

# 基于碲膜置换制备粗糙金电极的无酶葡萄糖电化学传感器

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2020.03.004

巢龙<sup>1,2</sup> 黄朝帆<sup>1</sup>  
姜硕<sup>1</sup> 孙智彬<sup>1</sup>  
柳尧坤<sup>1</sup> 黄钊<sup>1</sup>

1. 湖南工业大学  
生物医用纳米材料与  
器件湖南省重点实验室  
湖南 株洲 412007
2. 湖南师范大学  
化学生物学及中药分析  
教育部重点实验室  
湖南 长沙 410081

**摘要:** 高粗糙度薄层贵金属纳米结构的界面组装对研制高性能的电化学传感器具有重要意义。以玻碳电极(GCE)上电沉积锯齿状形貌的半导体碲(Te)膜为模板,再将其与 $\text{HAuCl}_4$ 进行原电池置换反应,制备了条棒状的粗糙Au薄膜修饰电极( $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$ )。在碱性环境中采用循环伏安法研究了 $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$ 对葡萄糖的电催化氧化性能,并藉此构建了无酶葡萄糖电化学传感器。结果表明,与普通的镀金GCE( $\text{Au}_{\text{con}}/\text{GCE}$ )和裸Au电极相比, $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$ 对葡萄糖的电催化氧化活性更高;在最优条件下,采用恒电位计时安培法检测了葡萄糖浓度, $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$ 对葡萄糖的线性检测范围(LDR)为 $0.01\sim 2.00\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,灵敏度为 $3.8\text{ mA}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,检测下限(LOD)为 $55\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;且该无酶葡萄糖电化学传感器抗干扰能力强,稳定性好。以半导体碲膜制备特定形貌与高粗糙度薄层纳米Au的方法具有简便、快捷和低成本等优点,有望在高活性纳米电催化剂的界面组装及其电化学性能研究中被广泛应用。

**关键词:** 碲;粗糙金;置换反应;无酶葡萄糖电化学传感器

**中图分类号:** TG146.3<sup>†1</sup>

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2020)03-0026-10

**引文格式:** 巢龙,黄朝帆,姜硕,等.基于碲膜置换制备粗糙金电极的无酶葡萄糖电化学传感器[J].包装学报,2020,12(3):26-35.

## 1 研究背景

基于葡萄糖氧化酶的酶安培生物传感器,因其具有选择性好、灵敏度高以及操作便捷快速等优点,被广泛应用于商品化血糖检测<sup>[1-2]</sup>。然而葡萄糖氧化酶作为一种生物蛋白分子,其活性与稳定性易受pH、温度、酶抑制剂等复杂的外部环境因素干扰,进而

影响酶生物传感器的性能<sup>[3]</sup>。与安培酶生物传感器相比,基于高活性纳米电催化剂修饰电极的无酶葡萄糖电化学传感器展现出更好的长期稳定性和抗外界干扰能力,如以纳米金(Au)、铂、钯、镍等为修饰材料的无酶葡萄糖电化学传感器<sup>[4-6]</sup>。这类无酶葡萄糖电化学传感器主要依靠葡萄糖在电极修饰材料上直接电氧化而得到相应电流信号<sup>[6]</sup>,因此制备高活性

**收稿日期:** 2020-01-26

**基金项目:** 湖南省教育厅科技基金资助项目(18C0529),湖南工业大学大学生创新创业训练计划基金资助项目(2019-108)

**作者简介:** 巢龙(1989-),男,湖南长沙人,湖南工业大学讲师,博士,主要研究方向为电催化和电分析化学,

E-mail: chaolong4617@sina.cn

**通信作者:** 黄钊(1984-),男,湖南常德人,湖南工业大学讲师,博士,主要从事电催化和电分析化学方面的研究,

E-mail: huang1020@hut.edu.cn

和高稳定性的纳米电催化剂成为构建性能优异的无酶葡萄糖电化学传感器的关键。

贵金属 Au 具有良好的导电性、高电催化活性以及生物相容性等优点, 其在电化学基础与应用研究中备受关注<sup>[7-11]</sup>。在碱性和中性条件下, Au 对葡萄糖具有优异的电催化性能, 其已被广泛用于制备无酶葡萄糖电化学传感器<sup>[12-14]</sup>。然而 Au 稀有、价格昂贵、使用成本高, 为了提高 Au 的利用率, 降低成本, 增强其电催化活性, 研制具有高表面能和比面积的纳米 Au 材料是制备高活性、低成本电催化剂的有效途径<sup>[15-16]</sup>。原子或纳米级薄层电催化剂具有利用率高和活性高的特点, 可用于构建高效电催化界面<sup>[17]</sup>, 然其在电极表面的可控层层组装不易实现。常规的欠电位沉积 (underpotential deposition, UPD) - 原电池置换 (galvanic replacement reaction, GRR) 法已用于电极表面超薄层 (单层至几层原子) 贵金属电催化剂的组装<sup>[18-19]</sup>, 但此法所制超薄层贵金属电催化剂的稳定性有待提高, 这可能与电极使用过程中表面超薄层贵金属原子的脱落或结构重排有关<sup>[20]</sup>。

碲 (Te) 作为一种重要的非金属元素, 具有介于金属与非金属之间的禁带宽度 (0.34 eV), 展现出许多特殊有趣的半导体性质, 例如压电效应<sup>[21]</sup>、光电效应<sup>[22]</sup>、热电效应<sup>[23]</sup>等。考虑到碲的半导体性质, 在合适的电沉积条件下, 在导电基底上可控电沉积具有一定形貌的碲薄膜, 然后通过合适且少量的贵金属盐 (如氯金酸) 与碲薄膜发生原电池置换反应制备出特殊形貌的薄层贵金属纳米材料<sup>[24-25]</sup>。上述制备过程无须有机添加剂、清洁高效, 方法简单可靠, 且试剂消耗量少、成本低, 所制薄层贵金属电催化剂利用率高。

本课题组通过在玻碳电极 (glassy carbon electrode, GCE) 上电沉积锯齿状的 Te 薄膜, 再与 HAuCl<sub>4</sub> 进行原电池置换反应, 制备棒状纳米 Au 薄膜修饰的 GCE 电极 (记为 Au<sub>Te-R</sub>/GCE), 利用电化学循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 考察该修饰电极在碱性环境中对葡萄糖的电催化性能, 并以此构建性能优异的无酶葡萄糖电化学传感器。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器与材料

1) 仪器。电化学工作站, CHI660A 型, 美国 CH Instrument 公司生产。此工作站采用常规的三电极

体系, 裸 Au 电极、GCE 及其修饰电极为工作电极 (直径为 3 mm, 几何面积为 0.07 cm<sup>2</sup>), 参比电极为饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE), 碳棒为对电极, 所有电位均相对于 SCE; 扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM), JEM-6700 型, 日本电子株式会社生产。该扫描电子显微镜带有能量色散 X 射线光谱仪 (energy dispersive X-ray spectrometer, EDX), 用于修饰电极表面的元素成分分析与表征。

2) 材料。HAuCl<sub>4</sub>、TeO<sub>2</sub>, 均为分析纯, 购自天津化学试剂厂; 葡萄糖、KOH、浓盐酸、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>, 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 其它化学试剂为分析纯或更高纯度, 溶液都采用 Milli-Q 超纯水 (电阻率达到 18 MΩ·cm) 配制。

### 2.2 实验方法

#### 1) GCE 的制备

首先, 用粒径为 0.05 μm 的氧化铝粉末将 GCE 表面机械打磨至镜面; 再对抛光后的 GCE 充分水洗, 然后依次在水和乙醇中各超声 5 min, 以去除残留的氧化铝粉末; 然后将 GCE 放入浓度为 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行电化学清洗 (电位扫描范围为 -1.0~1.0 V, 扫速为 50 mV/s), 直至得到稳定的循环伏安图; 水洗后, 电极在浓度为 0.2 mol/L 的 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 (含 2.0 mmol/L 的 K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) 中进行 CV 表征 (电位扫描范围为 0.1~0.5 V, 扫速为 50 mV/s), 当 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-/4-</sup> 电对氧化还原峰的峰峰电位宽 (ΔE<sub>p</sub>) 小于 75 mV 时, 表明该电极已经清洗干净。

#### 2) 裸 Au 电极的制备

普通裸 Au 电极经过打磨后 (与 GCE 打磨步骤一致), 接着用 piranha 溶液 (体积比 V(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):V(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)=3:1) 处理 15 s; 然后将裸 Au 电极置于浓度为 0.5 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中进行电化学清洗, 在恒电位为 2 V 下处理 5 s, -0.35 V 下处理 10 s; 最后, 利用 CV 扫描得到裸 Au 电极稳定的循环伏安图 (电位扫描范围为 -0.35~1.55 V, 扫速为 2 V/s)。裸 Au 电极的表征方法与 GCE 一致。

#### 3) Au<sub>Te-R</sub>/GCE 与 Au<sub>con</sub>/GCE 的制备

电极的活性受其制备条件的限制, 本研究在 Au<sub>Te-R</sub>/GCE 的制备过程中, 对碲的沉积时间、HAuCl<sub>4</sub> 浓度以及置换时间等制备条件进行了优化, 以下所述制备条件均为优化后的条件。取一定量的 TeO<sub>2</sub> 溶于浓盐酸中, 再用超纯水稀释配制成浓

度为的 1 mol/L 的 HCl 水溶液（其中含 1 mmol/L 的  $\text{TeO}_2$ ）；将处理干净的 GCE 置于该 HCl 水溶液中，恒速搅拌下，在 -0.4 V 恒电位下镀碲 1800 s；再用水清洗沉积碲的 GCE 电极，并将其置于  $\text{N}_2$  饱和的浓度为 5 mmol/L  $\text{HAuCl}_4$  水溶液中约 30 min，使 GCE 表面的 Te 与  $\text{AuCl}_4^-$  发生原电池置换反应，在 GCE 表面生成纳米 Au 薄层，即得  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$ 。同时，在 5 mmol/L  $\text{HAuCl}_4$ 、0.05 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的溶液中，以 -0.2 V 的恒电位沉积 100 s 制备普通 Au 膜修饰的 GCE（记为  $\text{Au}_{\text{con}}/\text{GCE}$ ）作为对比。

#### 4) 粗糙度的计算

粗糙度 ( $R_f$ ) 是电极的电化学活性面积 ( $S_r$ ) 与其几何面积 ( $0.07 \text{ cm}^2$ ) 的比值<sup>[26]</sup>。Au 的电化学活性面积是利用 Au 在浓度为 0.5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安图，通过计算金氧化物 ( $\text{AuO}_x$ ) 还原峰的电量 ( $Q_{\text{Au}}$ ) 按下式求得  $S_r$ ，其中转换因子取  $390 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，即

$$S_r = Q_{\text{Au}}/390。$$

### 2.3 修饰电极对葡萄糖的电催化与检测

所有制备好的电极在浓度为 0.5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中（电位扫描范围为 -0.2~1.5 V，扫速为 50 mV/s）进行 CV 表征。在浓度为 10 mmol/L 葡萄糖、0.1 mol/L KOH 溶液中（电位扫描范围为 -0.8~0.6 V，扫速为 50 mV/s）考察修饰电极对葡萄糖的电催化氧化性能。

采用恒电位计时安培法并优化检测电位后，在浓度为 0.1 mol/L 的 KOH 溶液中，恒电位为 0.1 V，并在不断搅拌的条件下，连续滴加不同浓度的葡萄糖，记录修饰电极的响应电流。所有溶液都采用高纯  $\text{N}_2$  除氧至少 10 min。

## 3 结果与讨论

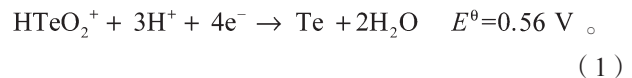
### 3.1 修饰电极制备方案的可行性验证

#### 3.1.1 CV 分析

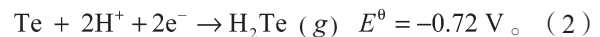
图 1 为 GCE 分别在浓度为 1 mol/L HCl 溶液（曲线 a）和 1 mmol/L  $\text{TeO}_2$ 、1 mol/L HCl 的水溶液中（曲线 b）的循环伏安图（起始电位为 0.45 V，向负扫；扫速为 50 mV/s）。

由图 1 可知，GCE 在 1 mol/L HCl 溶液中扫描时无明显的氧化还原峰；在 1 mmol/L  $\text{TeO}_2$ 、1 mol/L HCl 溶液中扫描时，分别约在 -0.26、-0.66、0.35 V 处出现两个还原峰和一个氧化峰，记为 C1、C2 和 A1。

还原峰 C1 可归因于  $\text{Te(IV)}$  到  $\text{Te(0)}$  的四电子还原过程，如式 (1) 所示<sup>[27-28]</sup>：



出现在更负电位上的还原峰 C2 可归因于  $\text{Te(0)}$  到  $\text{Te(-II)}$  的进一步电化学还原，反应过程如式 (2) 所示：



而阳极氧化峰 A1 则对应于  $\text{Te(0)}$  的电化学溶出，反应过程如 (3) 式所示：



根据上述电位研究，选择在介于还原峰 C1 和 C2 之间且稍微偏正一点电位 -0.4 V 作为电沉积 Te 的电位。同时，根据 Te 和 Au 相关反应的氢标准电极电势 (vs SHE)，可得到式 (4)<sup>[28]</sup>：



由式 (1) 和式 (4) 可知，在热力学上  $\text{AuCl}_4^-$  与 Te 按式 (5) 进行反应是可行的。

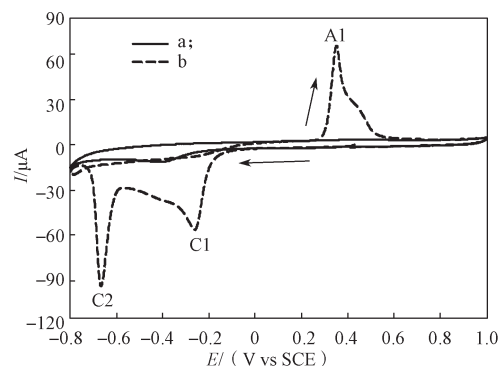
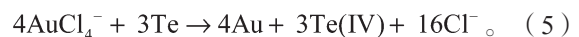


图 1 GCE 在两种溶液中的循环伏安图

Fig. 1 Cycle voltammograms for GCE in two solutions

综上所述，本研究通过在 GCE 上预先电沉积半导体 Te 膜为模板，再利用  $\text{HAuCl}_4$  与 Te 膜发生原电池置换反应生成粗糙纳米 Au 薄膜，实验方案具有可行性，可以得到  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$ 。

图 2 是 4 种电极（GCE、裸 Au 电极、 $\text{Au}_{\text{con}}/\text{GCE}$ 、 $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$ ）在浓度为 0.5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安图（扫速为 50 mV/s）。

由图 2 可知，在裸 GCE 上未出现明显的氧化还原峰；裸 Au 电极、 $\text{Au}_{\text{con}}/\text{GCE}$  和  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  则在 1.1 V 左右出现  $\text{AuO}_x$  的氧化峰，在大约 0.85 V 处出现  $\text{AuO}_x$  还原峰<sup>[12]</sup>；且  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的  $\text{AuO}_x$  还原峰大于

裸 Au 电极和  $\text{Au}_{\text{con}}/\text{GCE}$  的。通过计算  $\text{AuO}_x$  的还原峰的电量, 可得 3 种电极的粗糙度大小为:  $R_f(\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE})=13.6 > R_f(\text{Au}_{\text{con}}/\text{GCE})=3.49 > R_f(\text{裸 Au 电极})=1.05$ , 由此表明以 Te 膜为模板所制备的纳米 Au 薄膜修饰电极具有更高粗糙度。

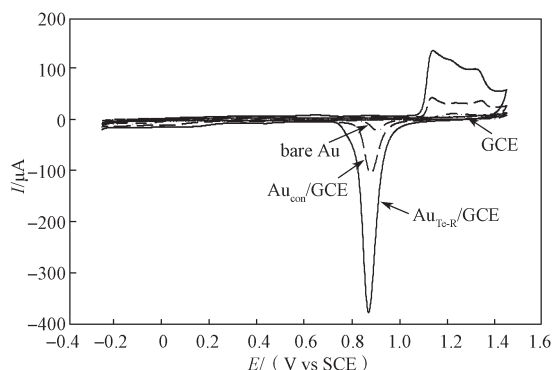
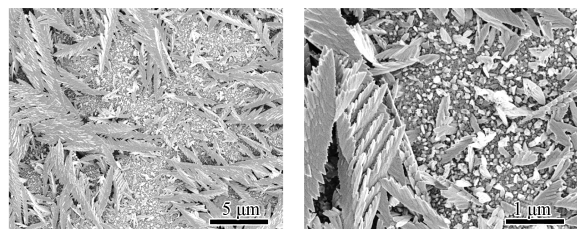


图 2 4 种电极的循环伏安图

Fig. 2 Cycle voltammograms for the four electrodes

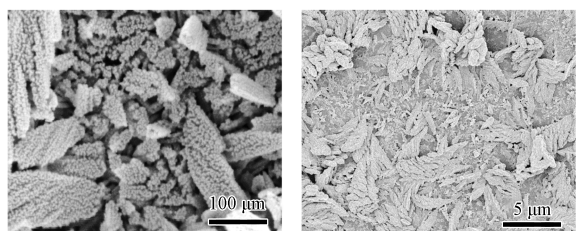
### 3.1.2 SEM 及 EDX 分析

图 3 为沉积 Te 膜的 GCE (Te/GCE) 和  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  在不同放大倍数下的 SEM 图。



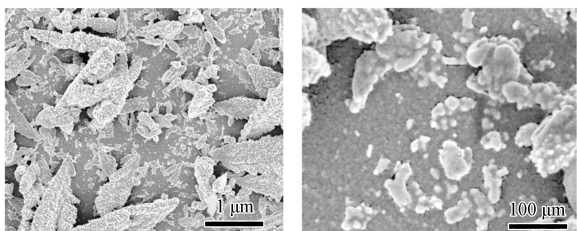
a) Te/GCE 放大 1000 倍

b) Te/GCE 放大 5000 倍



c) Te/GCE 放大 10000 倍

d)  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  放大 1000 倍



e)  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  放大 5000 倍

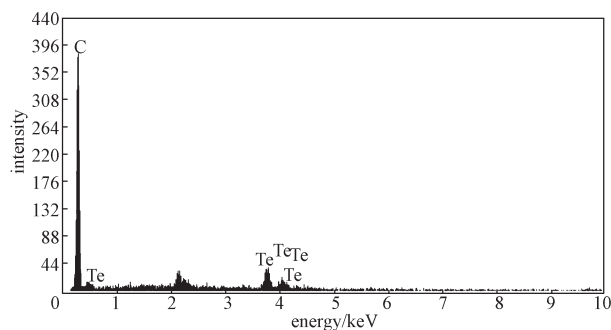
f)  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  放大 10000 倍

图 3 Te/GCE 和  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的 SEM 图

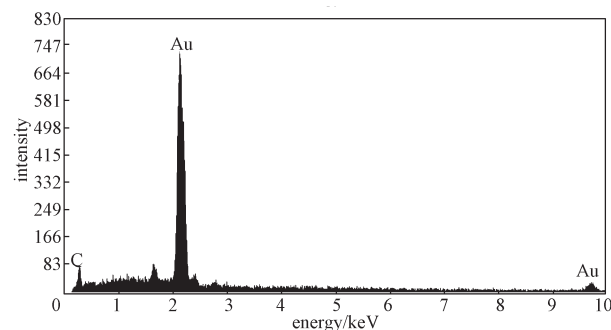
Fig. 3 SEM images of Te/GCE and  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$

由图 3 可知, 在较低放大倍数下 (图 3a~b) 可以看到锯齿或树叶晶体状的 Te 膜; 在较高放大倍数下 (图 3c) 可以看到在 Te 膜表面具有较多尺寸为 10 nm 左右的粗糙 Te 颗粒。Te 膜的此种多级微纳结构为制备粗糙纳米 Au 薄膜提供了有利条件。当经过  $\text{HAuCl}_4$  置换后, 可以看到  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  表面形成了接近树枝条棒状的粗糙 Au 薄膜 (图 3d~e); 在较高放大倍数下 (图 3f) 可以看到在大条块 Au 表面也存在许多小尺寸的粗糙 Au 颗粒。SEM 结果也表明本研究所制备的  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  具有较高的粗糙度, 与上述电化学表征结果一致。

图 4 为 Te/GCE 和  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的 EDX 图。通过对比与  $\text{HAuCl}_4$  置换前后的 Te/GCE 的 EDX 图可以发现,  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  出现了大量的 Au 元素, 而 Te 元素大量减少, 由此表明本研究制备方案的可行性, Te 元素逐渐被 Au 元素置换。



a) Te/GCE



b)  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$

图 4 Te/GCE 和  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的 EDX 图

Fig. 4 EDX of Te/GCE and  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$

### 3.2 修饰电极制备条件优化

为了得到更高电催化活性的修饰电极, 本研究对影响修饰电极活性的制备条件, 如 Te 的沉积时间、 $\text{HAuCl}_4$  溶液的浓度、置换反应时间及施加电位等进行了优化。

### 3.2.1 Te 沉积时间

保持其他反应条件不变, 如  $\text{HAuCl}_4$  溶液的浓度为  $5 \text{ mmol/L}$ 、置换时间为  $40 \text{ min}$ , 考察了不同 Te 沉积时间对  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的  $S_f$  和  $R_f$  影响。将制备的  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  在浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中进行 CV 表征 (扫速为  $50 \text{ mV/s}$ ), 并计算其  $R_f$ , 结果如图 5 所示。

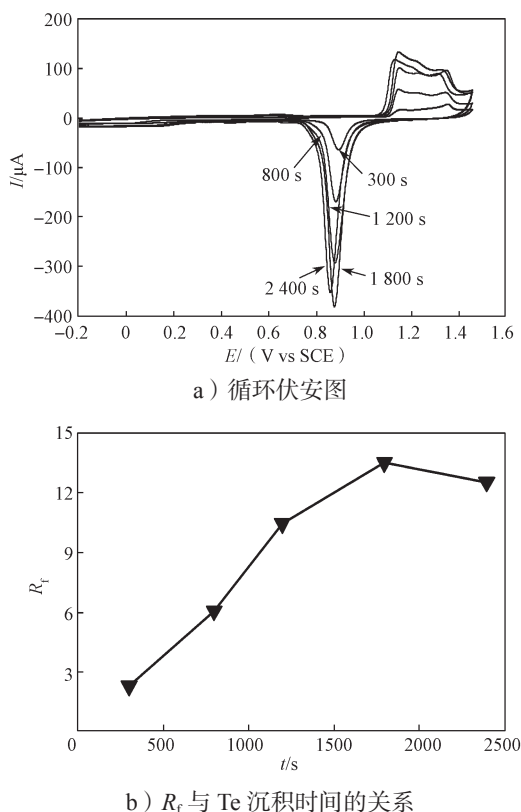


图 5 不同 Te 沉积时间对  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的  $S_f$  和  $R_f$  影响  
Fig. 5 The effect of different Te-deposition time on  $S_f$  and  $R_f$  of the  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$

由图 5a 可以看出, 随着 Te 沉积时间的增加, 在  $0.85 \text{ V}$  处  $\text{AuO}_x$  的还原峰呈现先增大后减小的趋势, Te 沉积时间为  $1800 \text{ s}$  时,  $\text{AuO}_x$  还原峰达到最大。同时, 计算不同 Te 沉积时间下所制备  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的  $R_f$  (图 5b), 发现 Te 沉积时间达到  $1800 \text{ s}$  后 Au 的粗糙度不再增加, 由此说明电极表面电沉积的 Te 达到一定量后, 置换的 Au 量和粗糙度也趋于饱和。因此, 制备  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  时选择 Te 沉积时间为  $1800 \text{ s}$  较为适宜。

### 3.2.2 $\text{HAuCl}_4$ 溶液的浓度

保持其他反应条件不变, 如 Te 的沉积时间为  $1800 \text{ s}$ 、置换时间为  $40 \text{ min}$ , 考察了不同浓度的

$\text{HAuCl}_4$  ( $c_{\text{HAuCl}_4}$ ) 对  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的  $S_f$  和  $R_f$  影响。图 6a 为不同  $\text{HAuCl}_4$  浓度制备的  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  在浓度为  $0.5 \text{ mol/L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  中的循环伏安图。

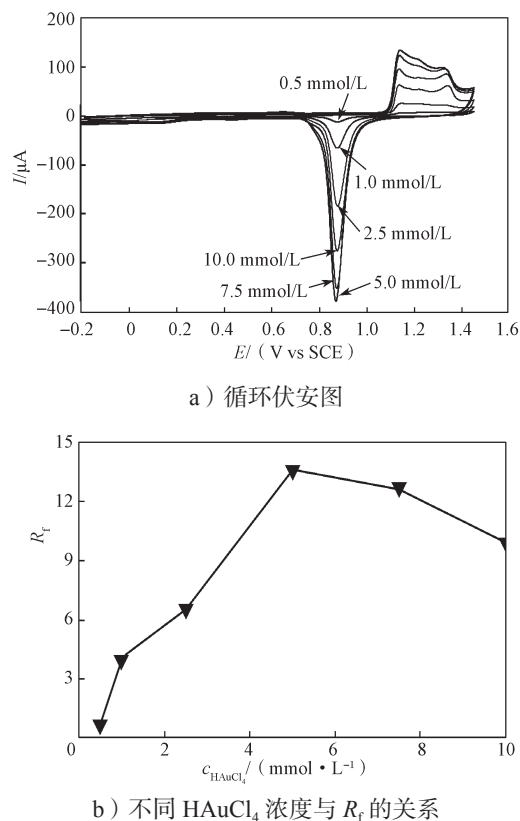


图 6 不同  $\text{HAuCl}_4$  浓度对  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的  $S_f$  和  $R_f$  影响  
Fig. 6 The effect of different concentration of  $\text{HAuCl}_4$  on  $S_f$  and  $R_f$  of the  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$

由图 6a 可知, 随着  $\text{HAuCl}_4$  浓度的增加, 在  $0.85 \text{ V}$  处  $\text{AuO}_x$  的还原峰呈现先增大后减小的趋势, 在  $\text{HAuCl}_4$  溶液的浓度为  $5 \text{ mmol/L}$  时  $\text{AuO}_x$  的还原峰达到最大。通过计算不同  $\text{HAuCl}_4$  浓度下所制备  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的  $R_f$  (图 6b) 发现, 在  $\text{HAuCl}_4$  溶液浓度为  $5 \text{ mmol/L}$  时  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的  $R_f$  达到最大。这是由于  $\text{HAuCl}_4$  浓度过低时电极上无法生成足量的 Au, 而  $\text{HAuCl}_4$  浓度太高则会导致电极表面的 Te 被快速氧化置换, 而内层的 Te 被 Au 覆盖后无法被有效置换, 造成修饰电极的粗糙度下降。因此, 选择  $\text{HAuCl}_4$  浓度为  $5 \text{ mmol/L}$  制备  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  较为适宜。

### 3.2.3 置换反应时间

保持其他反应条件不变, 如 Te 的沉积时间为  $1800 \text{ s}$ 、 $\text{HAuCl}_4$  溶液的浓度为  $5 \text{ mmol/L}$ , 考察不同的置换反应时间对  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  的  $R_f$  影响, 如图 7 所示。由图 7 可知, 随着置换时间的增加,  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$

的  $R_f$  先迅速增大, 当置换时间达到 30 min 后,  $R_f$  基本保持不变。这是因为置换反应时间为 30 min 时, 修饰电极表面 Au 的  $R_f$  已达到饱和, 故选择置换反应时间为 30 min 较为适宜。

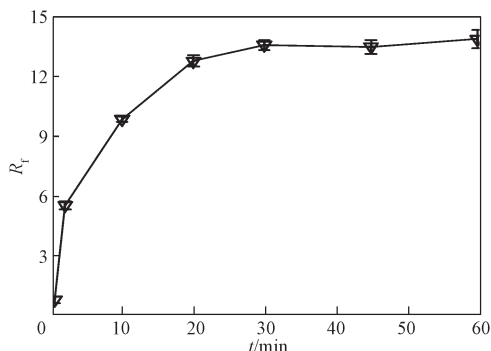


图 7 置换反应时间对  $R_f$  的影响

Fig. 7 The effect of the time of replacement reaction on  $R_f$

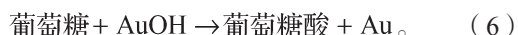
### 3.3 修饰电极对葡萄糖的电催化

为了研究 4 种电极 (裸 GCE、裸 Au 电极、 $Au_{con}/GCE$  和  $Au_{Te-R}/GCE$ ) 对葡萄糖的电催化活性, 本研究在浓度为 0.1 mol/L 的 KOH 水溶液中, 以 10 mmol/L 葡萄糖为对比条件 (添加或不添加), 对 4 种电极进行 CV 表征 (扫速为 50 mV/s), 结果如图 8 所示。

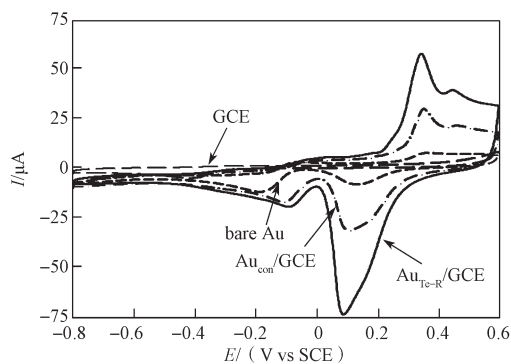
由图 8 可知, 在添加或不添加葡萄糖的 KOH 溶液中, 除裸 GCE 外, 裸 Au 电极、 $Au_{con}/GCE$  和  $Au_{Te-R}/GCE$  这 3 种电极均表现出类似的电化学行为。

1) 首先对裸 GCE 在两种 KOH 溶液中的循环伏安图进行分析。在不添加葡萄糖的 KOH 溶液中 (见图 8a), 裸 GCE 在 -0.42 V 处出现溶解氧的还原峰; 在添加 10 mmol/L 葡萄糖的 KOH 溶液中 (见图 8b), 裸 GCE 表面未见明显的葡萄糖电氧化峰, 由此表明在所研究的电位区间内, 裸 GCE 对葡萄糖无电催化氧化效果。

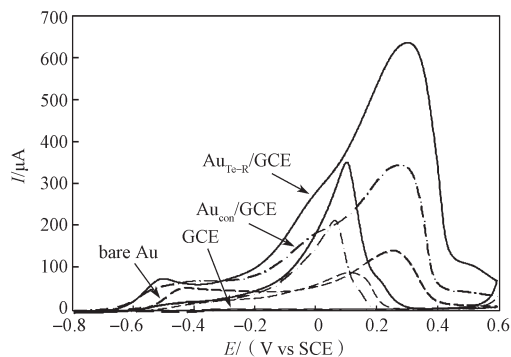
2) 其次对另外 3 种电极在两种不同的 KOH 溶液中的循环伏安图进行分析。在不添加葡萄糖的 KOH 溶液中 (见图 8a), 正扫时,  $AuO_x$  生成于 0.1~0.6 V 之间; 负扫时, 在 0.1 V 左右出现  $AuO_x$  的还原峰, 在 -0.2~-0.1 V 之间出现较小还原峰为 Au 表面 OH 的脱附。在添加葡萄糖的 KOH 溶液中 (见图 8b), 正扫时, 约在 -0.5~-0.45 V 出现一个较小的氧化峰 (起始于 -0.6 V), 归因于葡萄糖的氧化, 如式 (6) 所示<sup>[6]</sup>:



随着电位正扫, 葡萄糖酸进一步氧化成葡萄糖酸内酯, 并在约 0.3 V 处形成氧化峰。根据式 (6) 可知, 葡萄糖的氧化主要取决于 AuOH 位点的总量。随着电位继续正扫, 电极表面  $AuO_x$  开始形成而 AuOH 减少, 导致葡萄糖不能完全氧化成葡萄糖酸内酯, 最后导致氧化电流下降。在负扫过程中, 随着  $AuO_x$  的还原以及表面 AuOH 重新生成, 葡萄糖在电极表面又发生电氧化, 在约 0.1 V 处产生一个氧化峰。同时从图 8b 中可看出, 葡萄糖在  $Au_{Te-R}/GCE$  表面的氧化峰电流大于裸 Au 电极和  $Au_{con}/GCE$  的, 由此表明  $Au_{Te-R}/GCE$  对葡萄糖具有更高的电催化性能, 可用于构建性能优异的无酶葡萄糖电化学传感器。



a) 不含葡萄糖溶液



b) 含有 10 mmol/L 葡萄糖溶液

图 8 4 种电极在 KOH 溶液中的循环伏安图

Fig. 8 Cycle voltammograms of four kinds of electrodes in KOH solution

### 3.4 无酶葡萄糖电化学传感器

为了得到具有更好检测性能的无酶葡萄糖电化学传感器, 本研究先对该传感器的检测施加电位进行优化, 然后对其各项检测性能进行考察。

#### 3.4.1 检测电位

图 9 是在浓度为 0.1 mol/L KOH 溶液 (含有 1 mmol/L 葡萄糖) 中, 考察  $Au_{Te-R}/GCE$  在不同施加电位下的电流响应 ( $\Delta i$  为扣除了背景电流后的响应)。

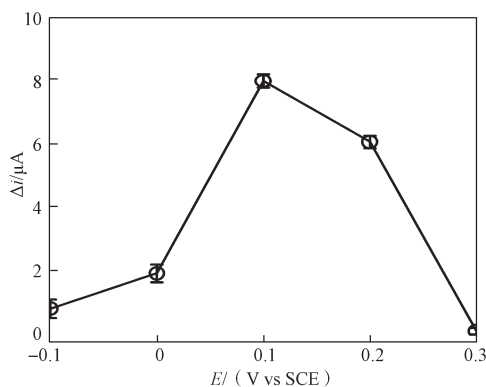


图9 施加电位对响应电流的影响

Fig. 9 The effect of the applied potential on response current

由图9可知,当施加电位增大时,电流响应先随之增大,在0.1 V时电流响应达到最大,进一步增加电位,电流响应反而减小。这是因为电位的加大能增加葡萄糖电氧化的速率;然而,电位过高则会促进电极表面  $\text{AuO}_x$  的生成而抑制了葡萄糖的氧化,致使响应电流下降,故选择最佳施加电位为0.1 V。

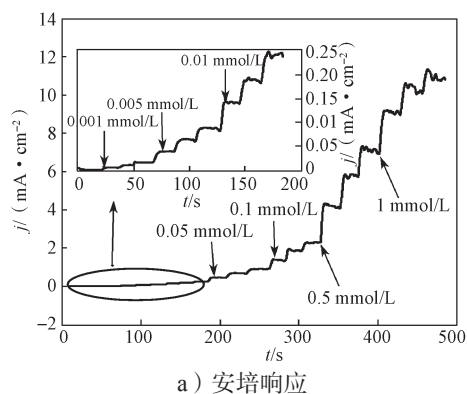
### 3.4.2 检测灵敏度与线性范围

图10为在0.1 V电位下,向浓度为0.1 mol/L KOH溶液中连续加入不同浓度葡萄糖( $c_{\text{glucose}}$ )时,  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  表面的计时安培响应图及相应的标准曲线,图中的箭头表示加入葡萄糖的瞬间,  $j$  为电极响应的电流密度,  $\Delta j$  为扣除了背景电流后的电流密度。

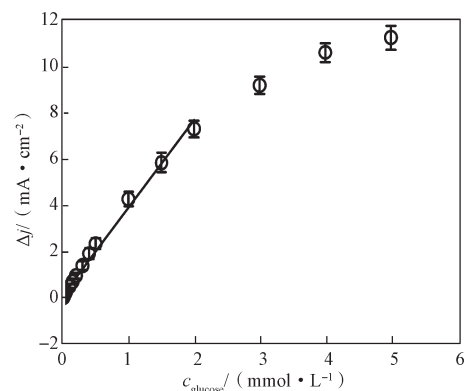
由图10可知,  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  对葡萄糖的响应线性范围(detection linear range, DLR)为0.001~2.000 mmol/L,灵敏度为  $3.8 \text{ mA} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,检测下限(limit of detection, LOD)为55 nmol/L(信号电流/背景噪声电流=3),线性方程为

$$\Delta j = 3.8c + 0.109,$$

其中  $c$  为待测葡萄糖浓度,相关系数  $r^2 = 0.993$ 。与已报道的无酶葡萄糖传感器相比较(见表1),本课题组制备的  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  无酶葡萄糖电化学传感器的灵敏度更大且检测下限更低。



a) 安培响应



b) 标准曲线

图10  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$  对不同浓度葡萄糖的安培响应及其标准曲线Fig. 10 Amperometric response to different concentration of glucose and the calibration curve at  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$ 

表1 一些无酶葡萄糖传感器的性能比较

Table 1 Performance comparison among some non-enzymic glucose sensors

电极	DLR/(mmol·L <sup>-1</sup> )	LOD/(μmol·L <sup>-1</sup> )	灵敏度/(mA·mmol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-2</sup> )	文献来源
Au-Pd/MoS <sub>2</sub> /GCE	0.5~20.0	400	0.105	[29]
Ni/Au 多层纳米线电极	0.000 25~2.000 00, 2.2~5.5	0.1	3.372, 1.906	[6]
Au/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /FTO	0.5~20.0	0.1	2.0	[14]
多孔 Au 簇膜电极	0.01~10.00	1	0.076	[13]
锯齿状金电极	0.032~10.000	90	1.165	[30]
纳米珊瑚金电极	0.05~3.00	40	0.048	[31]
树突状金电极	0.1~2.0	50	0.19	[32]
$\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$	0.001~2.000	0.055	3.8	本文

注: FTO 为 SnO<sub>2</sub> 镀膜导电玻璃电极。

### 3.4.3 抗干扰能力与稳定性

在真实血样中,尿酸(uric acid, UA)和抗坏血

酸(ascorbic acid, AA)的氧化电位较低,是葡萄糖检测中常见的干扰物,故本研究考察了  $\text{Au}_{\text{Te-R}}/\text{GCE}$

无酶葡萄糖传感器对 UA 和 AA 的抗干扰能力以及其稳定性, 结果如图 11 所示。

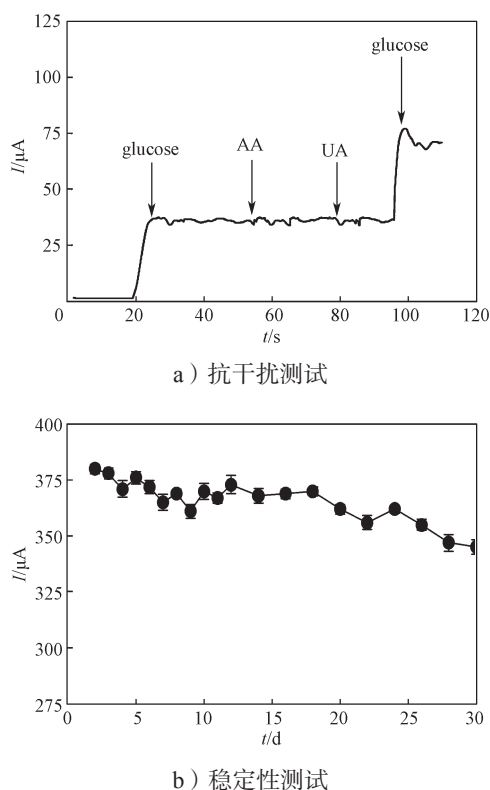


图 11  $Au_{Te-R}/GCE$  无酶葡萄糖传感器的性能测试  
Fig. 11 The performance test of  $Au_{Te-R}/GCE$  for non-enzyme glucose sensor

由图 11a 可知, 在 0.1 V 的低电位下, 向浓度为 0.1 mol/L 的 KOH 溶液中滴加 0.1 mmol/L 葡萄糖后, 传感器出现了电流响应信号, 然后连续滴加 0.1 mmol/L 的 UA 和 AA (正常生理浓度) 后未引起明显的电流变化, 由此说明该传感器对 UA 和 AA 具有良好的抗干扰能力。此外, 在 30 d 内连续考察了  $Au_{Te-R}/GCE$  对浓度为 1 mmol/L 葡萄糖的电流响应情况, 每次测 5 组取平均值 (见图 11b), 并计算其相对标准偏差 (relative standard deviation, RSD) 在 4.1% 以内, 由此说明  $Au_{Te-R}/GCE$  对葡萄糖的电流响应具有较好的重现性。同时, 30 d 后修饰电极对葡萄糖的响应为初始值的 90.7%, 说明该修饰电极具有良好的长期稳定性。

## 4 结语

通过电沉积半导体碲膜与  $HAuCl_4$  进行原电池置换反应, 在 GCE 上制备了高粗糙度的棒状薄层纳

米 Au。相比于裸 Au 和  $Au_{con}/GCE$ , 本研究所制备的  $Au_{Te-R}/GCE$  在碱性介质中对葡萄糖的电催化氧化活性更高; 采用循环伏安法和恒电位计时安培法考察了  $Au_{Te-R}/GCE$  对葡萄糖的检测效果, 并籍此构建了无酶葡萄糖传感器。结果表明该传感器对葡萄糖的检测具有较高灵敏度、较低检测下限、较好的抗干扰能力以及良好的重现性和稳定性。本课题组通过半导体薄膜模板-原电池置换法制备纳米贵金属电催化材料的方法具有高效清洁、简便快捷、低成本等优点, 有望在界面纳米电催化剂的组装及相应的电化学传感与电催化研究中被广泛应用。

## 参考文献:

- [1] HU J. The Evolution of Commercialized Glucose Sensors in China[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2009, 24(5): 1083-1089.
- [2] BROWNLEE B J, BAHARI M, HARB J N, et al. Electrochemical Glucose Sensors Enhanced by Methyl Viologen and Vertically Aligned Carbon Nanotube Channels[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(34): 28351-28360.
- [3] HWANG D W, LEE S, SEO M, et al. Recent Advances in Electrochemical Non-Enzymatic Glucose Sensors: A Review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1033: 1-34.
- [4] CHEN T, LIU D, LU W, et al. Three-Dimensional  $Ni_2P$  Nanoarray: An Efficient Catalyst Electrode for Sensitive and Selective Nonenzymatic Glucose Sensing with High Specificity[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(16): 7885-7889.
- [5] SONG J, XU L, ZHOU C Y, et al. Synthesis of Graphene Oxide Based CuO Nanoparticles Composite Electrode for Highly Enhanced Nonenzymatic Glucose Detection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 12928-12934.
- [6] QIN L R, HE L Z, ZHAO J W, et al. Synthesis of Ni/Au Multilayer Nanowire Arrays for Ultrasensitive Non-Enzymatic Sensing of Glucose[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 240: 779-784.
- [7] TAURINO I, SANZÒ G, ANTIOCHIA R, et al. Recent Advances in Third Generation Biosensors Based on Au and Pt Nanostructured Electrodes[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 79: 151-159.
- [8] CAI T T, FANG G, TIAN X, et al. Optimization of Antibacterial Efficacy of Noble-Metal-Based Core-Shell Nanostructures and Effect of Natural Organic Matter[J].



- ACS Nano, 2019, 13(11): 12694–12702.
- [9] ZHOU W, GAO X, LIU D B, et al. Gold Nanoparticles for in Vitro Diagnostics[J]. Chemical Reviews, 2015, 115(19): 10575–10636.
- [10] DU Y X, SHENG H T, ASTRUC D, et al. Atomically Precise Noble Metal Nanoclusters as Efficient Catalysts: a Bridge Between Structure and Properties[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(2): 526–622.
- [11] LI Z Y, GAO F, GU Z Y. Vertically Aligned Pt Nanowire Array/Au Nanoparticle Hybrid Structure as Highly Sensitive Amperometric Biosensors[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 243: 1092–1101.
- [12] XIE F Y, HUANG Z, CHEN C, et al. Preparation of Au-Film Electrodes in Glucose-Containing Au-Electroplating Aqueous Bath for High-Performance Nonenzymatic Glucose Sensor and Glucose/O<sub>2</sub> Fuel Cell[J]. Electrochemistry Communications, 2012, 18: 108–111.
- [13] HAN L, ZHANG S, HAN L H, et al. Porous Gold Cluster Film Prepared from Au@BSA Microspheres for Electrochemical Nonenzymatic Glucose Sensor[J]. Electrochimica Acta, 2014, 138: 109–114.
- [14] SU Y Y, LUO B B, ZHANG J Z. Controllable Cobalt Oxide/Au Hierarchically Nanostructured Electrode for Nonenzymatic Glucose Sensing[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(3): 1617–1624.
- [15] WANG L, WANG Y T, DONG S L, et al. Nanocapsules of Magnetic Au Self-Assembly for DNA Migration and Secondary Self-Assembly[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(6): 5348–5357.
- [16] PARK K, HSIAO M S, KOERNER H, et al. Optimizing Seed Aging for Single Crystal Gold Nanorod Growth: The Critical Role of Gold Nanocluster Crystal Structure[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(49): 28235–28245.
- [17] WEN D, LIU W, HAUBOLD D, et al. Gold Aerogels: Three-Dimensional Assembly of Nanoparticles and Their Use as Electrocatalytic Interfaces[J]. ACS Nano, 2016, 10(2): 2559–2567.
- [18] LAPP A S, DUAN Z Y, HENKELMAN G, et al. Combined Experimental and Theoretical Study of the Structure of AuPt Nanoparticles Prepared by Galvanic Exchange[J]. Langmuir, 2019, 35(50): 16496–16507.
- [19] SISSON N, GRÜNDER Y, LUCAS C A. Structure and Stability of Underpotentially Deposited Ag on Au(111) in Alkaline Electrolyte[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(29): 16100–16109.
- [20] CHAO L, LIU N, XIONG X J, et al. Preparation of an Ultrathin Pt Electrocatalyst via a Galvanic Replacement Reaction of Electrodeposited CuCl for the Oxidation of Methanol in an Alkaline Medium[J]. Chemical Communications, 2018, 54(30): 3743–3746.
- [21] ROYER D, DIEULESAINT E. Elastic and Piezoelectric Constants of Trigonal Selenium and Tellurium Crystals[J]. Journal of Applied Physics, 1979, 50(6): 4042–4045.
- [22] ANZIN V B, KOSICHKIN Y V, NADEZHDINSKII A I, et al. Influence of Hydrostatic Pressure on Interband Photoconductivity in Tellurium[J]. Physica Status Solidi (A), 1973, 20(1): 253–261.
- [23] SHE G W, SHI W S, ZHANG X H, et al. Template-Free Electrodeposition of One-Dimensional Nanostructures of Tellurium[J]. Crystal Growth & Design, 2009, 9(2): 663–666.
- [24] RUDNIK E, KOZŁOWSKI J. Electrochemical Studies on the Codeposition of Copper and Tellurium from Acidic Nitrate Solution[J]. Electrochimica Acta, 2013, 107: 103–110.
- [25] HUANG Z Y, ZHOU H H, SUN F F, et al. Facile Self-Assembly Synthesis of PdPt Bimetallic Nanotubes with Good Performance for Ethanol Oxidation in an Alkaline Medium[J]. Chemistry-A European Journal, 2013, 19(41): 13720–13725.
- [26] TRASATTI S, PETRII O A. Real Surface Area Measurements in Electrochemistry[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992, 327(1/2): 353–376.
- [27] FENG Y Y, GU M. The Electrochemical Behavior of Tellurium on GCE in Sol and Solutions[J]. Electrochimica Acta, 2013, 90: 416–420.
- [28] 杨绮琴, 方北龙, 童叶翔. 应用电化学 [M]. 第二版. 广州: 中山大学出版社, 2005: 335–336.
- YANG Yiqin, FANG Beilong, TONG Yexiang. Applied Electrochemistry[M]. 2th ed. Guangzhou: Sun Yat-Sen University Press, 2005: 335–336.
- [29] LI X Y, DU X Z. Molybdenum Disulfide Nanosheets Supported Au-Pd Bimetallic Nanoparticles for Non-Enzymatic Electrochemical Sensing of Hydrogen Peroxide and Glucose[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 239: 536–543.
- [30] JUÍK T, PODEŠVA P, FARKA Z, et al. Nanostructured Gold Deposited in Gelatin Template Applied for Electrochemical Assay of Glucose in Serum[J]. Electrochimica Acta, 2016, 188: 277–285.
- [31] SANZÓ G, TAURINO I, ANTIOCHIA R, et al. Bubble Electrodeposition of Gold Porous Nanocorals for the Enzymatic and Non-Enzymatic Detection of

Glucose[J]. *Bioelectrochemistry*, 2016, 112: 125–131.

Glucose[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 132: 524–532.

[32] SHU H H, CAO L L, CHANG G, et al. Direct Electrodeposition of Gold Nanostructures onto Glassy Carbon Electrodes for Non-Enzymatic Detection of

(责任编辑: 李玉华)

## Non-Enzymatic Glucose Electrochemical Sensor Based on Rough Au Electrode Fabricated by Tellurium Film-Replacement

CHAO Long<sup>1,2</sup>, HUANG Chaofan<sup>1</sup>, JIANG Shuo<sup>1</sup>, SUN Zhibin<sup>1</sup>, LIU Yaokun<sup>1</sup>, HUANG Zhao<sup>1</sup>

( 1. Hunan Key Laboratory of Biomedical Nanomaterials and Devices, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China; 2. Key Laboratory of Chemical Biology and Traditional Chinese Medicine Research (Ministry of Education of China), Hunan Normal University, Changsha 410081, China )

**Abstract:** The interfacial assembly of high roughness thin-layer noble metal nanostructures is important for the development of high performance electrochemical sensors. Herein, by electrodepositing a semiconductor Te film with sawtoothed shape on the glassy carbon electrode (GCE) as the template and a subsequent galvanic replacement reaction with  $\text{HAuCl}_4$ , the bar-shaped and rough Au thin film modified glassy carbon electrode (AuTe-R/GCE) was fabricated. The electrocatalytic performance of the modified electrode toward glucose oxidation was studied in alkaline condition via cyclic voltammetry, and the glucose non-enzymatic amperometric sensor was constructed. Compared with the conventional gold-electroplated GCE (Aucon/GCE) and bare Au electrode, the AuTe-R/GCE showed the higher electrocatalytic activity toward the oxidation of glucose. Under the optimal conditions, the glucose concentration was detected via potentiostatic chronoamperometry, and the AuTe-R/GCE showed a linear detection range of glucose concentration from 0.01 to 2.00 mmol/L with a sensitivity of  $3.8 \text{ mA} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ , and limit of detection (LOD) of  $55 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ , with strong anti-interference ability and good stability, being superior to most of relevant reports. The new method for preparing the specific morphology and high roughness thin-layer nano-sized Au by replacement with semiconductor Te film presented here has the advantages of convenience, rapidness and low-cost, and is expected to be widely used in the interfacial assembly of highly active nanoelectrocatalysts and their electrochemical performances research.

**Keywords:** tellurium; rough gold; replacement reaction; non-enzymatic glucose electrochemical sensor