

一种基于铟锡掺杂氧化镍材料的高灵敏度 无酶电化学葡萄糖传感器

A high sensitivity non-enzymatic electrochemical glucose sensor
based on In-Sn@NiO composite

李嘉丹¹ 徐红梅¹ 赵旭²

LI Jia-dan¹ XU Hong-mei¹ ZHAO Xu²

(1. 延边大学工学院电子信息通信学科, 吉林 延吉 133002; 2. 吉林大学化学学院, 吉林 长春 130012)

(1. Department of Electronics and Communication Engineering, College of Engineering, Yanbian University, Yanji, Jilin 133002, China; 2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China)

摘要:以泡沫镍为基底通过一步法原位生长氧化镍,同时加入铟离子与锡离子,制备了高灵敏度无酶葡萄糖传感器敏感电极复合材料 In-Sn@NiO。X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)测试结果证明,氧化镍表面存在铟元素与锡元素。扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)结果表明,掺杂铟离子与锡离子后,氧化镍表面形貌由较为致密的片状堆叠结构变成了垂直生长的纳米柱结构,结构更有利于表面粒子传输。电化学测试结果显示,掺杂后电极对葡萄糖的响应得到了显著的改善,最高灵敏度达到了 $91.9 \text{ mA}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$,检测限为 $0.02 \mu\text{mol/L}$ 。

关键词:氧化镍;电化学;无酶;葡萄糖传感器

Abstract: To further improve the performance of non-enzymatic electrochemical glucose sensor, a one-step in-situ oxidation method was used to prepare nickel oxide material directly grown on nickel foam. Moreover, the indium and tin ions were doped into the nickel oxide material during the growth process, and an In-Sn@NiO composite could be obtained. XPS measurement indicated that the indium and tin ions were successfully doped into nickel oxide material. Through the SEM images, the surface of the doped nickel oxide electrode showed a structure of nanorods instead of nanosheets. Compared with undoped material, the structures could benefit the transport of surface particles. From the results of electrochemical sensitivity test towards glucose, this electrode exhibited a remarkable performance

with a sensitivity of $91.9 \text{ mA}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$ and the limit of detection was $0.02 \mu\text{mol/L}$.

Keywords: nickel oxide; electrochemical; non-enzymatic; glucose sensor

随着电子信息技术蓬勃发展,人们希望对自己周围生存环境的变化有一个更加精确的了解与掌握,因此传感器的研究正向着更精确与更灵敏的方向快速发展^[1-2],并不断地向微量、痕量物质的检测以及定量检测发起挑战^[3-4]。

葡萄糖检测与人们的生活质量息息相关,据报道^[5],全球目前大约有5%的人口正在饱受糖尿病的煎熬。研究^[6-7]表明,除了对血糖的日常监测以外,对患者的食品、饮用水中糖分的检测也是控制与治愈糖尿病的关键。通过电化学手段测量食品或血液中的葡萄糖含量是目前研究与应用最为广泛的方法之一^[8-9],相比其他手段,电化学法^[2]具有成本低、体积小、需求样品量少、精度高等优点^[10-11]。目前研究的电化学葡萄糖传感器主要分为两类:一类为酶基葡萄糖传感器^[12];另一类为无酶葡萄糖传感器^[13-14]。

传统的酶基葡萄糖传感器虽然具有良好的灵敏度与线性度,但由于需要保持电极表面酶的活性,所以对其使用与保存条件要求较为严格,如温度、pH值等,在一定程度上限制了葡萄糖传感器的发展与应用^[15-16]。无酶葡萄糖传感器由于电极表面没有酶等生物活性物质,其应用环境与范围都较酶基传感器有了长足的提升。氧化镍材料由于其对葡萄糖具有良好的催化氧化性能,合成方法较为多样化,重复性好,已成为无酶葡萄糖传感器敏感电极材料的研究热点。但是单一的氧化镍电极,尤其是通过烧结等工艺制备出的电极,导电性较弱,通常很难兼备高灵敏度、高线性相关度和低检测限^[17-18]。为解决上述问题,本研究组在原位生长氧化镍的同时进行铟元素与锡元素的掺杂,显著提升了材料对葡

基金项目: 延边大学2017年度国家自然科学基金前期培育专项(编号:413080016);吉林省科技发展计划项目(编号:20170414025GH)

作者简介: 李嘉丹,女,延边大学在读本科生。

通信作者: 徐红梅(1975—),女,延边大学副教授,博士。

E-mail: hmxu@ybu.edu.cn

收稿日期: 2017-08-07

葡萄糖的灵敏度与线性度。该种材料拥有较低的检测限,在微量葡萄糖持续性监控领域具有广阔的应用前景。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

盐酸、过硫酸铵、硝酸铜、氯化亚锡:分析纯,北京化工厂;

泡沫镍材料:厚度为 1 mm,太原力之源公司。

1.2 仪器与设备

电化学工作站:CHI660D型,上海辰华仪器有限公司;

三电极体系:Hg/HgO 电极为参比电极,铂片作为对电极,自制的氧化镍及掺杂氧化镍电极作为工作电极。

1.3 试验方法

将泡沫镍裁剪成 0.3 cm × 1.0 cm 的长方形基片,在 6 mol/L 的盐酸溶液超声清洗 30 s,间隔 1 min 重复 3 次,取出后在氮气保护下烘干待用。配制 0.1 mol/L 的过硫酸铵溶液 10 mL,向其中加入 0.2 mmol 硝酸铜粉末并搅拌至全部溶解,标记为 A 溶液。配制 1 mol/L 的盐酸溶液 10 mL,并向其中加入 0.2 mmol 氯化亚锡粉末,搅拌至溶解,标记为 B 溶液。取 5 mL B 溶液加入玻璃反应器中,向其中缓慢加入 A 溶液 5 mL。震荡均匀后,将预处理后的泡沫镍片浸没在上述混合溶液中,在室温下静置 12 h。之后将泡沫镍取出,用去离子水反复冲洗并在氮气保护下烘干,得到样品标记为 In-Sn@NiO。以未添加硝酸铜与氯化亚锡制备的样品标记为 NiO。

1.4 检测方法

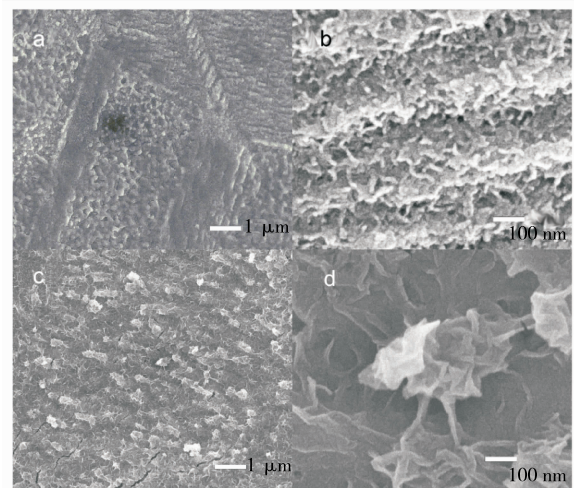
在电解池中加入 40 mL 电解液(2 mol/L KOH),将连接好的三电极体系放入电解池中利用 CHI660 电化学工作站进行测试。测试方法为循环伏安法,扫描速度设定为 50 mV/s,电势窗口设定为 0.00~0.75 V。在扫描至稳定后,向其中滴加一定浓度葡萄糖溶液 5 μL,搅拌均匀后扫描并保存,重复上述过程获得一定范围内电极对葡萄糖浓度梯度的响应曲线。电流时间测试法是在上述电解液体系中,固定电位为氧化峰电位,定时逐滴加入一定浓度葡萄糖并测试电流时间曲线。交流阻抗在开路电势下进行测试,频率范围为 0.01~100.00 kHz。

2 结果与讨论

利用原位氧化法,将泡沫镍表面的镍氧化为氧化镍。在原位生长氧化镍的同时,利用溶液中的铜离子与锡离子对氧化镍进行掺杂,一步法获得铜锡掺杂氧化镍活性复合电极 In-Sn@NiO。通过这种简单高效的原位生长与掺杂的方法,可以使得所制备的氧化镍电极掺杂更为均匀,避免了由于局部掺杂不均匀而产生的内建电场,提升改性后氧化镍的活性。由于该方法以泡沫镍自身为镍源,可以在一定程度上改善氧化镍活性材料与泡沫镍基底的欧姆接触,有效降低产物的内阻,并提升其稳定性。

图 1 为制备的 In-Sn@NiO 电极与 NiO 电极的 SEM 图。在没有进行铜锡掺杂的电极表面[图 1(a)]生长着较为致密的氧化镍层,从图 1(b)中可发现其表面形成了以纳米片的形

式堆叠而成的沟壑状形貌。在这种形貌下,由于氧化镍纳米片密集堆积在一起,溶液中的粒子在电极表面反应完成后难以快速地运输出电极表面,从而阻碍了电极表面的离子传输,降低了电极反应的反应速率。经过铜离子与锡离子掺杂后的电极表面覆盖着均匀垂直生长的纳米柱状结构[图 1(c)和(d)]。这种纳米柱形貌可以有效增加溶液中离子与活性材料的接触面积,同时更加有利于溶液中离子的输运与脱吸附。这可以在单位时间内让更多溶液中粒子被运输到电极表面进行反应,增加了在特定驱动电势下的峰值电流,进而有效提升了电极的灵敏度。



a. NiO 电极(×10.0 k) b. NiO 电极(×100.0 k) c. In-Sn@NiO 电极(×10.0 k) d. In-Sn@NiO 电极

图 1 掺杂前后氧化镍电极表面的 SEM 图

Figure 1 The SEM images of the electrodes before and after doping

图 2 为所制备的 In-Sn@NiO 电极的 XPS 谱图,通过广谱扫描可以明显地看到铜元素、锡元素、镍元素、氧元素和碳元素的峰。其中碳元素是测试体系中的污染引进的。在 496~488 eV 的 2 个特征峰证明锡元素的存在,在 442~458 eV 的 2 个特征峰证明铜元素的存在。上述结果证明了铜元素与锡元素成功掺杂在材料表面。

掺杂与未掺杂样品的电化学测试结果见图 3。由图 3 可

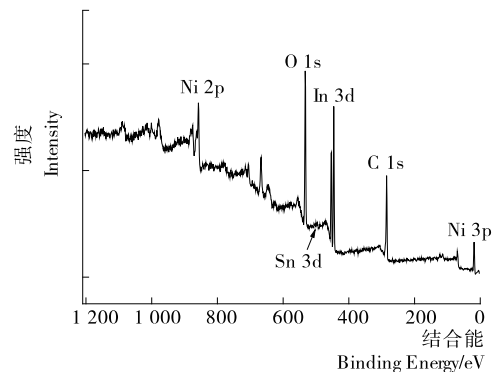


图 2 In-Sn@NiO 电极的 XPS 谱图

Figure 2 The XPS result of In-Sn@NiO electrode

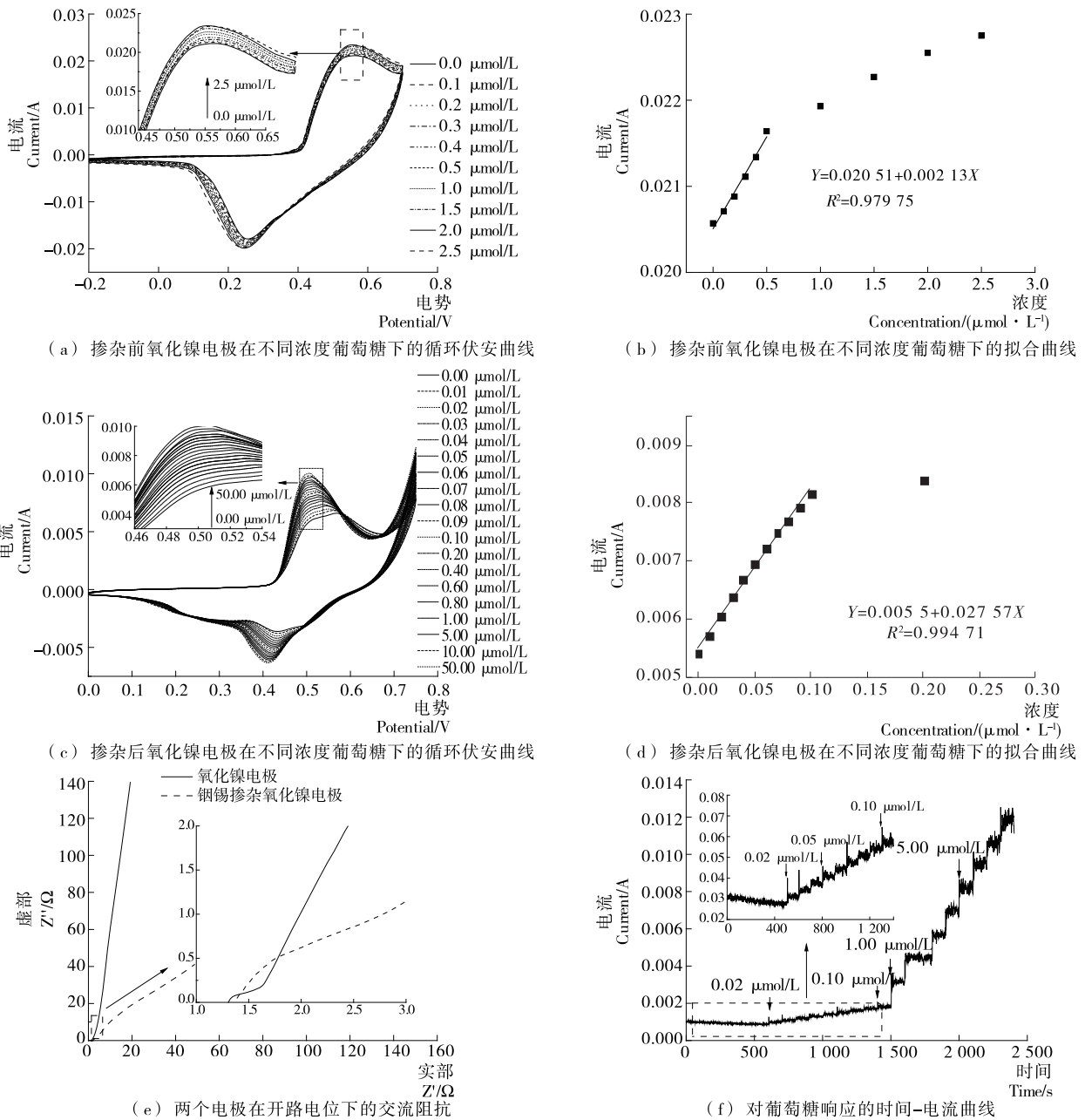


图 3 氧化镍电极在不同葡萄糖浓度下的循环伏安测试曲线与拟合曲线

Figure 3 The CV curves and fitting results of NiO electrode at different concentrations of glucose

知,两者都表示出对葡萄糖的电化学响应特性。未掺杂的样品在含有不同浓度葡萄糖的电解液中的循环伏安曲线呈现出一对较宽的氧化还原峰,氧化峰大致在 0.52 V,还原峰大致在 0.25 V [图 3(a)和(b)]。经过掺杂后的电极测试时具有更为窄的氧化还原峰,并且氧化还原峰电位差值更小,氧化峰向低电位移动到 0.49 V 左右,还原峰向高电位移动到 0.41 V 左右 [图 3(c)和(d)],这代表着电极表面的反应可逆性增强,更趋近于理想的法拉第反应。同时可以看出其对于不同浓度葡萄糖的响应也更加明显,随着葡萄糖浓度的增加循环伏安曲线的峰值电流也连续增加。由交流阻抗测试结果 [图 3(e)] 可以看到,两个电极均在低频段受扩散控制,在高频段未掺杂的电极有更明显的扁平半圆出现,表明未掺杂电极在高频段受电化学反应控制。曲线高频段与 X 轴的焦

距即为该电极的内阻。从图 3(e) 可以发现,掺杂前的电阻约为 1.3 Ω,而掺杂后的电极内阻减小了约 10%,达到 1.2 Ω。从不同葡萄糖浓度下的氧化峰电流进行线性拟合结果中 [图 3(b) 和(d)] 可以计算出该种材料对于葡萄糖响应的灵敏度与线性度。其中线性拟合的斜率代表了每增加单位葡萄糖浓度所引起的峰值电流的变化值,即是该电极对葡萄糖的响应灵敏度, R^2 代表拟合的线性相关程度。为了归一化单位,该种材料的灵敏度是由该电极的灵敏度除以电极面积得到的(所有电极的面积均为 0.3 cm²)。从图 3(d) 中可以看出掺杂后的 In-Sn@NiO 电极对于葡萄糖响应具有较高的灵敏度,达到了 91.9 mA/(μmol · L⁻¹ · cm²),同时其在葡萄糖浓度为 0.01~0.10 μmol/L 时线性相关系数达到了 0.994 7。而对于未掺杂的 NiO 电极,虽然对葡萄糖也有一定的响应,

但是其灵敏度仅为 $7.1 \text{ mA}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$, 低于掺杂后的电极, 其线性度也低于掺杂后的 In-Sn@NiO 电极。这说明了钢元素与锡元素的掺杂有效提升了该电极对葡萄糖的灵敏度。同时, 其检测电位也有一定程度地降低, 更有利于避免电解水等副反应的发生。通过对电极的电流时间测试结果[图 3(f)]可知, 电极对葡萄糖的最低响应浓度为 $0.02 \mu\text{mol/L}$ 。通过计算, 噪声的标准差为 $0.000\ 027\ 8$, 在 3 dB 标准下, 其检测限达到了 $0.003 \mu\text{mol/L}$ 。

氧化镍材料催化氧化葡萄糖的反应机理见图 4。首先电极表面的二价镍离子被氧化成对葡萄糖具有催化氧化能力的三价镍离子, 随后在电极表面将葡萄糖氧化成葡萄糖酸并释放电子, 从而导致了氧化峰电流的增强^[19-20]。推测, 钢离子与锡离子主要起到调控形貌并向氧化镍晶格内引入缺陷来增强其导电作用。

为了进一步研究掺杂程度对电极响应灵敏度的影响, 图 5 给出了在不同钢离子与锡离子浓度条件下制备电极的循环伏安曲线以及其氧化峰电流拟合结果。其中钢离子浓度与锡离子浓度的比例始终保持 1:1。由图 5(a)可知, 当钢离子与锡离子的浓度减小为 0.005 mol/L 时, 氧化峰电位虽然没有明显的偏移, 但是其形状逐渐变得更加尖锐。由图 5(b)可知, 其线性相关系数约为 $0.997\ 0$ 。而在较高钢离

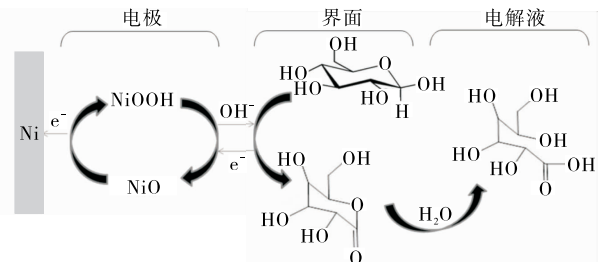


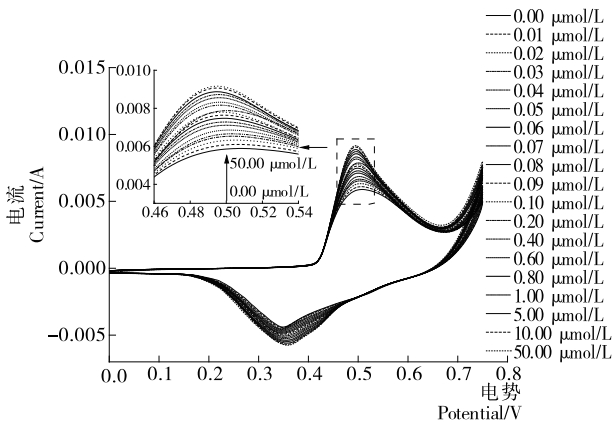
图 4 电极表面葡萄糖氧化机理

Figure 4 The glucose oxidation mechanism at the electrode surface

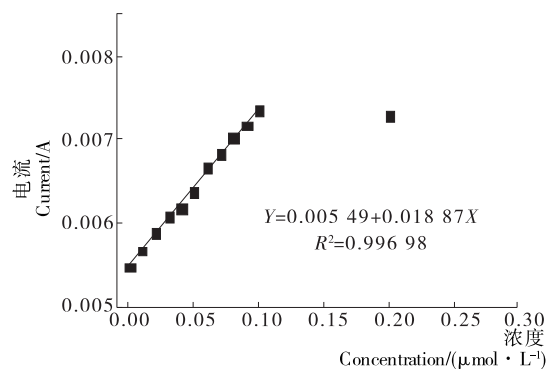
子与锡离子浓度下 (0.02 mol/L) 制备的样品[图 5(c)]在不同葡萄糖浓度下氧化峰峰值变化并不明显, 通过对峰值电流的线性拟合结果来看[图 5(d)], 其线性相关系数仅为 $0.959\ 6$, 灵敏度为 $4.6 \text{ mA}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$ 。对比图 3(c)可知, 在钢离子锡离子浓度为 0.01 mol/L 时, 灵敏度值为 $91.9 \text{ mA}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$, 此条件为本试验体系的最佳值。

3 结论

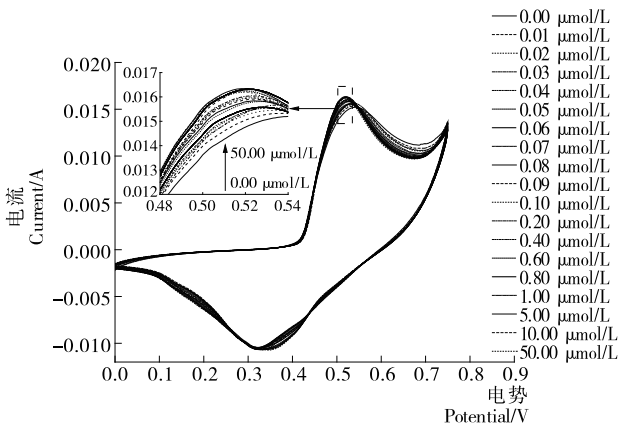
本试验利用一步法在泡沫镍表面原位生长氧化镍材料, 同时进行钢离子与锡离子的掺杂, 制备出具有较高灵敏度与



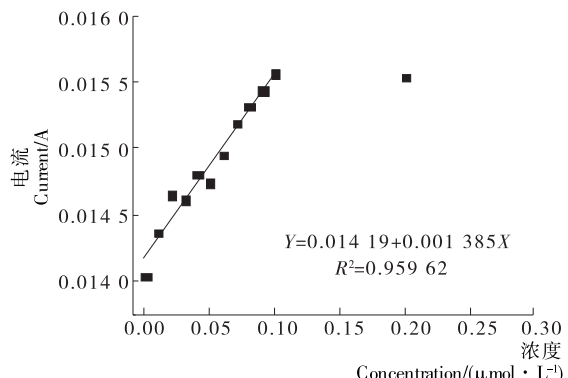
(a) 循环伏安曲线: 钢离子与锡离子浓度为 0.005 mol/L



(b) 氧化峰峰值电流拟合曲线: 钢离子与锡离子浓度为 0.005 mol/L



(c) 循环伏安曲线: 钢离子与锡离子浓度为 0.02 mol/L



(d) 氧化峰峰值电流拟合曲线: 钢离子与锡离子浓度为 0.02 mol/L

图 5 不同钢离子与锡离子浓度下制备 In-Sn@NiO 电极在不同葡萄糖浓度下的循环伏安测试曲线与拟合曲线

Figure 5 The CV curves and fitting results of In-Sn@NiO electrode prepared at different concentrations of indium ions and tin ions

线性度的电化学葡萄糖传感器敏感电极,当外加电势为 0.49 V 时,其灵敏度达到了 $91.9 \text{ mA}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$,线性相关系数达到了 0.994 7,检测限达到 $0.02 \mu\text{mol/L}$ 。这种简单高效的原位生长与掺杂的方法,可以使得所制备的氧化镍电极掺杂更为均匀,避免了由于局部掺杂不均匀而产生的内建电场,提升了改性后氧化镍的活性,为提高无酶葡萄糖传感器检测性能提供了新方法。

参考文献

- [1] 崔英磊, 钱锋, 张彰. 一种基于无酶葡萄糖传感器的修饰电极及电化学性能[J]. 上海大学学报, 2016, 22(9): 1-7.
- [2] 李文进, 刘霞, 李蓉卓, 等. 电化学传感器在农药残留检测中的研究进展[J]. 食品与机械, 2013, 29(4): 241-245.
- [3] 庄贞静, 肖丹, 李毅. 无酶葡萄糖电化学传感器的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(11): 1 486-1 493.
- [4] DERIKVANDI H, NEZAMZADEH-EJHIEH A. Synergistic effect of p-n heterojunction, supporting and zeolite nanoparticles in enhanced photocatalytic activity of NiO and SnO₂[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 490(1): 314-327.
- [5] 罗梅兰, 叶云, 梁超香, 等. 生物检测技术在食品检验中的应用[J]. 食品与机械, 2006, 22(2): 96-104.
- [6] 于浩, 陈小霞, 冯晓, 等. 氧化铜-过氧化聚吡咯-还原氧化石墨烯复合膜修饰电极非酶检测葡萄糖[J]. 分析测试学, 2017, 36(8): 969-974.
- [7] HELLER A, FELDMAN B. Electrochemical glucose sensors and their applications in diabetes management[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(7): 2 482-2 505.
- [8] 姚伟. 葡萄糖传感电极的制备与性能研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2015: 26-29.
- [9] 牟莹. 电化学非酶葡萄糖传感器的研究[D]. 杭州: 浙江师范大学, 2012: 19-31.
- [10] 辛华, 陈丽波, 史鸿雁, 等. 电化学沉积制备纳米结构铜电极及其葡萄糖检测性能[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(3): 482-487.
- [11] WANG Chueh-han, YANG Cheng-hsien, CHANG Jeng-kuei. High-selectivity electrochemical non-enzymatic sensors based on graphene/Pd nanocomposites functionalized with designated ionic liquids[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2017, 89(1): 483-488.
- [12] GALANT A L, KAUFMAN R C, WILSON J D. Glucose: Detection and analysis[J]. Food Chemistry, 2015, 188(1): 149-160.
- [13] 唐明宇. 国内无酶葡萄糖电化学传感器研究进展[J]. 广东化工, 2013, 40(1): 79-80.
- [14] ZHAO Yue, FAN Luo-zhen, HONG Bo, et al. Nonenzymatic detection of glucose using three-dimensional Pt Ni nanoclusters electrodeposited on the multiwalled carbon nanotubes[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 231(1): 800-810.
- [15] 刘忠银, 史天录, 张雪, 等. 利用纳米材料制备葡萄糖传感器的研究进展[J]. 功能材料与器件学报, 2015, 21(4): 24-30.
- [16] LIU Min-min, LIU Ru, CHEN Wei. Graphene wrapped Cu₂O nanocubes: Non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxide with enhanced stability[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2013, 45(1): 206-212.
- [17] 张衷译, 王力南, 赵兵, 等. 基于 Ni(OH)₂/NiOOH 媒介电化学氧化葡萄糖的循环伏安法分析[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2017, 44(3): 1-7.
- [18] 申宗旭. 镍基纳米材料在电化学葡萄糖传感器的研究与应用[D]. 北京: 北京交通大学, 2016: 3-20.
- [19] KIMMEL D W, LEBLANC G, MESCHIEVITZ M E, et al. Electrochemical sensors and biosensors[J]. Analytical Chemistry, 2012, 84: 685-707.
- [20] WANG Guang-feng, HE Xiu-ping, WANG Ling-ling, et al. Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose[J]. Microchimica Acta, 2013, 180: 161-186.

信息窗

普通牛奶奶粉不会增加婴幼儿糖尿病风险

一项长达 15 年的多国研究 1 月 2 日说, I 型糖尿病遗传易感婴幼儿可以放心喝由牛奶制成的普通配方奶粉, 这不会增加他们罹患 I 型糖尿病的风险。

研究人员把 15 个国家的 2 159 名婴儿(每个婴儿都有至少 1 名家人受 I 型糖尿病影响, 出生时的血检显示他们自身也是具有遗传倾向性人群)随机分成两组, 一组喝由牛奶制成的普通配方奶粉, 另一组喝被称为水解酪蛋白配方奶粉的特制奶粉, 其中的牛奶蛋白质模拟人体消化过程, 被分解成小分子。所有婴儿都在断母乳后喝奶粉至少 2 个月, 坚持至 6 至 8 个月大。在此期间, 他们不会接触来自其他食物来源的牛奶蛋白质。对这些孩子的跟踪研究时间中位数为 11.5 年。

发表在新一期《美国医学会杂志》上的结果显示, 普通奶粉组婴儿最终罹患 I 型糖尿病的比例为 7.6%, 而特制奶粉组的比例为 8.4%, 两组之间未显示出统计学意义上的差别。

“经过 15 年的努力, 这项研究终结了关于(普通)牛奶配方奶粉在 I 型糖尿病发病中潜在作用的争论,” 领导研究的匹兹堡大学教授多萝西·贝克尔在一份声明中说。糖尿病主要分为 I 型和 II 型两种, 其中 I 型是一种遗传性自身免疫疾病, 多发于青少年, 因此也曾被称为青少年糖尿病, 而 II 型通常是体重超重和身体活动不足等环境因素影响的结果。

(来源: <http://news.foodmate.net>)