基於原子級層狀石墨烯氧化物/石墨烯之葡萄糖電化學感測器之研究

黃閔新[1]、黃啓賢[1,2]

[1]明志科技大學材料工程系、[2]電漿與薄膜科技中心

摘要

本研究開發了一款將石墨烯氧化物/石墨烯 (graphene oxide/graphene, GO/G)原子級層狀複合材料設置於氧化銦錫 (indium tin oxide, ITO) 基板上的葡萄糖生物感測元件，其製程係先利用化學氣相沉積於銅箔生長石墨烯，並透過兩次濕式轉移將其移至 ITO 基板後，經由退火處理以改善兩層石墨烯間的耦合效應，最後再藉由低損傷電漿處理進行表面功能化以形成 GO/G。在酵素固定機制上，由於葡萄糖氧化酶的游離胺基能與 GO/G 的羧基快速形成共價鍵，因此無需額外添加交聯劑即可完成製備；後續透過循環伏安法測量發現，其氧化與還原電流隨掃描速率呈線性變化，證實此 GO/G 改質之 ITO 基板極適合作為電化學感測器使用。經檢測不同濃度之葡萄糖，結果顯示該元件具備263 μA/mM-cm²的高靈敏度、0.981 的線性度以及17.1 μM 的偵測限，且成功展示了對葡萄糖的良好檢測能力。

Abstract

A glucose bio-sensing device with an atomic layered composite graphene oxide/graphene (GO/G) situated over an indium tin oxide (ITO) substrate is developed. The graphene is grown on a copper foil using chemical vapor deposition and then wet-transferred twice onto an ITO substrate. An annealing treatment is used to improve the coupling effect between the two layers of graphene; subsequently, the sample is subjected to surface functionalization using low-damage plasma treatment (LDPT) to form GO/G. The free amino group of glucose oxidase can rapidly form covalent bonds with the carboxyl group of GO/G without the addition of a cross-linking reagent. Cyclic voltammetry is used to measure the electrochemical properties of this glucose bio-sensing device. The oxidation and reduction currents vary linearly with the scan rate, indicating that the GO/G-modified ITO is suitable for the electrochemical sensor. Different concentrations of glucose are detected, and the results show that the glucose bio-sensing device has a high sensitivity of 263 μA/mM-cm2, the linearity of 0.981, and limit of detection of 17.1 μM, demonstrating excellent performance for glucose detection.

關鍵詞：石墨烯、石墨烯氧化物、電化學感測器、葡萄糖、低損傷電漿、原子層狀結構

1. 簡介

糖尿病是一種因胰臟無法分泌足夠胰島素、或人體無法有效利用所產生之胰島素而引起的慢性疾病 [1]，患者的血糖濃度通常會偏離 3.3-17.3 mM）的正常範圍 [2]，且血糖濃度的失控不僅是該疾病的最早表徵，更可能引發多種嚴重的健康併發症 [3]。根據世界衛生組織統計，糖尿病在 2025 年已位居國人第五大死因[4]，因此精確測定葡萄糖濃度不僅對疾病的診斷與管理至關重要，在生物技術與食品工業領域亦具有高度重要性。

自 1962 年 Clark 與 Lyons 發明首個酵素電極以來，葡萄糖酵素生物感測器的開發與改良已歷經五十餘年 [5]；相較於其他檢測技術，基於葡萄糖氧化酶(glucose oxidase, GOD)並建構於電極上的感測器，因具備高靈敏度、高選擇性及低偵測限等優點，已成為目前最廣泛應用的方法 [6]。GOD 作為一種黃素酶，廣泛應用於葡萄糖檢測中，其催化機制係利用內含的黃素腺嘌呤二核苷酸 (flavin adenine dinucleotide, FAD) 將 β-D-葡萄糖(β-D-

$$\beta\text{-D-glucose} + O_2 \xrightarrow[FAD \quad FADH_2]{\text{Glucose oxidase}} \text{gluconolactone} + H_2O_2 \qquad (1)$$

，隨

後再自發水解為葡萄糖酸，在此過程中，氧氣會伴隨還原態黃素腺嘌呤二核苷酸 (Flavin adenine dinucleotide, $FADH_2$) 被還原為過氧化氫 [7,8]；最終，酵素分子內 FAD 與 FADH2 的氧化還原反應即可透過電化學測量轉換為訊號輸出，其反應機制如下：

其計算基準係源於反應過程中過氧化氫(**hydrogen peroxide**, H_2O_2)的增加量或氧氣濃度的減少量 [8]，由於這兩者的濃度變化皆與葡萄糖濃度成正比，故可透過電化學方式進行偵測；若是在檢測氧氣的情形下，電流訊號乃是源自於催化電極上的氧的還原反應。此外，此類酵素在工業應用上亦具備極高的商業價值，廣泛用於食品工業中葡萄糖與氧氣的去除，以及葡萄糖酸的生產 [9]。然而，由於葡萄糖氧化酶 (GOD) 分子的氧化還原活性中心深埋於具有保護作用的蛋白質殼層內，導致 GOD 與電極表面之間極難實現直接電子轉移 [10]；為了解決此一困境，學界已針對多孔材料、碳奈米管、導電聚合物、金奈米粒子及石墨烯等多種材料進行廣泛研究，旨在改善 GOD 與電極間的電子傳導效率 [11]。在過去二十年中，奈米技術在科學領域備受矚目 [12-14]，奈米材料獨有的特性大幅拓展了其在電化學感測器上的應用潛力，現今更已被大量應用於提升生物感測器的靈敏度與選擇性。

石墨烯(graphene, G)是由碳原子以 sp^2混成軌域構成的六角蜂巢狀晶格平面薄膜，具備獨特的物理與化學性質，包括室溫下超過 15,000 $cm^2/V\text{-}s$ 的高電子遷移率、極佳的導電性(電阻率約 10^{-6} Ω-cm)、極大的理論比表面積(單層可達 2,630 m^2/g)以及優異的化學穩定性 [15]；這些特性使其成為近年來提升感測器效能極具潛力的材料。在製備技術方面，除了 Geim 教授與 Novoselov 博士 於 2004 年最初採用的微機械剝離法外 [16]，化學氣相沉積 (chemical vapor deposition, CVD) 已發展成為利用過渡金屬生產大面積單層石墨烯的可靠技術 [17,18]，其原理係利用氣態物質在固體表面進行化學反應以形成固體沉積層。作為石墨烯的衍生物，氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 因含有多種活性含氧官能基而具備良好的化學修飾潛力 [19]，其優異的親水性與生物相容性使其廣泛應用於生物感測器研究。在生物感測器的研發過程中，固定化酵素是至關重要的一步，理想的酵素應展現高靈敏度、高選擇性、短反應時間與高重複性 [20]；而在眾多固定化方法(如交聯、包埋、物理吸附及共價固定)中，共價固定法因其高度穩定性而備受青睞 [21,22]，該方法係利用酵素與載體間特定的活性官能基(如胺基-NH_2、羧基-COOH 與硫醇基-SH)直接經由化學反應形成共價鍵。

本研究所開發的電化學感測元件，係採用本實驗室自行開發之低損傷電漿處理 (low damage plasma treatment, LDPT) [23,24] 對於雙層石墨烯進行氧化處理，僅氧化上層石墨烯並維持下層石墨烯本質，進而建構出原子級層狀氧化石墨烯/石墨烯 (GO/G)結構作為電化學工作電極；其中上層 GO 具有高密度的羧基，有利於與葡萄糖氧化酶 (GOD) 的游離胺基快速形成共價鍵以達成酵素固定，而底層石墨烯則扮演電傳輸層的角色，利用此種特殊結構作為偵測葡萄糖濃度的電化學生物感測器，在學術研究上屬首創。

2.實驗方法

本研究利用管狀石英爐的 CVD 於銅箔上成長單層石墨烯 (single layer graphene, SLG) [25]，並透過濕式轉移法將其移至厚度為 0.7 mm 和片電阻為 7 Ω/□ 的銦錫氧化物 (ITO) 玻璃基板，可獲得 SLG/ITO 片；為製得雙層石墨烯 (double layer graphene, DLG)，重複執行一次上述溼式轉移步驟，將成長於銅箔的 SLG 轉移至 SLG/ITO 即獲得 DLG/ITO。隨後利用真烘箱進行熱退火(annealing)，溫度為200 ℃，時間為30分鐘，此退火處理可去除殘留化學物質並增強兩層間的耦合效應 (coupling effect)，以獲得 ADLG/ITO。接著以氫氣與氧氣為氣源之 LDPT 對於 ADLG/ITO 進行表面處理300秒，氫氣與氧氣皆為20 sccm，並控制壓力在100 mTorr，射頻功率為200 W，基板溫度則為室溫，藉此氧化上層石墨烯，成為石墨烯氧化物(GO)以形成GO/G/ITO，同時讓底層石墨烯維持其優異的導電天性，而形成 GO/G 結構；在最終形成的結構中，GO 係作為感測器的生物分子接受體(receptor)，而底層石墨烯(G)則扮演換能器

(transducer)的角色。

在材料分析方面，本研究利用 Horiba 拉曼光譜系統 (iHR-550)對於石墨烯進行結構分析，於每次量測前均利用矽基板(Si)位於520 cm^{-1} 峰值作為波數校正基準，以確保數據的精準度；化學成分分析則透過 X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer, XPS, VG ESCA Scientific Theta Probe) 並搭配單光儀 Al Kα 射線源進行量測。此外，為評估石墨烯在經由 LDPT 前後的親水性變化，本研究亦進行了水接觸角 (contact angle, CA) 測試。

本研究使用之葡萄糖氧化酶(Glucose Oxidase，GOD)粉末購自友和貿易公司 (Uni-Onward Corporation)，並存放於 -20°C 環境中以維持活性；其酵素固定化程序是在 4°C 下進行 16 小時，將20 μL 之5 mg/mL 之 GOD 滴入 GO/G/ITO 表面，藉此促使石墨烯氧化物表面的羧基與 GOD 的游離胺基形成穩固的共價鍵。待反應完成後，為確保感測器的準確度與穩定性，利用 pH 7.4 的磷酸鹽緩衝液 (PBS) 重複沖洗電極 5 次，藉此去除電極表面結合力較弱或僅具物理吸附作用的 GOD 分子。

電化學感測器的性能分析，是利用 CHI 1030 電化學分析儀/工作站 (CH Instruments, Austin, TX) 進行循環伏安法 (cyclic voltammetry, CV)量測，其實驗電極系統係搭鉑電極為對電極與 Ag/AgCl 電極為參考電極。在 CV 測試方面，係於 PBS 緩衝液中設定 -0.6 V 至 -1.4 V 的量測電位區間，並以 100 mV/s 的掃描速率針對 0.1 mM、0.4 mM、0.7 mM 與 1 mM 等不同濃度的葡萄糖在感測面積為 1cm^2之工作電極進行檢測，每次量測至少5個不同試片。

3.結果與討論

3.1GO/G 材料分析

拉曼光譜為一種快速、非破壞且強大的石墨烯鑑定技術[26]，在圖1(a)的 SLG 光譜中可觀察到約位在1585 cm^{-1}的 G 峰，代表 sp^2混成的碳-碳鍵結特徵；位在約1345 cm^{-1}的 D 峰則代表原子尺度缺陷所導致的非 sp2混成碳原子；位在2680 cm^{-1}的 2D 峰則是 D 峰的二階諧振峰，為一判斷石墨烯層數的指標。由於本研究中單層石墨烯 的 2D 峰與 G 峰強度比(I_{2D}/I_G)約為 2，且 D 峰強度極低，顯示本研究所採用的 SLG 具備極佳品質。相較於單層石墨烯，DLG 的光譜展現出較低的 I_{2D}/IG 值(~1.3)，且 2D 峰出現輕微紅移，這表示了兩層石墨烯之間存在 π-π 交互作用 [27]；而在經過退火處理後的 DLG 以形成 ADLG，其 I_{2D}/I_G 值進一步下

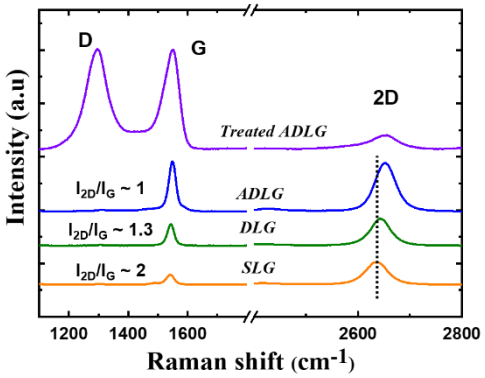


圖1 SLG、DLG、ADLG 和 LDPT 處理後 ADLG 之拉曼圖譜。

降(~1)，且2D 峰位移更加明顯，顯示該製程有效強化了 π-π交互作用並形成結構穩定的雙層石墨烯。最終，在雙層石墨烯接受 LDPT 處理後的 ADLG (形成 GO/G)，其 D 峰與 G 峰強度比(I_D/I_G)比顯著增加，這主要源於氧化過程中化學功能化誘導了聲子頻率的變化，進而使拉曼光譜中觀察到明顯的特徵位移。

關於樣品表面狀態的評估，如圖 2 的接觸角 (CA) 量測結果所示，可以清楚觀察到相較於未處理的 ADLG，經 LDPT 處理後的樣品其接觸角大幅下降，轉變為親水表面。



圖2 LDPT 處理前和處理後 ADLG 之水接觸角。

為了深入探究此物理性質變化的成因，本研究進一步進行了 XPS 分析；作為一種定量的光譜技術，XPS 能測量材料內元素的化學組成、化學態與電子態，進而提供關鍵的化學鍵結訊息 [28,29]。在圖 3(a) 的原始石墨烯 XPS 能譜中，該光譜可經由分峰可獲得五種碳鍵結狀態，分別為位於 284.5

eV 的 C=C、285.5 eV 的環狀碳 C-C、286.6 eV 的羥基 (C-OH)、288 eV 的羰基

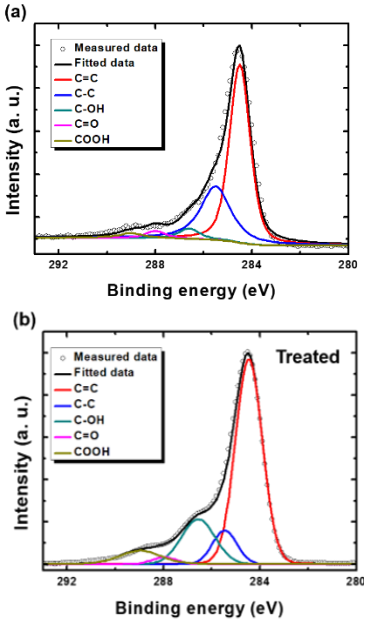


圖3 (a)未處理和(b)LDPT 處理後 ADLG 之 XPS C1s 圖譜。

(C=O) 以及 288.9 eV 的羧基 (COOH)。在這些官能基中，最重要的莫過於能與葡萄糖氧化酶 (GOD) 形成共價鍵的羧基，其在所有氧化官能基中的占比達 7%(如圖 3(b) 所示)；綜上所述，氧化官能基的形成不僅在石墨烯結構中誘導了缺陷，更顯著提升了材料的親水性，這也解釋了圖 2中觀察到的接觸角變化趨勢。

圖 4是 LDPT 製程前後的 ADLG 和 SLG 的電阻圖，插圖為量測電阻的 SLG 或 ADLG 的雙電極元件示意圖。具有 SLG 的元件在經過 LDPT 處理後，其電阻急遽增加，其電阻超過了數百萬歐姆，顯示其幾乎變成了電性絕緣材料。相比之下，具有 ADLG 的元件在 LDPT 後，其電阻僅有微幅增加，由此可知 ADLG 的上層石墨烯已被氧化成為絕緣體，但其導電性仍與 ADLG 相當，這表明底層的石墨烯幾乎不受 LDPT 的影響。利用穿透式電子顯微鏡量測，以確認 LDPT 處理後的 ADLG 之結構。如圖5 之 TEM 圖所示，可以清楚地觀察到雙層結構，且兩層之間的間距約為 0.396 nm。綜合上述材料分析的結果，我們利用 LDPT 對雙層石墨烯進行氧化，成功製備石墨烯氧化物/石墨烯(GO/G)原子層狀結，在電化學生物感測器的應用上，其上層的 GO 與底層的 G 將分別扮演生物辨識層與電訊號換器層的角色。

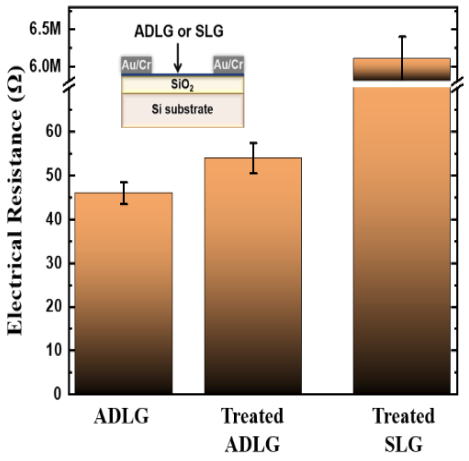


圖4 LDPT 處理前後 ADLG 和 SLG 的電阻變化。

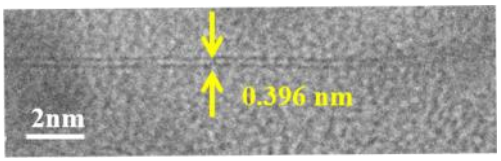
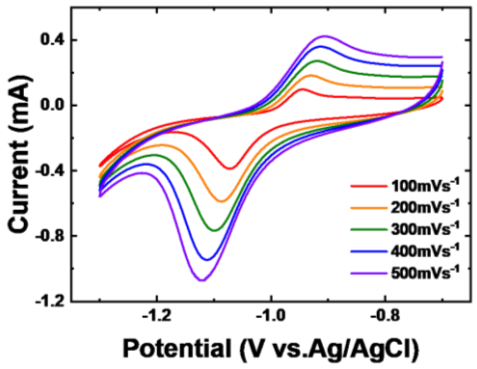


圖5 LDPT 處理後 ADLG(即 GO/G)之 TEM 斷面圖。

3.2 GO/G/ITO 之電化學特性及其感測靈敏度

如圖 6(a) 所示為 GO/G/ITO 在塗佈 GOD 後，在和 PBS (pH 7)中進行了不同掃描速率(100 mV s^{-1} 至 500 mV s^{-1})之循環伏安法量測(CV)，電位範圍則介於 -0.6 V 至 -1.4 V 之間，藉由施加負電壓來驅動表面上的 FAD 並生成 $FADH_2$，進而產生了氧化還原峰。很明顯看出隨著掃描速率增加，響應電流值隨之變大，且氧化/還原峰間距也隨之變大。圖6(b)為將圖6(a)之結果進一步分析並繪製成電流 vs.掃描速率平方根之圖表，可清楚看出氧化和還原皆呈



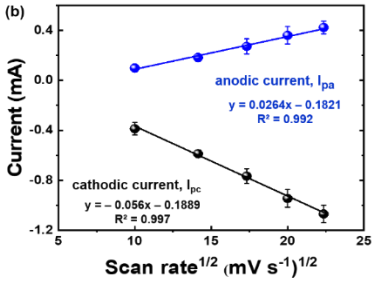


圖6(a)GOD/GO/G/ITO 在不同掃描速率下之 CV 圖；(b) 氧化/還原電流 vs.掃描速率平方根之圖。

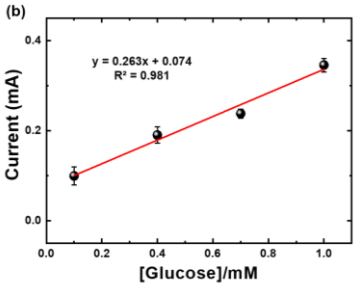


圖7(a) GOD/GO/G/ITO 在不同葡萄糖濃度環境下的 CV 圖；(b)在不同葡萄糖濃度的氧化電流。

現出高度現性關係，可得知 GOD/GO/G/ITO 之表面為可逆氧化還原且受擴散控制(diffusion-control process)[30,31]，非常適合於感測器之應用。

圖7(a)為 GOD/GO/G/ITO 在不同葡萄糖濃度環境下的 CV 圖，掃描速率為100 mV/s。可看出葡萄糖濃度由 0.1 mM 逐步增加至 1.0 mM 時，CV 圖譜上的氧化與還原峰值電流均呈現顯著的同步提升。此電流增強現象，主要源於 GOD 專一性地催化葡萄糖，促使酵素活性中心內的輔酶 FAD 接收電子並還原為 $FADH_2$，進而於電極表面驅動高效率的電子轉移。圖7(b)則是將圖7(a)的氧化峰萃取取出來，與對應的葡萄糖濃度作圖所得到的線性校正曲線。數據顯示，電流與濃度之間呈現極佳的正比關係。其線性迴歸方程式為 y = 0.263x + 0.074，且相關係數(R^2)高達 0.981，這證實了該感測器在 0.1 mM 到 1.0 mM 的濃度範圍內，具備高度可靠的定量分析能力。此外，方程式高達 0.263 的斜率，代表該感測器擁有

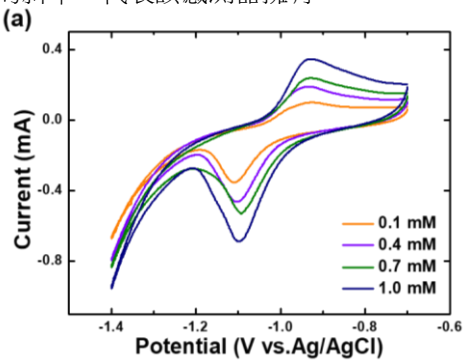


表1 本研究所提出的 GOD/GO/G/ITO 電極與其他葡萄糖感測器的效能比較。

Modified Electrodes	LOD (μM)	Sensitivity (μA/mM cm²)	Ref.
GOD/RGO-MWCNT/GCE	28	0.266	[12]
Nf/GOD/MnO$_2$-RGO/GCE	10	3.3	[32]
GOD/MnO$_2$/N-htGONR	8	10.313	[33]
GOD/RGO/PGE	0.61	278.4	[34]
Pt@Pd/PP/LIG/PEDOT: PSS	3.0	247	[35]
NiFe/GO/GCE	50	173	[36]
CQDs/Cu$_2$O/GCE	6	2.9	[37]
Cu NP@PC	2.1	84.5	[38]
GOD/GO/G/ITO	17.1	263	This work

263 μA/mM cm²的優異檢測靈敏度。而檢測極限(LOD) (訊噪比，S/N = 3)可根據公式 $3S_d/S$ 來計算，其中 S_d 為空白訊號的標準差，S 為校正曲線的斜率 [32]。由此得出的標準差為 0.0015 mA，對葡萄糖的偵測極限為 17.1 μM。如表 1所示，我們將所提出的葡萄糖感測器效能，與先前文獻中報導的酵素型葡萄糖感測器進行了比較。經 GOD/GO/G 修飾之 ITO 電極的數據展現出良好的偵測極限，且靈敏度與其他已報導的感測器相當，進一步突顯了此葡萄糖感測器的應用潛力。

4.結論

本研究成功開發基於石墨烯氧化物/石墨烯(GO/G)原子層狀結構之葡萄糖電化學生物感測器。製程上，透過化學氣相沉積生長石墨烯，經濕式轉移與退火形成雙層結構，再利用低損傷電漿處理(LDPT)將頂層氧化為富含羧基的 GO 作為生物分子接受體，底層則維持石墨烯的高導電性作為換能器。 在酵素固定方面，葡萄糖氧化酶(GOD)的游離胺基能與 GO 的羧基快速形成共價鍵，免去添加交聯劑的步驟。循環伏安法量測顯示，該元件的表面氧化還原反應具高度可逆性且受擴散

控制，具備極佳的電化學傳遞效率。 針對葡萄糖檢測，該感測器展現了優異的效能：不僅具備 0.981 的高線性度，其靈敏度高達 263 μA/mM-cm²，偵測極限(LOD)更低至17.1μM。此創新層狀架構成功克服了電子轉移的阻礙，大幅提升感測性能，充分證實其在臨床生醫檢測領域的應用潛力。

5.參考文獻

1. V. K. Shanbhag, et al., Graphene Based Sensors in The Detection of Glucose in Saliva - a Promising Emerging Modality to Diagnose Diabetes Mellitus. *Anal. Methods*, **2016**, 8, 6255-6259.
2. Q. Huang, et al., Advancements in electrochemical glucose sensors. *Talanta*, **2025**, 281, 126897.
3. Buchwald, H.; Rohde, T. D. Implantable Pumps Recent Progress and Anticipated Future Advances. *Am. Soc. Artif. Int. Organs,* **1992,** *38*, 772-778.
4. 115年衛生福利部新聞，6月新聞。
5. Clark, L. C. Jr.; Lyons, C. Electrode Systems for Continuous Monitoring in Cardiovascular Surgery. *Anals N.Y. Acad. Sci.*, **1962**, 102, 29-45.
6. Luo, J.; Jiang, S.; Zhang, H.; Jiang, J.; Liu, X. A Novel Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Cu Nanoparticle Modified Graphene Sheets Electrode. *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 709, 47-53.
7. Wang, Y.; Sun, M.; Qiao, J.; Quyang, J.; Na, N. FAD Roles in Glucose Catalytic Oxidation Studied by Multiphase Flow of Extractive Electrospray Ionization (MF-EESI) Mass Spectroscopy. *Chem. Sci.*, **2018**, 9, 594-599.
8. Soto, J.; Hughes, T.; Li, S. Silicon-Based Glucose Oxidase Working Electrode for Glucose Sensing. *ACS Omega*, **2019**, 4, 18312-18316.
9. Rauf, S.; Ihsan, A.; Akhtar, K.; Ghauri, M.A.; Rahman, M.; Anwar, M.A.; Khalid, A.M. Glucose Oxidase Immobilization on a Novel Cellulose Acetate-Polymethylmethacrylate Membrane. *J. Biotechnol.*, **2006**, 121, 351-360.
10. Palanisamy, S.; Vilian, A.E.; Chen, S.M. Direct Electrochemistry of Glucose Oxidase at Reduced Graphene Oxide/Zinc Oxide Composite Modified Electrode for Glucose Sensor. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2012**, 7, 2153-2163.
11. Yu, J.; Zhang, Y.; Liu, S. Enzymatic Reactivity of Glucose Oxidase Confined in Nanochannels. *Biosens. Bioelectron.*, **2014**, 55, 307-312.
12. T. Xun, et al., Functional Nanomaterial-Based Electrochemical Biosensors Enable Sensitive Detection of Disease-Related Small-Molecule Biomarkers for Diagnostics, *Pharmaceuticals*, **2026**, 19, 223.
13. M. Kim, et al., Functional Nanomaterials and Nanocomposites for High-Performance Printed Biosensors, *Sensors*, **2026**, 26, 2646.
14. K. Singh, et al., Recent progress on nanomaterial-based electrochemical sensors for glucose detection in human body fluids, *Microchimica Acta*, **2025**, 192, 110.
15. Li, D.; Kaner, R.B. Graphene-Based Materials. *Science*, **2008**, 320, 1170-1171.
16. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **2004**, *306*, 666-669.
17. Li, X. S.; Cai, W. W.; An, J. H.; Kim, S.; Nah, J.; Yang, D. X.; Piner, R.; Velamakanni, A.; Jung, I.; Tutuc, E.; Banerjee, S. K.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Large-area Synthesis of High-quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, **2009**, *324*, 1312-1314.
18. Huang, C. H.; Lu, T. H. Rapid Oxidation of CVD-grown Graphene Using Mild Atmospheric Pressure O_2 Plasma Jet. *Surf. Coat. Technol.*, **2018,** *350,* 1085-1090.
19. Dreyer, D.R.; Park, S.; Bielawski, C.W.; Ruoff, R.S. The Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, 228-240.
20. Qurat-ul-Ain, et al., Graphene-Based Enzymatic and Non-Enzymatic Electrochemical Glucose Sensors: Review of Current Research and Advances in Nanotechnology, ChemistrySelect, **2023**, 8,e202303952..
21. Chaichi, M. J.; Alijanpour, S. O. Glucose Chemiluminescence Biosensor Based on Covalent Immobilization of Enzyme in Glutaraldehyde-Functionalized Glass Cell and Direct Coupling of Chitosan-Induced Au/Ag Alloy Nanoparticles. *J. Anal. Chem.*, **2016**, *71*, 163-171.
22. Cabral, J. M.; Kennedy, J. F. Covalent and Coordination Immobilization of Proteins. *Bioproc. Technol.*, **1991**, *14*, 73-138.
23. Huang, C. H.; Su, C. Y.; Lai, C. S.; Li, Y. C.; Samukawa, S. Ultra-Low-Damage Radical Treatment for The Highly Controllable Oxidation of Large-Scale Graphene Sheets. *Carbon*, **2014**, 73, 244-251.
24. Huang, C. C.; Lin, C. T.; Wang, J. C.; Chou, C.; Ye, Y. R.; Cheng, B. M.; Lai, C. S. Tunable Energy Bandgap of Fluorinated nanocrystals for Flash Memory Application Produced by Low-Damage Plasma Treatment. *Nanotechnology*, **2012**, *23*, 475201.
25. Wang, C.; Chen, W.; Han, C.; Wang, G.; Tang, B.; Tang, C.; Wang, Y.; Zou, W.; Chen, W.; Zhang, X. A.; Qin, S.; Chang, S.; Wang, L. Growth of Millimeter-Size Single Crystal Graphene on Cu Foils by Circumfluence Chemical Vapor Deposition. *Sci. Rep.*, **2014**, *4*, 4537.
26. Lim, T.; Ju, S. Control of Graphene Surface Wettability by Using CF_4 Plasma. *Surf. Coat. Technol.*, **2017**, *328*, 89-93.
27. Wang, Y. Y.; Ni, Z. H.; Yu, T.; Shen, Z. X.; Wang, H. M.; Wu, Y. H.; Chen, W.; Wee, A. T. S. Raman Study of Monolayer Graphene: The Substrate Effect. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 10637-10640.

28. Liang, B.; Fang, L.; Yang, G.; Hu, Y.; Guo, X.; Ye, X. Direct Electron Transfer Glucose Biosensor based on Glucose Oxidase Self-Assembled on Electrochemically Reduced Carboxyl Graphene. *Biosens. Bioelectron.*, **2013**, *43*, 131-136.
29. Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Yun, K.; Kim, S. J. The Chemical and Structural Analysis of Graphene Oxide with Different Degrees of Oxidation. *Carbon*, **2013**, *53*, 38-49.
30. Zhang, H.; Huang, Q.; Huang, Y.; Li, F.; Zhang, W.; Wei, C.; Chen, J.; Dai, P.; Huang, L.; Huang, Z.; Kang, L.; Hu, S.; Hao, A. Graphitic Carbon Nitride Nanosheets Doped Oxide for Electrochemical Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid. *Electrochim. Acta*, **2014**, *142*, 125-131.
31. Feng, X.; Zhang, Y.; Zhou, J.; Li, Y.; Chen, S.; Zhang, L.; Ma, Y.; Wang, L.; Yan, X. Three-Dimensional Nitrogen-Doped Graphene as an Ultrasensitive Electrochemical Sensor for The Detection of Dopamine. *Nanoscale*, **2015**, *7*, 2427-2432.
32. Hadish, F.; Jou, S.; Huang, B. R.; Kuo, H. A.; Tu, C. W. Functionalization of CVD Grown Graphene with Downstream Oxygen Plasma Treatment for Glucose Sensors. *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*, B336.
33. E. Griˇcar, et al., Highly Sensitive and Selective Graphene Nanoribbon Based Enzymatic Glucose Screen-Printed Electrochemical Sensor, **2022**, 22, 9590.
34. Sehat, A. A.; Khodadadi, A. A.; Shemirani, F.; Mortazavi, Y. Fast Immobilization of Glucose Oxidase on Graphene Oxide for Highly Sensitive Glucose Biosensor Fabrication. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2015**, *10*, 272-286.
35. M. A. Zahed, et al., Highly flexible and conductive poly (3, 4-ethylene dioxythiophene)-poly (styrene sulfonate) anchored 3-dimensional porous graphene network-based electrochemical biosensor for glucose and pH detection in human perspiration, *Biosen. Bioelectron.*, **2020**, 160, 112220.
36. Deng, Z. P.; Sun, Y.; Wang, Y. C.; Gao, J. D. A NiFe Alloy Reduced on Graphene Oxide for Electrochemical Nonenzymatic Glucose Sensing. *Sensors*, **2018**, *18*, 3972
37. Maaoui, H.; Tedoresu, F.; Wang, Q.; Pan, G. H.; Addad, A.; Chtourou, R.; Szunerits, S.; Boukherroub, R. Non-Enzymatic Glucose Sensing Using Carbon Quantum Dots Decorated with Copper Oxide Nanoparticles. *Sensors*, **2016**, *16*, 1720.
38. Z. Qu, et al., Porous Carbon Substrate Improving the Sensing Performance of Copper Nanoparticles Toward Glucose, *Nanoscale Res. Lett.*, **2021**, 16, 127.