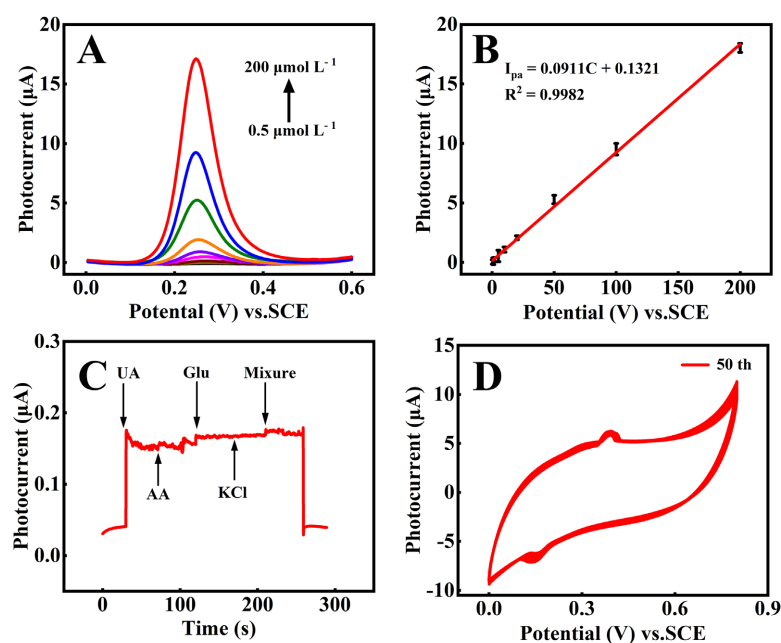
**Figure 5.** (A) Linear voltammetry curves of AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> electrode in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> phosphate buffered solution (pH = 7.0) containing 0.05 mmol·L<sup>-1</sup> uric acid under visible light irradiation at a scanning rate starting from 40 mV·s<sup>-1</sup> and increasing by 20 mV·s<sup>-1</sup> to 160 mV·s<sup>-1</sup>; (B) Linear plot between the change of photocurrent intensity of the corresponding oxidation peaks of AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE and the increase of scanning speed; (C) DPVs of AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> electrode in 0.1 mol·L<sup>-1</sup> phosphate buffered solution containing 0.05 mmol·L<sup>-1</sup> uric acid under visible light irradiation for phosphate buffer solutions with pH values of 6.0, 7.0, 7.4, 8.0, and 9.0; (D) Linear plot of the oxidation peak potential of AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE and the pH values of phosphate buffered solution

**图 5.** (A) 可见光照下, AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 电极在含有 0.05 mmol·L<sup>-1</sup> 尿酸的 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的磷酸盐缓冲溶液(pH = 7.0)中扫描速率从 40 mV·s<sup>-1</sup> 开始, 每次增加 20 mV·s<sup>-1</sup> 到 160 mV·s<sup>-1</sup> 时的线性伏安曲线; (B) AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 相应的氧化峰光电流强度变化与扫描速度增加量之间的线性关系图; (C) AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 电极在含有 0.05 mmol·L<sup>-1</sup> 尿酸的 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的磷酸盐缓冲溶液中在可见光照射下的差分脉冲伏安曲线, 磷酸盐缓冲溶液的酸碱值分别为 6.0、7.4、8.0、9.0; (D) AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 的氧化峰电位以及磷酸盐缓冲溶液 pH 值的线性关系图

通过线性伏安曲线以及差分脉冲伏安曲线, 探究在尿酸溶液中通过改变扫描速率探究 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 的反应动力学因素。AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 在含有 0.05 mmol·L<sup>-1</sup> 尿酸的磷酸盐缓冲溶液中, 在光照条件下, 通过改变线性伏安法检测时的扫描速度, 以初始速度为 40 mV·s<sup>-1</sup>, 扫描速度每次增加 20 mV·s<sup>-1</sup> 并一直增加到 160 mV·s<sup>-1</sup>, 以获得扫速在 40 mV·s<sup>-1</sup>~160 mV·s<sup>-1</sup> 范围内的线性伏安曲线。图中可以看出, 随着扫描速度的增加(40~160 mV·s<sup>-1</sup>), 氧化峰电流不断增长(图 5(A))。通过计算扫速与峰电流强度可得到扫速与峰电流强度之间的关系式:  $I_{pa}(\mu A) = 0.0384v + 3.6981$ ,  $R^2 = 0.9982$  (图 5(B))。结果表明, AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 在检测尿酸时, 电子参与了电极上复合材料与尿酸之间的电荷传递, 并且电极与尿酸之间的电子转移由吸附过程控制[19]。

图 5(C) 探究了 pH 值对 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 检测尿酸时性能的影响以及其反应动力学因素。控制磷酸盐缓冲溶液中的尿酸浓度相同, 并用 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 在不同 pH 值的磷酸盐缓冲溶液中测差分脉冲伏安曲线。图中可以看出, 随着溶液的碱性逐渐增加, AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 的氧化峰电位发生负偏移。结果发现, AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 检测尿酸时最优的环境酸碱值为 7.0。所以当磷酸盐缓冲溶液的酸碱度为 7.0 时(红色曲线), 光电流最大。此外, 峰电位变化与溶液 pH 值变化呈现一个线性关系, 经计算为  $E_{pa} = -0.0521pH + 3.6981$ ,  $R^2 = 0.9982$ 。斜率为 -0.0521 mV/pH, 接近能斯特值(-59 mV/pH)。结果表明, 质子也参加了该光电化学反应过程[20] (图 5(D))。

### 3.5. 检测限、稳定性和抗干扰性的研究



**Figure 6.** (A) DPVs of AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE in phosphate buffer solution (pH = 7.0) at 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> concentration under visible light irradiation at uric acid concentration levels from 0.5 μmol·L<sup>-1</sup> to 200 μmol·L<sup>-1</sup>; (B) Linear plot of the corresponding increase in photocurrent response signal versus the change in uric acid concentration; (C) Photocurrent response in the presence of 0.1 M PBS (pH = 7.0) buffer solution containing 0.01 mmol·L<sup>-1</sup> uric acid with interfering substances of 20 μL of mmol·L<sup>-1</sup> AA, Glu, KCl and the mixture of the liquids; (D) CVs of AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified electrode with 50 consecutive scans in phosphate buffer solution containing 0.01 mmol·L<sup>-1</sup> uric acid

图 6. (A) AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 在 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 浓度的磷酸盐缓冲溶液(pH = 7.0)中在 0.5 μmol·L<sup>-1</sup> 到 200 μmol·L<sup>-1</sup> 的尿酸浓度水平下光照条件下的差分脉冲伏安曲线图; (B) 相应的光电流响应信号增加与尿酸浓度变化之间的线性关系图; (C) 在含有 0.01 mmol·L<sup>-1</sup> 尿酸的 0.1 M 浓度的 PBS (pH = 7.0) 缓冲溶液中当存在干扰物质时的光电流响应, 干扰物质分别为 20 μL 的 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> 抗坏血酸、葡萄糖、氯化钾和以及混合液体; (D) AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 修饰电极连续扫描 50 圈的循环伏安曲线图, 溶液为含有 0.01 mmol·L<sup>-1</sup> 浓度尿酸的磷酸盐缓冲溶液



为了探究 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 在可见光照射时对尿酸的检测性能, 通过 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 在 pH = 7.0 的磷酸盐缓冲溶液中加入不同浓度的尿酸(0.5~200 μmol·L<sup>-1</sup>)。结果发现, AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 都具有明显的光电流响应信号(图 6(A))。并且发现溶液中尿酸浓度的变化与 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 的光电流响应信号增强呈现一个线性关系,  $I_{pa} = 0.0911C + 0.1321$ ,  $R^2 = 0.9982$  (图 6(B)), 并且检测限为 0.17 μmol·L<sup>-1</sup>, 结果说明该材料在检测尿酸时具有很大的应用潜力。此外, 需要进行抗干扰测试以及稳定性测试, 以判断修饰电极能否实际应用。我们在 0.01 mmol·L<sup>-1</sup> 的尿酸溶液中, 依次加入 20 μL 0.1 mmol·L<sup>-1</sup> 浓度的抗坏血酸(AA)、葡萄糖(Glu)、氯化钾(KCl)以及混合液体。依据初始光电流以及干扰物质加入后光电流响应的变化, 判断加入干扰物质对检测结果的影响。由图 6(C)可以看出, 当干扰物质加入后, 光电流响应信号与初始光电流信号相比变化不大。结果说明, 当 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 在检测尿酸时, 这几种常见的干扰物质对检测结果影响较小, 证明该材料在检测尿酸时具有较好的稳定性和抗干扰能力。通过循环多次的循环伏安曲线来进一步探究 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 在尿酸溶液中的耐久性。图 6(D)为 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/GCE 在含有 0.01 mmol·L<sup>-1</sup> 尿酸溶液中的循环伏安曲线, 连续扫 50 圈后, 光电流变化不大, 证明了其在检测尿酸时具有较好的稳定性。

#### 4. 结论

综上所述, 我们开发了一种基于 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 复合材料的光电化学传感器用于检测尿酸浓度。该传感器在含有尿酸的磷酸盐缓冲溶液中有着较高的光电流响应, 这是由于 rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 具有较强的吸附能力以及较大的表面积, 可以提供充足的电化学生活性位点、较强的可见光利用能力以及较高的电荷传递能力。此外, AuAg NWs 良好的电导率以及 LSPR 效应可以加速光生载流子的分离, 从而抑制光生电子空穴对的重组。通过材料的共同作用, 可实现高效、灵敏地检测尿酸水平。该传感器对尿酸的检测范围是 0.5~200 μmol·L<sup>-1</sup>, 并且具有较低检测限, 为(0.17 μmol·L<sup>-1</sup>)。基于 AuAg/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 材料的光电化学传感器具有检测范围大、灵敏度高、稳定性好、抗干扰能力强等特点, 可以作为检测尿酸的一种有效方法。

#### 基金项目

本项目由国家自然科学基金(32101215)和南通大学开放基金项目(JFJN2427)支持。

#### 参考文献

- [1] Maiuolo, J., Oppedisano, F., Gratteri, S., Muscoli, C. and Mollace, V. (2016) Regulation of Uric Acid Metabolism and Excretion. *International Journal of Cardiology*, **213**, 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.ijcard.2015.08.109>
- [2] Azmi, N.E., Ramli, N.I., Abdullah, J., Abdul Hamid, M.A., Sidek, H., Abd Rahman, S., et al. (2015) A Simple and Sensitive Fluorescence Based Biosensor for the Determination of Uric Acid Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Sensitive Quantum Dots/Dual Enzymes. *Biosensors and Bioelectronics*, **67**, 129-133. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.056>
- [3] McCarty, D.J. and Hollander, J.L. (1961) Identification of Urate Crystals in Gouty Synovial Fluid. *Annals of Internal Medicine*, **54**, 452-460. <https://doi.org/10.7326/0003-4819-54-3-452>
- [4] Ma, C., Jiang, N., Sun, X., Kong, L., Liang, T., Wei, X., et al. (2023) Progress in Optical Sensors-Based Uric Acid Detection. *Biosensors and Bioelectronics*, **237**, Article ID: 115495. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2023.115495>
- [5] Li, F., Wang, X., Liu, J., Hu, Y. and He, J. (2019) Double-Layered Microfluidic Paper-Based Device with Multiple Colorimetric Indicators for Multiplexed Detection of Biomolecules. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **288**, 266-273. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.116>
- [6] Yaacob, A., Ngajikin, N.H., Rashid, N.C.A., Yaacob, M., Ali, S.H.A., Azmi, N.E., et al. (2022) Linearity Range Enhancement in Direct Detection of Low Concentration Uric Acid. *Optik*, **249**, Article ID: 168243. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.168243>
- [7] Kim, I., Kim, Y.I., Lee, S.W., Jung, H.G., Lee, G. and Yoon, D.S. (2021) Highly Permeable Uric Acid Detection Using Kidney Cell Membrane-Functionalized Enzymatic Biosensors. *Biosensors and Bioelectronics*, **190**, Article ID: 113411. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2021.113411>
- [8] Zhao, S., Wang, J., Ye, F. and Liu, Y. (2008) Determination of Uric Acid in Human Urine and Serum by Capillary

- Electrophoresis with Chemiluminescence Detection. *Analytical Biochemistry*, **378**, 127-131. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2008.04.014>
- [9] Zhou, S., Zuo, R., Zhu, Z., Wu, D., Vasa, K., Deng, Y., *et al.* (2013) An Eco-Friendly Hydrophilic Interaction HPLC Method for the Determination of Renal Function Biomarkers, Creatinine and Uric Acid, in Human Fluids. *Analytical Methods*, **5**, 1307-1311. <https://doi.org/10.1039/c2ay26362a>
- [10] Li, Q., Wei, S., Wu, D., Wen, C. and Zhou, J. (2018) Urinary Metabolomics Study of Patients with Gout Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *BioMed Research International*, **2018**, Article ID: 3461572. <https://doi.org/10.1155/2018/3461572>
- [11] Zhang, K., Chen, X., Li, Z., Wang, Y., Sun, S., Wang, L., *et al.* (2018) Au-Pt Bimetallic Nanoparticles Decorated on Sulfonated Nitrogen Sulfur Co-Doped Graphene for Simultaneous Determination of Dopamine and Uric Acid. *Talanta*, **178**, 315-323. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.047>
- [12] Yang, H., Zhao, J., Qiu, M., Sun, P., Han, D., Niu, L., *et al.* (2019) Hierarchical Bi-Continuous Pt Decorated Nanoporous Au-Sn Alloy on Carbon Fiber Paper for Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid Simultaneous Sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, **124**, 191-198. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.10.012>
- [13] Han, Z., Luo, M., Weng, Q., Chen, L., Chen, J., Li, C., *et al.* (2018) ZnO Flower-Rod/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Gold Nanoparticle-Based Photoelectrochemical Aptasensor for Detection of Carcinoembryonic Antigen. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **410**, 6529-6538. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1256-7>
- [14] Wang, J., Bei, J., Guo, X., Ding, Y., Chen, T., Lu, B., *et al.* (2022) Ultrasensitive Photoelectrochemical Immunosensor for Carcinoembryonic Antigen Detection Based on Pillar[5]arene-Functionalized Au Nanoparticles and Hollow PANI Hybrid BiOBr Heterojunction. *Biosensors and Bioelectronics*, **208**, Article ID: 114220. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114220>
- [15] Wang, C., Nie, X., Shi, Y., Zhou, Y., Xu, J., Xia, X., *et al.* (2017) Direct Plasmon-Accelerated Electrochemical Reaction on Gold Nanoparticles. *ACS Nano*, **11**, 5897-5905. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01637>
- [16] Lv, H., Sun, L., Feng, J., Na, J., Xu, D., Yamauchi, Y., *et al.* (2020) Plasmonic Mesoporous AuAg Nanospheres with Controllable Nanostructures. *Chemical Communications*, **56**, 9679-9682. <https://doi.org/10.1039/d0cc02524k>
- [17] Wang, J., Xu, H., Li, S., Yan, B., Shi, Y., Wang, C., *et al.* (2017) Plasmonic and Photo-Electrochemical Enhancements of the AuAg@Au/rGO-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Nanocomposite for the Detection of Da. *The Analyst*, **142**, 4852-4861. <https://doi.org/10.1039/c7an01561e>
- [18] Lalan, V., Mahadevan Pillai, V.P. and Gopchandran, K.G. (2022) Enhanced Electron Transfer Due to rGO Makes Ag-CaTiO<sub>3</sub>@rGO a Promising Plasmonic Photocatalyst. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **7**, Article ID: 100468. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2022.100468>
- [19] Guo, S., Dong, S. and Wang, E. (2008) A General Method for the Rapid Synthesis of Hollow Metallic or Bimetallic Nanoelectrocatalysts with Urchinlike Morphology. *Chemistry—A European Journal*, **14**, 4689-4695. <https://doi.org/10.1002/chem.200800077>
- [20] Cui, S., Li, L., Ding, Y., Zhang, J., Yang, H. and Wang, Y. (2017) Mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Decorated Reduced Graphene Oxide as a Novel Platform for Electrochemical Determination of Rutin. *Talanta*, **164**, 291-299. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.10.109>