

DOI: 10.13208/j.electrochem.121025

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(1): 80-84

Artical ID:1006-3471(2014)01-0080-05

Http://electrochem.xmu.edu.cn

基于叶片状氧化铜纳米材料的无酶葡萄糖传感电极

李艳彩*, 黄富英, 李顺兴, 陈 杰, 冯树清, 王 飞

(闽南师范大学化学与环境科学系, 福建 漳州 363000)

摘要: 将 Nafion 交联剂与纳米材料修饰至玻碳电极基底制备一种无酶葡萄糖传感电极, 通过循环伏安曲线、时间-电流曲线检测该电极电化学特性. 氧化铜纳米复合膜具有高比表面积和多活性点位的优点. 实验结果表明, 氧化铜纳米电极对葡萄糖的检测线性响应范围 $0.01 \sim 0.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 灵敏度 $1783.58 \mu\text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 检测限 $0.80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$), 稳定性较好, 能抵抗抗坏血酸、多巴胺和尿酸干扰.

关键词: 叶片状氧化铜; 纳米材料; 无酶传感器; 葡萄糖

中图分类号: O657.1

文献标识码: A

近年来, 葡萄糖传感器的研究备受关注. 按生物传感器构建可分为有酶和无酶葡萄糖电化学传感器, 广泛应用的是有酶葡萄糖电化学传感器. 然而, 该传感器的稳定性会受温度、溶液 pH 和溶解氧等因素的影响, 且制作较为繁琐^[1-2], 因此无酶葡萄糖电化学传感器成为目前研究热点^[3-6]. 纳米材料比表面积大, 将其用于制备无酶的电化学传感器有望取得良好的成效, 大大提高传感器的稳定性. 其中, 纳米氧化铜有高比表面积及较佳电化学活性, 是制备无酶葡萄糖传感器的一种很好的材料. Farrell 等^[7]将铜纳米粒子修饰分散于聚苯胺膜, 该电极对葡萄糖测定有较高的灵敏度. Reitz 等^[8]通过水热法合成球状氧化铜, 并修饰于玻碳电极上, 对葡萄糖具有很好的电催化作用, 且不受氯离子的干扰. Wang 等^[9]合成氧化铜纳米片并构建无酶的葡萄糖传感电极, 对葡萄糖测定有很好的灵敏度和较底的检测限.

本文采用水热法合成了叶片状的氧化铜纳米材料, 制作简便、成本低廉, 并通过 TEM、XRD 对其结构和形态进行表征. 将 Nafion 交联剂与纳米材料修饰到玻碳电极上制备了一种无酶的葡萄糖

传感电极, 用于葡萄糖测定.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

葡萄糖、抗坏血酸均购于北京化工有限公司; 尿酸购自上海生工生物工程有限公司; 多巴胺、Nafion(5%, by mass)购自 Sigma-Aldrich; $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠(NaOH)作为电解质; 一水合醋酸铜、尿素和 PEG 等均为分析纯. 透射电子显微镜(TEM, Tecnai G220 ST, 美国 FEI); 多晶 X 射线衍射仪(XRD, D8 Focus 系统, 德国 Bruker); 电化学实验在电化学工作站(CHI 650D, 上海辰华)完成.

1.2 氧化铜纳米材料的制备

将 0.201 g 一水合醋酸铜, 溶解于 30 mL 水, 加入 0.101 g 尿素和 1 mL PEG 400, 超声溶解. 再加入 NaOH 溶液(0.169 g 溶于 20 mL 水), 80°C 超声加热 20 min . 所得产物用水和乙醇各离心洗涤两次即可.

1.3 CuO/Nafion/GCE 的制备及实验方法

玻碳电极依次用 1.0 、 0.3 和 $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末抛光, 并分别使用乙醇和蒸馏水超声清洗各 3 次, 用循环伏安法检测电极的可逆性, 氮气吹干. 将

收稿日期: 2012-10-25, 修订日期: 2013-01-22 * 通讯作者, Tel: (86-596)2591445, E-mail: liyancai@mnnu.edu.cn

国家自然科学基金项目(No. 20977074, No. 21175115)、福建省自然科学基金杰青项目(No. 2010J06005)、福建省自然科学基金重点和青年创新项目(No. 2012Y0065, No. 2012J05031)资助

5 mg CuO 纳米材料置于 1 mL Nafion 溶液 (0.1 mL Nafion + 0.9 mL 蒸馏水) 中, 超声 1 h 即得到均匀分散的 CuO/Nafion 溶液. 并将 10 μ L 的 CuO/Nafion 溶液滴加到预处理的玻碳电极上, 自然晾干, 即得到 CuO/Nafion/GCE. 电化学实验采用三电极系统, 修饰或未修饰的玻碳电极 (CHI104, 直径 3 mm) 为工作电极, 铂丝为辅助电极, Ag/AgCl (3.0 mol $\cdot$ L⁻¹ KCl) 为参比电极.

2 结果与讨论

2.1 CuO 纳米材料表征

图 1A、B 分别为氧化铜纳米材料的 SEM 和 TEM 照片. 从图 1 中可以看出, 氧化铜纳米材料为叶片状形貌, 长 0.45 ~ 0.6 μ m, 宽 0.15 ~ 0.2 μ m. 用 XRD 表征合成的 CuO 材料, 如图 1C 所示, 经与标准 CuO 的谱图对比, 其衍射峰属单斜晶系 CuO 结构 (空间群 $C2/c$; $a_0 = 0.4684$ nm, $b_0 = 0.3425$ nm, $c_0 = 0.5129$ nm, $\beta = 99.47^\circ$, JCPDS Card No. 050661), 无其它杂峰, 说明 CuO 纳米材料的纯度较高.

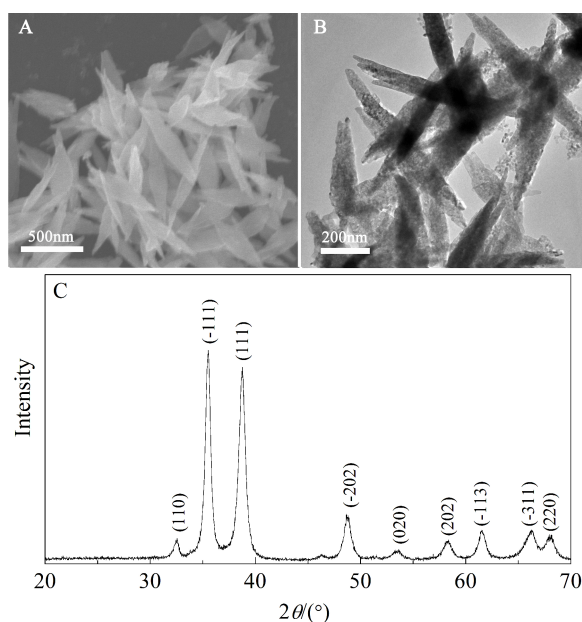


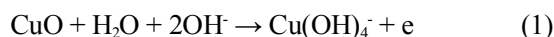
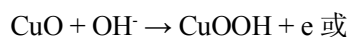
图 1 氧化铜纳米材料的 SEM(A)、TEM(B)照片和 XRD 谱图(C)

Fig. 1 SEM (A), TEM (B) images and XRD pattern (C) of the cupric oxide nanoplatelets

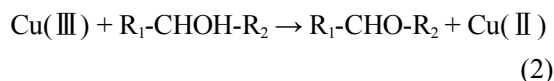
2.2 CuO/Nafion/GCE 对葡萄糖的电催化氧化

本文通过循环伏安法研究了 CuO/Nafion/GCE 在 0.02 mol $\cdot$ L⁻¹ NaOH 溶液中对葡萄糖的电催化氧

化. 如图 2 所示, 裸 GCE 在有和无葡萄糖存在时, 循环伏安曲线都只显示出很小的背景电流(a, a'), 说明裸 GCE 对葡萄糖没有电催化氧化活性. 而 CuO/Nafion/GCE(b, b')在葡萄糖加入前后有明显的电流变化, 说明 CuO 对葡萄糖有电催化氧化活性. 主要归因于叶片状的纳米 CuO 增大了活性比表面积. 虽然 CuO 氧化葡萄糖的机理尚存争议, 但通常认为 Cu(II)/Cu(III)参与反应过程. 碱性溶液中 CuO 修饰电极对葡萄糖氧化过程分两个步骤:



CuO 在电极上被氧化成强氧化性的 Cu(III)物质, 如 CuOOH 或 $\text{Cu}(\text{OH})_4^-$ [10],



然后, 葡萄糖被 Cu(III)电催化氧化成葡萄糖酸[11].

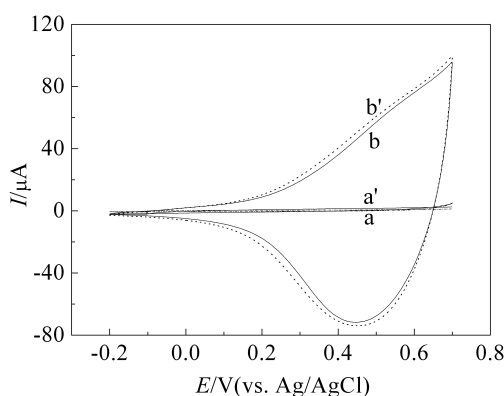


图 2 碱溶液裸 GCE (a, a')、CuO/Nafion /GCE (b, b')的循环伏安曲线

电解池: 0.02 mol $\cdot$ L⁻¹ NaOH (a, b), 0.02 mol $\cdot$ L⁻¹ NaOH + 1.0 mmol $\cdot$ L⁻¹ 葡萄糖(a', b'); 扫速 50 mV $\cdot$ s⁻¹

Fig. 2 CV curves of bare GCE (a and a') and CuO/Nafion/GCE(b and b') in 0.02 mol $\cdot$ L⁻¹ NaOH in the absence (a and b) and presence (a' and b') of 1.0 mmol $\cdot$ L⁻¹ glucose, respectively, at 50 mV $\cdot$ s⁻¹

如图 3 所示, 在 10 ~ 500 mV $\cdot$ s⁻¹ (a ~ g) 扫描速率范围内, 扫速增加, 葡萄糖氧化峰电流呈现良好线性. 氧化峰电流的线性回归方程 $I(\mu\text{A}) = -38.16 - 0.58 v$ (mV $\cdot$ s⁻¹), 相关系数 R 为 0.995. 这个结果表明, 葡萄糖的电催化氧化受吸附控制.

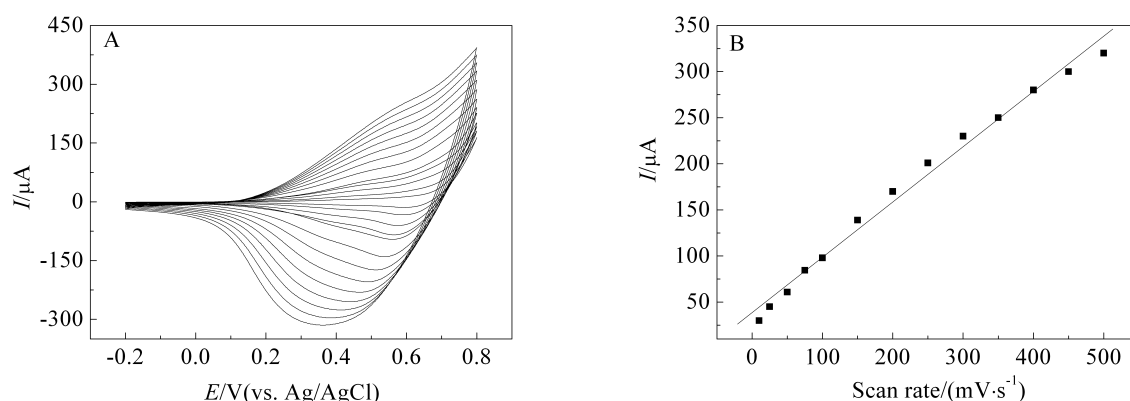


图3 CuO/Nafion/GCE 在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 含 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液中在不同扫速下的循环伏安曲线 (由内→外: 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$) (A), 氧化峰电流和扫速的关系曲线 (B)

Fig. 3 CV curves of CuO/Nafion/GCE in $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH in the presence of $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose at 10, 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 and 500 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (from inner to outer) (A) and the relationship between scan rate and oxidation peak current of CuO/Nafion/GCE (B)

2.3 电极催化电位选择

在工作电位 0.20、0.40 和 0.60 V, CuO/Nafion/GCE 在 5 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液连续滴加 $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖的电流响应曲线, 如图 4 所示。葡萄糖氧化电流随电位增加而增大, 0.40 V 电位后, 随着电极电位的增加, 其背景电流也随之增加, 葡萄糖氧化受抑制, 故选取 0.40 V 电位。

2.4 CuO/Nafion/GCE 对葡萄糖的安培响应

图 5 给出了 0.40 V 工作电位时, 裸 GCE (a) 和

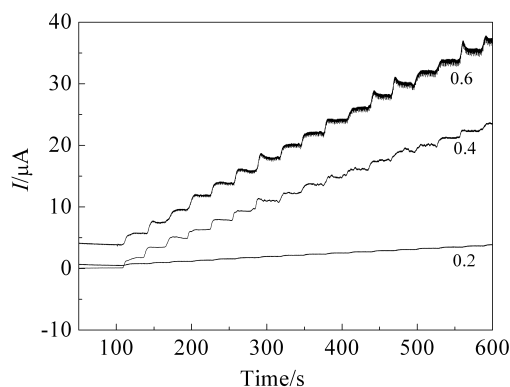


图4 在 5 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中不同工作电位 (0.20、0.40 和 0.60 V) 下连续加入 $10 \mu\text{L}$ $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖时, CuO/Nafion/GCE 的电流-时间曲线

Fig. 4 Amperometric responses of CuO/Nafion/GCE with a successive addition of $10 \mu\text{L}$ $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ glucose to $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH at different applied potentials (0.20, 0.40 and 0.60 V)

CuO/Nafion/GCE (b) 在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的电流响应。从图 5 中可以看出, 往 5 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中连续加入 $10.0 \mu\text{L}$ $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖时, 裸 GCE 无电流响应; 而 CuO/Nafion/GCE 氧化电流急剧增大直至稳定。图 5 内插图显示一步放大的电流-时间曲线, 该电极电流 4 s 达到稳定, 这是一较快的反应过程。由图 5 还可以看出, 葡萄糖浓度增加, 其响应电流随之增大。可选用稳态电流与葡萄糖浓度作图。图 5B 显示, 在 $0.01 \sim 0.30 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围, 其响应电流与葡萄糖浓度存在较好线性关系。线性回归方程: $I (\mu\text{A}) = 3.65 + 126.01 [\text{glucose}] (\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$, $R = 0.997$ 。从曲线斜率求得, 当信噪比为 3 时, 检测限为 $0.80 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 灵敏度 $1783.58 \mu\text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

2.5 CuO/Nafion/GCE 的抗干扰性、重现性和稳定性

在葡萄糖的电催化氧化过程中, 在电解质溶液中加入氯离子 (氯化钠) 其响应电流几乎保持不变, 说明该修饰电极可在高浓度氯离子下检测实际样品。图 6 所示, 在 5 L $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中依次加入 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖、 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸、 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 多巴胺、 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 尿酸和 $0.10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 葡萄糖, 结果显示, CuO/Nafion/GCE 的响应电流, 相同浓度不同物质的响应电流强度不同, 其中葡萄糖的响应电流最大, 抗坏血酸、多巴胺、尿酸几乎没有响应。对实际样品, 葡萄糖浓度大

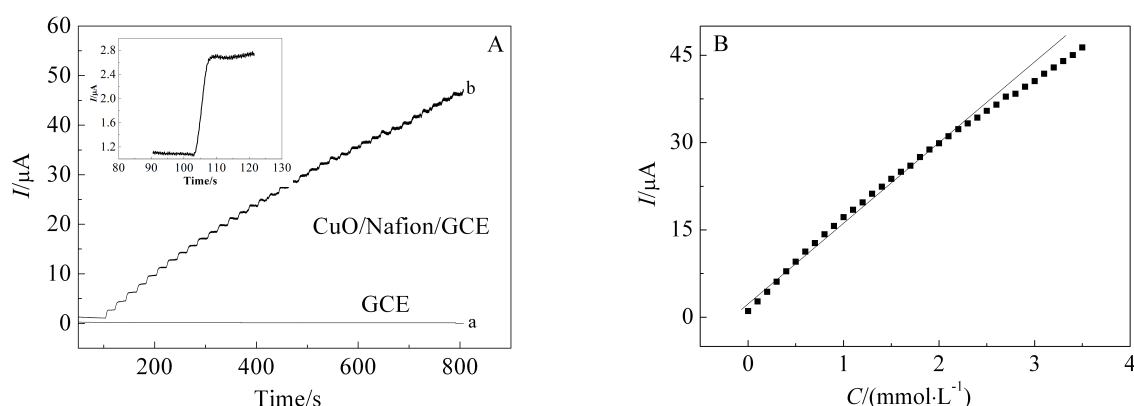


图 5 0.40 V 工作电位下 5.0 mL 0.02 mol·L⁻¹ NaOH 溶液连续加入 10.0 μL 1.0 mmol·L⁻¹ 葡萄糖, 裸 GCE(a), CuO/Nafion/GCE(b) 的电流-时间曲线(插图为放大的电流-时间曲线)(A); 响应电流与葡萄糖浓度的关系曲线(B)

Fig. 5 Amperometric responses of bare GCE (a), CuO/Nafion/GCE (b) at 0.40 V upon a successive addition of 10 μL 1.0 mmol·L⁻¹ glucose to 5.0 mL 0.02 mol·L⁻¹ NaOH solution (the inset is the magnified amperometric curves of one step addition of curve b) (A) and the calibration curve of oxidation currents vs. concentrations of glucose at the CuO/Nafion/GC (B)

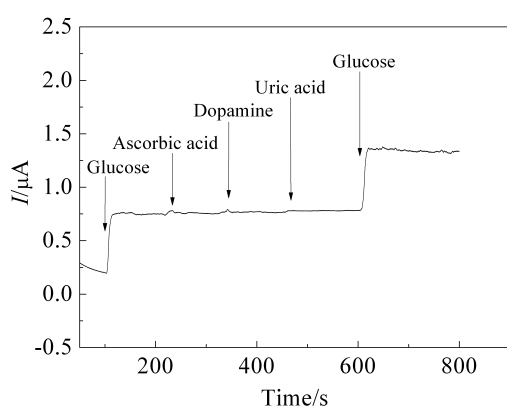


图 6 在 5.0 mL 0.02 mol·L⁻¹ NaOH 溶液 (含 0.2 mol·L⁻¹ 的 NaCl) 依次加入 0.10 mmol·L⁻¹ 葡萄糖、10 mmol·L⁻¹ 抗坏血酸、0.10 mmol·L⁻¹ 多巴胺和 0.10 mmol·L⁻¹ 尿酸时 CuO/Nafion/GCE 电极的电流响应

Fig. 6 Amperometric responses of CuO/Nafion/GCE at 0.40 V with successive additions of 0.10 mmol·L⁻¹ glucose, 0.10 mmol·L⁻¹ ascorbic acid, 0.10 mmol·L⁻¹ dopamine and 0.10 mmol·L⁻¹ uric acid to 5.0 mL of 0.02 mol·L⁻¹ NaOH solution containing 0.2 mol·L⁻¹ NaCl

概为干扰物抗坏血酸、多巴胺和尿酸浓度的 30 倍^[2], 因此, 对于葡萄糖响应电流, 干扰物电流更小, 这些干扰物并不会影响实际样品中葡萄糖的测定。

选取 6 支相同电极检测其在 0.10 mmol·L⁻¹ 葡萄糖碱性溶液的电流响应, 相对标准偏差(R.S.D)为 3.2%。将电极保存于常温, 搁置 30 天, 其响应电

流仍为原来的 95%, 重现性和稳定性较佳。

3 结 论

采用水热法制备了叶片状 CuO 纳米材料。以 Nafion 固定剂将复合材料修饰于玻碳电极表面, 制备了一种无酶葡萄糖传感电极。该电极在 0.01 ~ 0.30 mmol·L⁻¹ 范围, 其响应电流与葡萄糖浓度存在较好线性关系, 检测限 0.80 μmol·L⁻¹, 灵敏度 1783.58 μA·mmol⁻¹·L·cm⁻², 可有效地避免抗坏血酸、多巴胺、尿酸的干扰, 其重现性和稳定性较佳。

参考文献(References):

- [1] Park S, Boo H, Chung T D. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 556(1): 46-57.
- [2] Li X, Zhu Q Y, Tong S F, et al. Self-assembled microstructure of carbon nanotubes for enzymeless glucose sensor[J]. Sensors and Actuators B, 2009, 136(2): 444-450.
- [3] ElKhatib K M, AbdelHameed R M. Development of Cu₂O/Carbon Vulcan XC-72 as non-enzymatic sensor for glucose determination[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(8): 3542-3548.
- [4] Luo J, Jiang S S, Zhang H Y, et al. A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 709(4): 47-53.
- [5] Yang J, Zhang W D, Gunasekaran S. An amperometric non-enzymatic glucose sensor by electrodepositing copper nanocubes onto vertically well-aligned multi-walled car-

- bon nanotube arrays [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 26(1): 279-284.
- [6] Umar A, Rahman M M, Hajry A A, et al. Enzymatic glucose biosensor based on flower-shaped copper oxide nanostructures composed of thin nanosheets [J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 278-281.
- [7] Farrell Siné ad T, Breslin Carmel B. Oxidation and photo-induced oxidation of glucose at a polyaniline film modified by copper particles [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49 (25): 4497-4503.
- [8] Reitz E, Jia W Z, Gentile M, et al. CuO nanospheres based nonenzymatic glucose sensor [J]. *Electroanalysis*, 2008, 20 (22): 2482-2486.
- [9] Wang J, Zhang W D. Fabrication of CuO nanoplatelets for highly sensitive enzyme-free determination of glucose [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(22): 7510-7516.
- [10] Wei H, Sun J J, Guo L, et al. Highly enhanced electrocatalytic oxidation of glucose and shikimic acid at a disposable electrically heated oxide covered copper electrode [J]. *Chemical Communications*, 2009, 20: 2842-2844.
- [11] Marioli J M, Kuwana T. Electrochemical characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(7): 1187-1197.
- [12] Chen J, Zhang W D, Ye J S. Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on MnO₂/MWNTs nanocomposite [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10 (9): 1268-1271.

A New Nonenzymatic Glucose Sensor Based on the CuO Nanoplatelets

LI Yan-cai*, HUANG Fu-ying, LI Shun-xing, CHEN Jie, FENG Shu-qing, WANG Fei

(*Department of Chemistry and Environment Science, Minnan Normal University, Zhangzhou 363000, Fujian, China*)

Abstract: The CuO nanoplatelets were synthesized by hydrothermal method. The structure and morphology of the CuO nanoplatelets were characterized by TEM and XRD. A new nonenzymatic glucose sensor was constructed by immobilizing the CuO nanoplatelets on glassy carbon electrode with Nafion. The electrochemical performance of the CuO/Nafion/GCE for the detection of glucose was investigated by cyclic voltammetry and current-time curve. The experiment results showed that the linear dependence of the sensor was 0.01 to 0.3 mmol·L⁻¹ for glucose with a sensitivity of 1783.58 μA·mmol⁻¹·L·cm⁻², and the detection limit of the sensor was 0.80 μmol·L⁻¹ (S/N = 3). Also, the sensor displayed fast response and long-term stability to glucose, and interferences of ascorbic acid, dopamine, and uric acid were effectively avoided.

Key words: CuO platelets; nanomaterials; nonenzymatic sensor; glucose