

氧化镍/镍/碳微球原位制备及葡萄糖传感性能

秦冬昱^{1,2}, 何晓龙¹, 聂秋林¹, 殷好勇¹, 袁求理²

(杭州电子科技大学 1. 材料与环境工程学院; 2. 理学院, 杭州 310018)

摘 要: 以葡萄糖、六水合氯化镍和尿素为原料, 通过水热反应一步制备先驱体 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$, 在高纯度氮气中煅烧获得 $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{C}$ 微球三元复合材料。采用扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、X 射线衍射(XRD)、X 射线光谱(EDS)和拉曼(Raman)等手段, 分析 $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{C}$ 微球三元复合材料的形貌结构以及物相组成。结果表明: $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{C}$ 微球为珊瑚花状结构, 直径约 $1.7\ \mu\text{m}$, Ni 、 NiO 呈立方相。通过循环伏安法和计时电流法研究了 $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{C}$ 微球三元复合材料的电化学行为及葡萄糖传感性能。当 Ni/NiO 摩尔比为 0.19 时, 形成的 $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{C}$ 三元复合微球具有优异的葡萄糖传感性能, 其灵敏度为 $241.09\ \mu\text{A}\cdot\text{mmol}/(\text{L}\cdot\text{cm}^2)$, 线性响应范围为 $10\ \mu\text{mol}/\text{L}\sim 5.05\ \text{mmol}/\text{L}$, 最低检测限 $10\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 。该传感器具有灵敏度高、抗干扰能力强以及稳定性好等特点。

关 键 词: 微球; 三元复合材料; 葡萄糖; 电化学传感

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

In Situ Preparation and Glucose Sensing Property of Ternary $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{C}$ Microspheres

QIN Dong-Yu^{1,2}, HE Xiao-Long¹, NIE Qiu-Lin¹, YIN Hao-Yong¹, YUAN Qiu-Li²

(1. School of Material and Environmental Engineering, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China; 2. School of Science, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Ternary $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{C}$ microspheres was obtained by calcination of the precursor $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ in pure nitrogen. The precursor was prepared *via* an one-pot hydrothermal synthesis technology using glucose, nickel chloride and urea. Scanning electron microscope (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersive (EDS), and Raman were used to characterize the morphology and structure of the sample. Results show that the $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{C}$ microspheres have a coral-like structure with diameter of about $1.7\ \mu\text{m}$, and the crystalline phase of Ni and NiO are cubic. Electrochemical behavior and sensing property of ternary $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{C}$ microspheres composites were studied *via* cyclic voltammetry and amperometric method. When the Ni/NiO molar ratio is 0.19, the ternary $\text{NiO}/\text{Ni}/\text{C}$ microspheres have excellent glucose sensor performance with a sensitivity of $241.09\ \mu\text{A}\cdot\text{mmol}/(\text{L}\cdot\text{cm}^2)$ in a range of $10\sim 5.05\ \text{mmol}/\text{L}$, and a detecting limit of $10\ \mu\text{mol}/\text{L}$. Furthermore, the sensor has good stability and anti-interference ability.

Key words: microspheres; ternary composites; glucose; electrochemical sensor

在临床医学上, 糖尿病严重危害人类健康, 其诊断和治疗一直是医学界的一个重大难题。通过对

糖尿病患者血糖含量的准确检测, 可以有效地对糖尿病进行监测和治疗, 因此葡萄糖的定量分析在临

床医学上具有十分重要的意义^[1]。目前,葡萄糖含量分析检测方法有很多种,如色谱法、光谱法和电化学方法,其中电化学方法以其具有灵敏度高、检出限低、操作简便等优点得到广泛应用^[2-4]。电化学葡萄糖传感器又可分为酶葡萄糖电化学传感器和无酶葡萄糖电化学传感器,其中酶葡萄糖电化学传感器由于在电极构造、储存和使用过程中酶容易发生变性,并受外界环境的影响存在稳定性差、抗干扰能力弱等问题^[5];而无酶葡萄糖电化学传感器不受酶易变性失活的影响,使用寿命长、制备成本低,具有稳定性好、易于重现、不易受环境影响等特点,因而受到越来越多的关注^[6]。

基于过渡金属氧化物尤其是 NiO 的非酶葡萄糖电传感器,因其价位低、活性高及在低电位处可促进电子转移等特点,作为电化学催化剂的各种材料或基板已成为研究的热点^[7]。近年来 NiO 与其它材料进行复合产生协同效应并提高葡萄糖电化学传感性能的研究引起了人们广泛关注^[8],如纳米核壳结构 Ni/NiO^[9]、NiO@Ni 同轴纳米线^[10]和 NiO 与石墨烯复合材料^[11]等表现出更优化的葡萄糖电化学传感性能。但是,在纳米尺度上开展具有优异综合性能的葡萄糖传感材料的设计、应用和机理探索,依然是一个十分重要且具有挑战性的课题。

本工作利用碳材料的强还原特性,对过渡金属氧化物 NiO 进行还原,使金属导体、金属氧化物半导体以及非金属碳三种完全不同材料进行原位复合,能够形成界面结合力强、热力学稳定的 NiO/Ni/C 微球三元复合纳米材料,并将其应用于无酶葡萄糖传感器中,获得了优异的葡萄糖传感性能。

1 实验方法

1.1 试剂

葡萄糖(Glucose)、六水合氯化镍(NiCl₂·6H₂O)、尿素(Urea)、萘酚(Nafion)、无水乙醇(Ethanol absolute)、氢氧化钠(NaOH)、缬氨酸(L-valine)、脯氨酸(L-proline)、赖氨酸(L-lysine)、氯化镍(NaCl),所用试剂均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司,且均为分析纯,溶液用去离子水配置。

1.2 实验仪器

使用 CHI630D 电化学分析工作站的三电极体系进行电化学测试。采用 S-4700 扫描电子显微镜、JEOL 200CX 高分辨透射电镜、DX-2600 X 射线衍射仪和 Renishaw 2000 型激光 Raman 谱仪等观察和分析样品形貌、成分及晶体结构。

1.3 NiO/Ni/C 微球的制备

1.3.1 Ni(OH)₂/C 的合成

将 3.9 g 葡萄糖和 1.18 g NiCl₂·6H₂O 溶于 100 mL 去离子水中,再加入 3 g 尿素搅拌至澄清。将溶液移至反应釜中,180℃下水热反应 8 h。待反应釜冷却至室温后,取自然底层沉淀经离心洗涤干燥,获得前驱体 Ni(OH)₂/C。

1.3.2 NiO/Ni/C 微球的合成

将前驱体 Ni(OH)₂/C 放入程序控制管式炉内,先通入高纯度氮气除氧 0.5 h 后,然后在氮气氛围按 7℃/min 程序升温至 400℃并分别保温 0.5 h、1 h 和 2 h,冷却后获得的 NiO/Ni/C 微球依次表示为 NiO/Ni/C-1、NiO/Ni/C-2、NiO/Ni/C-3。NiO/C 参照样品按文献[12]中的方法制备。

2 结果与讨论

2.1 NiO/Ni/C 微球的形貌与结构

图 1 是不同样品的 XRD 图谱,如图所示,在 2θ=37.15°、43.20°、62.78°、75.23°、79.28°处衍射峰分别与 NiO 的(111)、(200)、(220)、(311)、(222)晶面对应,五个衍射峰均为立方相 NiO 衍射峰。在 2θ=44.39°、51.74°处出现明显的衍射峰,对应面心立方 Ni(111)和(200)晶面^[13],这表明复合材料的氢氧化镍前驱体受热分解后生成氧化镍,在高温氮气氛围中由于碳材料存在一定还原性,部分氧化镍被原位还原成了单质镍^[14-15]。从图 1 可以看出,随着煅烧时间的延长,2θ=44.39°(Ni(111))处的衍射峰逐渐增强,并且最后在 2θ=51.74°也出现了 Ni(200)晶面的衍射峰,表明样品中 Ni 含量随着煅烧时间的延长而增加。根据 Ni(111)和相邻 NiO(200)衍射峰的积分

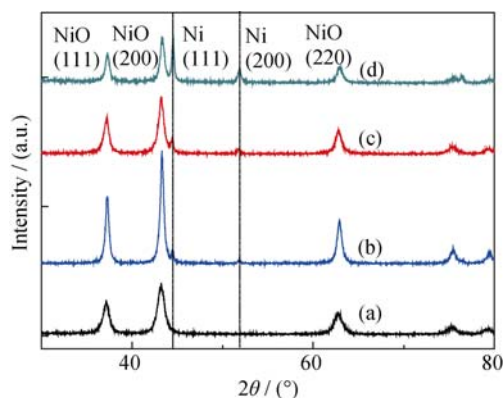


图 1 NiO/C(a)、NiO/Ni/C-1(b)、NiO/Ni/C-2(c)和 NiO/Ni/C-3(d)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NiO/C(a), NiO/Ni/C-1(b), NiO/Ni/C-2(c), and NiO/Ni/C-3(d)

面积比值可以计算出不同样品中 Ni/NiO 的摩尔比约为 0(NiO)、0.12(NiO/Ni/C-1)、0.19(NiO/Ni/C-2) 和 0.56(NiO/Ni/C-3)。

图2为NiO/Ni/C-2样品的Raman光谱图,在1141和1590 cm^{-1} 处可观察到两个尖锐谱峰,分别对应NiO和C的特征峰,结合XRD分析结果,表明NiO/Ni/C-2样品含有NiO、Ni和C成分。图3(a)~(d)是不同样品的SEM照片,可以看出样品形貌均呈微球结构,微球直径范围在1.1~2.5 μm 。图3(e)是NiO/Ni/C-2样品的高倍SEM照片,可以看出微球呈珊瑚花状,由许多纳米片构成,纳米片厚度约为36 nm。图3(f)为NiO/Ni/C-2样品的EDS能谱图,显示其化学元素组成有镍、氧和碳元素,其中铂元素的信号来源于样品表面导电镀层铂。

图4(a)是NiO/Ni/C-2样品微球的透射电镜照片,可以看出,构成微球的纳米片由大量纳米颗粒构成。由图4(b)的HRTEM照片可以进一步看到NiO/Ni/C-2微球的两个不同晶面间距为0.207 nm和0.246 nm,分别对应Ni的(101)晶面和NiO的(111)晶面^[16-17],该结果与XRD分析结果相一致。

2.2 NiO/Ni/C微球的电化学行为

图5为不同保温时间获得的NiO/Ni/C微球在扫描速率为50 mV/s,葡萄糖浓度为1 mmol/L的NaOH溶液(0.1 mol/L)中测得的循环伏安曲线。图5显示,样品NiO/Ni/C-3未出现明显的氧化还原峰,另外三个样品均出现明显的氧化还原峰,其中NiO/Ni/C-2的氧化还原峰值最高。

不同保温时间获得NiO/Ni/C微球的镍含量不同。少量金属单质Ni的复合可以增强NiO/Ni/C复合材料的导电性,从而提高电极的电荷传输速度,并有助于电化学反应动力学^[18]。过量Ni的复合会降低电极材料中活性物质NiO的含量,因此可能导

致电化学性能的降低。很明显,当Ni/NiO摩尔比为0.19,形成的NiO/Ni/C微球中Ni含量适中,因而NiO/Ni/C-2的氧化还原峰值最高,具有最好的电化学催化活性。

图6为不同保温时间获得的NiO/Ni/C微球的电化学阻抗谱,从图中看出,NiO/Ni/C-2微球样品的阻抗谱半圆半径最小,表明NiO/Ni/C-2微球样品具有更好的导电性和更低的扩散和电荷传输阻抗,以及优良的电化学传感活性。阻抗试验和循环伏安的结果也相吻合,都显示出NiO/Ni/C-2微球具有良好的电化学性能。

图7为NiO/Ni/C-2修饰电极在不同葡萄糖浓度的氢氧化钠溶液中(0.1 mol/L)的循环伏安图,可以看出,氧化峰电流随葡萄糖浓度增加而增大,这说明在葡萄糖和电极之间发生了直接的电子转移。

2.3 NiO/Ni/C微球的葡萄糖传感性能

图8给出了不同构建的传感器对葡萄糖的电流响应曲线,在0.5 V电压下,连续向氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)中加入不同浓度的葡萄糖溶液。从图8可看出传感器均出现了安培响应。在相同的葡萄糖浓度下,NiO/Ni/C-2修饰电极对葡萄糖的催化表现与其他修饰电极相比更优异,这与循环伏安测定的结果一致。

图8插图图NiO/Ni/C-2修饰电极在氢氧化钠溶液(0.1 mol/L)中连续滴加不同浓度葡萄糖溶液,各葡萄糖浓度与响应电流的线性关系,可以看到,响应电流值随葡萄糖浓度的增加而增大。当电流差值达到检测限时逐渐降低,电流曲线趋于平缓。图中拟合直线为: $I = 0.01202 + 1.70331 \times 10^{-5} C$,对应葡萄糖浓度范围是10~5.05 mmol/L ($R^2=0.99$)。NiO/Ni/C-2所修饰电极的灵敏度为241.09 $\mu\text{A} \cdot \text{mmol}/(\text{L} \cdot \text{cm}^2)$ 。在信噪比 $S/N=3$ 时,最低检测限约为10 $\mu\text{mol/L}$ 。

2.4 传感器的抗干扰性、稳定性和回收率

高选择性是评估非酶葡萄糖电化学传感器的另一个重要因素。血糖中与葡萄糖共同存在的还有如抗坏血酸、尿素、氨基酸等活性物质,在实际检测中这些活性物质常常会对传感器检测造成干扰。因此研究干扰物质对NiO/Ni/C-2葡萄糖传感器的影响十分关键。图9展示了在0.5V电压下分别向0.1 mol/L NaOH溶液中加入0.5 mmol/L葡萄糖、0.05 mmol/L L-缬氨酸、0.05 mmol/L 尿素、0.05 mmol/L L-脯氨酸、0.05 mmol/L 氯化钠和0.05 mmol/L L-赖氨酸的电流响应情况。按图9显示推算,若在实际血糖检测中,整个葡萄糖传感器受尿素、氯化钠、氨基酸的影响几乎可以忽略。

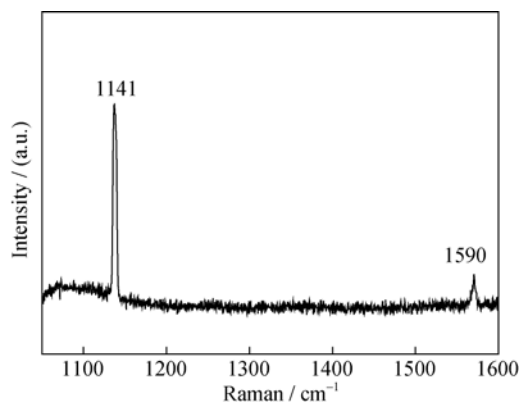


图2 NiO/Ni/C-2样品的Raman光谱图

Fig. 2 Raman spectrum of NiO/Ni/C-2 sample

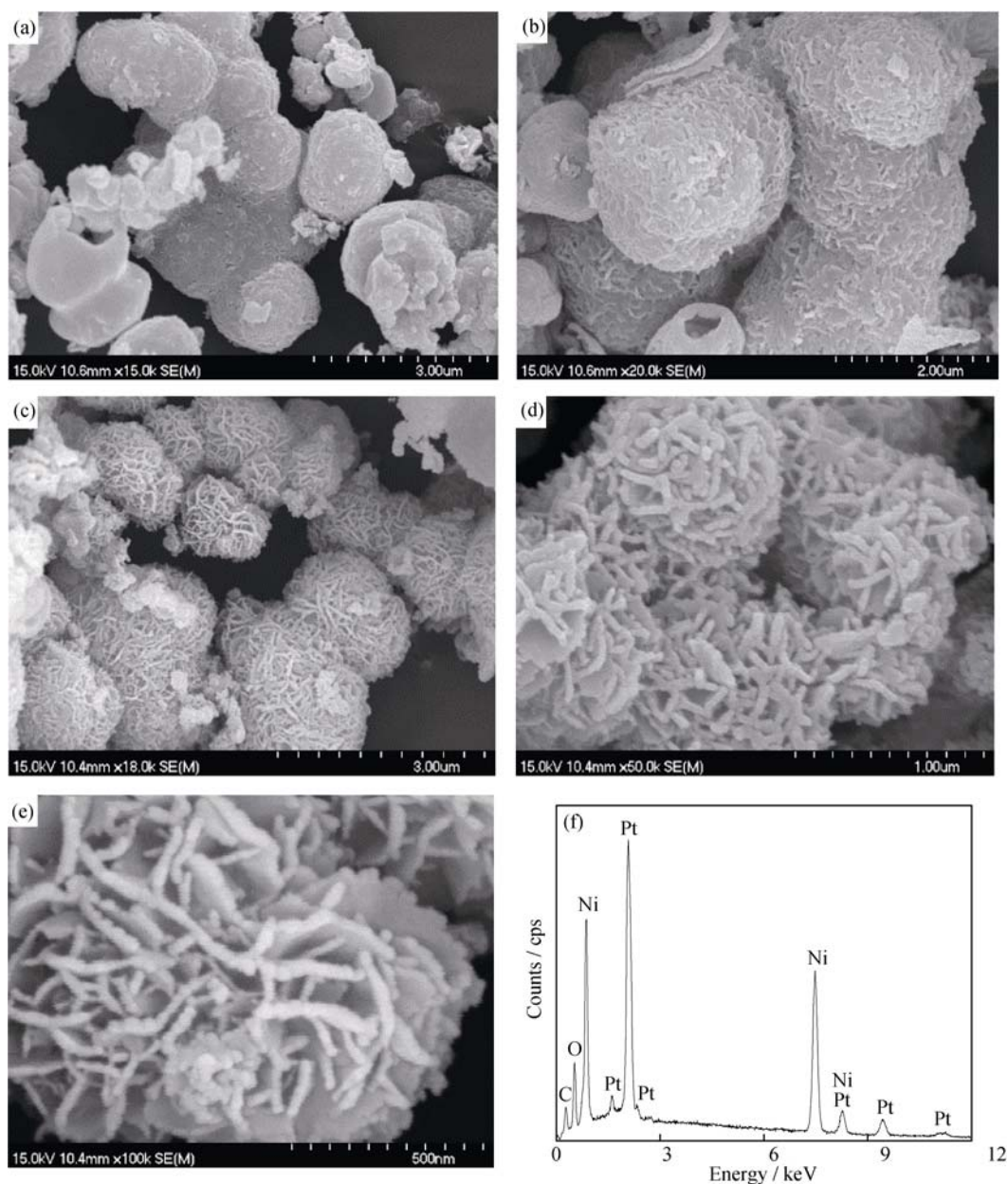


图 3 样品 NiO/C (a)、NiO/Ni/C-1 (b)、NiO/Ni/C-2 (c) 和 NiO/Ni/C-3(d) 的 SEM 照片, NiO/Ni/C-2 的高倍 SEM 照片(e) 以及 NiO/Ni/C-2 的 EDS 能谱图(f)

Fig. 3 SEM images of NiO/C (a), NiO/Ni/C-1 (b), NiO/Ni/C-2 (c), and NiO/Ni/C-3 (d), as well as enlarged image of NiO/Ni/C-2 (e), and its EDS pattern of NiO/Ni/C-2 (f)

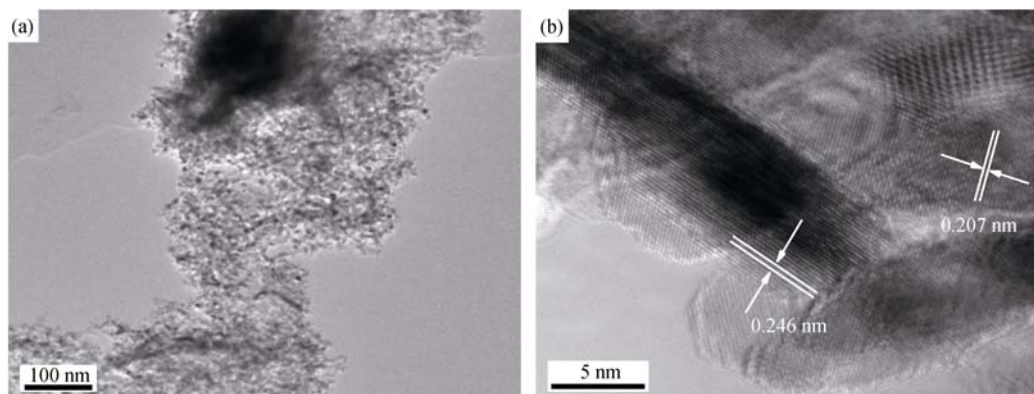


图 4 NiO/Ni/C-2 样品的 TEM 照片和 HRTEM 照片

Fig. 4 TEM (a) and HRTEM(b) images of NiO/Ni/C-2

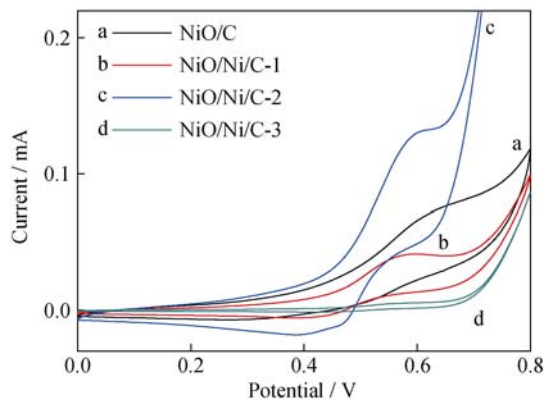


图 5 不同样品在 1mmol/L 葡萄糖溶液中的 CV 曲线
Fig. 5 CV curves of different samples at 1 mmol/L glucose solution

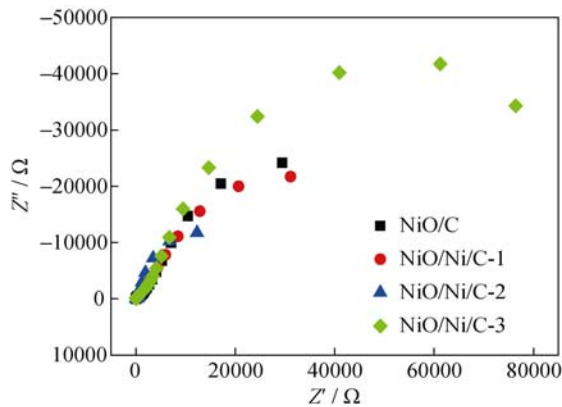


图 6 不同样品的电化学阻抗谱
Fig. 6 EIS spectra of different samples

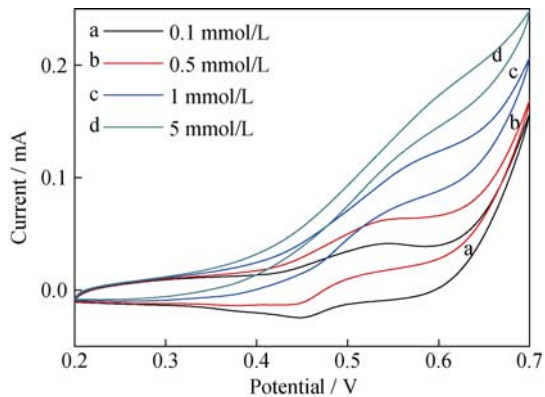


图 7 NiO/Ni/C-2/GCE 在不同浓度葡萄糖溶液中以扫描速率为 50 mV/s 的 CV 曲线
Fig. 7 CV of NiO/Ni/C-2/GCE in glucose solution with different concentrations at scan rate of 50 mV/s

采用标准加入法在 0.58 V 电压、0.1 mol/L NaOH 溶液中对 4 份 0.5 mol/L 葡萄糖溶液样品进行了加标回收测定, 结果见表 1。从表 1 可以看出, 四份葡萄糖样品的加标回收率在 95%~109.5% 之间, 表明制备的传感器可用于实际葡萄糖的测定。

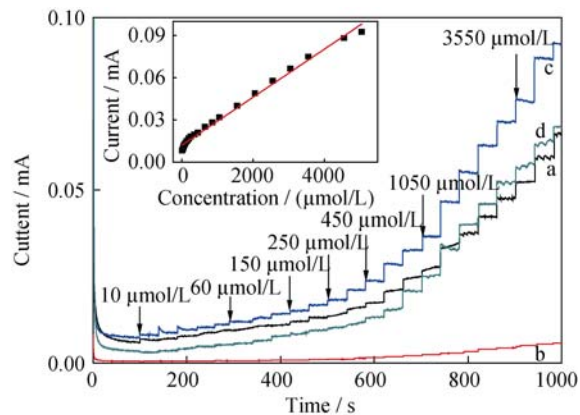


图 8 样品 NiO/C(a)、NiO/Ni/C-1(b)、NiO/Ni/C-2(c)和 NiO/Ni/C-3(d)葡萄糖传感器的 $i-t$ 曲线
Fig. 8 $i-t$ curves of NiO/C (a), NiO/Ni/C-1 (b), NiO/Ni/C-2 (c) and NiO/Ni/C-3 (d) glucose sensors
Inset shows linear calibration of NiO/Ni/C-2 sensors between current response and glucose concentration

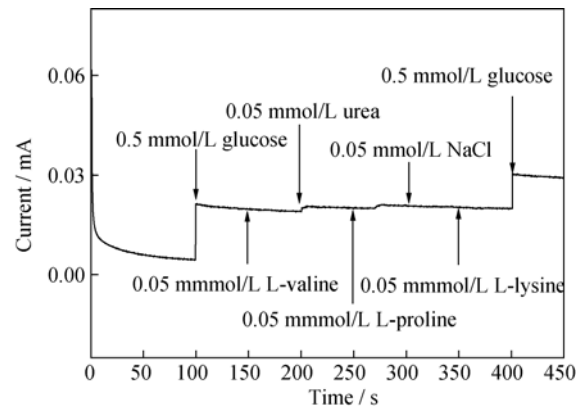


图 9 NiO/Ni/C-2 葡萄糖传感器的干扰测试
Fig. 9 Interference test of NiO/Ni/C-2 glucose sensor

表 1 葡萄糖回收率的测定值		
Table 1 Determination of glucose recovery		
Spiked/(mmol·L ⁻¹)	Found/(mmol·L ⁻¹)	Recovery/%
0.21	0.20	95.0
0.41	0.42	104.8
0.61	0.63	109.5
0.81	0.82	104.7

将测试过的 NiO/Ni/C-2 修饰电极放置 4 d 后再测试其葡萄糖传感性能, 所得的电流响应几乎无差异, 说明 NiO/Ni/C-2 微球构造的葡萄糖传感器反应过程稳定, 传感性能良好, 具有较出色的抗干扰性。

3 结论

通过一步水热法制备了 NiO/Ni/C 三元复合微球材料, 当 Ni/NiO 摩尔比为 0.19 时, 形成的 NiO/Ni/C-2 三元复合微球显示了对葡萄糖较高的电

催化氧化活性: 其灵敏度为 $241.9 \mu\text{A}\cdot\text{mmol}/(\text{L}\cdot\text{cm}^2)$, 线性响应范围是 $10 \mu\text{mol}/\text{L}\sim 5.05 \text{ mmol}/\text{L}$, 最低检测限为 $10 \mu\text{mol}/\text{L}$ 。同时, 由其构建的葡萄糖传感器具有良好的抗干扰性和稳定性。

参考文献:

- [1] WANG H C, LEE A R. Recent developments in blood glucose sensors. *Journal of Food and Drug Analysis*, 2015, **23**: 191–200.
- [2] GALANT S L, KAUFMAN R C, WILSON J D. Glucose: Detection and analysis. *Food Chemistry*, 2015, **188**: 149–160.
- [3] LU XIANBO, WEN ZHENHAI, LI JINGHONG. Hydroxyl-containing antimony oxide bromide nanorods combined with chitosan for biosensors. *Biomaterials*, 2006, **27(27)**: 5740–5747.
- [4] YAN L, YANG L, HONGBIN F, *et al.* Layer-by-layer assembly of chemical reduced graphene and carbon nanotubes for sensitive electrochemical immunoassay. *Biosensors & Bioelectronics*, 2012, **35(1)**: 63–68.
- [5] ZHAO DE-RUI, ZHAI YING-JIAO, LI JIN-HUA, *et al.* Preparation and properties of glucose biosensor based on flower-like MoS_2 micrometer material. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(2)**: 153–158.
- [6] SENTHAMIZHAN A, BALUSAMY B, UYAR T. Glucose sensors based on electrospun nanofibers: a review. *Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 2016, **408(5)**: 1285–1306.
- [7] BAGHAYERI M, AMIRI A, FARHADI S. Development of non-enzymatic glucose sensor based on efficient loading Ag nanoparticles on functionalized carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2016, **225**: 354–362.
- [8] YAO M M, HU Z H, XU Z J, *et al.* High-performance electrode materials of hierarchical mesoporous nickel oxide ultrathin nanosheets derived from self-assembled scroll-like a-nickel hydroxide. *Journal of Power Sources*, 2015, **273**: 914–922.
- [9] ZHANG C, QIAN L H, ZHANG K, *et al.* Hierarchical porous Ni/NiO core-shells with superior conductivity for electrochemical pseudocapacitors and glucose sensors. *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**: 10519–10525.
- [10] JAMAL M, HASAN M, SCHMIDT M, *et al.* Shell@core coaxial NiO@Ni nanowire arrays as high performance enzymeless glucose sensor. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, **160**: B207–B212.
- [11] LI S J, XIA N, LV X L. A facile one-step electrochemical synthesis of graphene/NiO nanocomposites as efficient electrocatalyst for glucose and methanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **190**: 809–817.
- [12] CUI ZHEN-ZHEN, YIN HAO-YONG, ZHAO HONG-TING, *et al.* Preparation and glucose sensing property of core-shelled nickel oxide/carbon microspheres. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **3**: 305–310.
- [13] LIU XIANG GUO, JIN CHUANGUI, FENG CHAO, *et al.* NiO/C nano-capsules with onion-like carbon shell as anode material for lithium ion batteries. *Carbon*, 2013, **60**: 215–220.
- [14] LUO CHENG HAO, LU WEI LI, LI YU, *et al.* Preparation of C/Ni-NiO composite nanofibers for anode materials in lithium-ion batteries. *Applied Physics A*, 2013, **113**: 683–692.
- [15] LUO LI QIANG, LI FANG, ZHU LI MEI, *et al.* Non-enzymatic glucose sensor based on nickel (II) oxide/ordered mesoporous carbon modified glassy carbon electrode. *Colloids and Surfaces B: Bio-interfaces*, 2013, **102**: 307–311.
- [16] GOKUL B, SARAVANAN P, VINOD V T P, *et al.* Synthesis of Ni/NiO nanocomposites by hydrothermal-assisted polyol process and their magnetic properties as a function of annealing temperature. *Powder Technology*, 2015, **274**: 98–104.
- [17] FENG YY, ZHANG H J, LI W X, *et al.* Targeted synthesis of novel hierarchical sandwiched NiO/C arrays as high-efficiency lithium ion batteries anode. *Journal of Power Sources*, 2016, **301**: 78–86.
- [18] CHEN M H, ZHANG J W, XIA X H, *et al.* Self-supported Ni decorated NiO nano-flake arrays as promising cathode materials of hybrid batteries. *Materials Research Bulletin*, 2016, **76**: 113–117.