

# 基于过渡金属的葡萄糖无酶电化学传感器研究进展

张敏<sup>1</sup>, 曹纪英<sup>1</sup>, 吴淑萍<sup>1</sup>, 王逸晨<sup>1</sup>, 温健松<sup>1</sup>, 屈政欢<sup>1</sup>, 张德君<sup>2</sup>

(1. 西北农林科技大学食品科学与工程学院, 陕西杨凌 712100)

(2. 四川省资阳市雁江区市场监督管理局, 四川资阳 641300)

**摘要:** 葡萄糖传感器广泛应用于食品工业中, 在发酵生产、饮料调配、乳制品生产等过程对葡萄糖含量有严格控制, 因而构建葡萄糖快速检测新方法有重要意义。由于过渡金属传感材料具有响应迅速, 灵敏度高, 稳定性好, 成本低等特点, 其在葡萄糖无酶电化学传感器领域显示出独特的优势, 因此, 该研究以近年来的实验和理论研究为基础, 系统地综述了过渡金属葡萄糖无酶传感器的研究进展。通过总结铜 (Cu)、镍 (Ni)、钴 (Co) 和锌 (Zn) 等过渡金属纳米结构的特点及其氧化物在碱性条件下对葡萄糖的传感机制, 以及电沉积法及其他修饰电极制备方法, 以期为高性能葡萄糖传感器的构建提供参考。该综述特别强调了揭示过渡金属对葡萄糖电信号增敏机制的重要性, 以实现按需设计, 扩大过渡金属传感器的应用范围。

**关键词:** 葡萄糖; 无酶电化学传感器; 修饰电极; 过渡金属; 电沉积

文章编号: 1673-9078(2022)04-298-306

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2022.4.0618

## Research Progress of Enzyme-free Electrochemical Sensors for Glucose Based on Transition Metals

ZHANG Min<sup>1</sup>, CAO Jiying<sup>1</sup>, WU Shuping<sup>1</sup>, WANG Yichen<sup>1</sup>, WEN Jiansong<sup>1</sup>, QU Zhenghuan<sup>1</sup>, ZHANG Dejun<sup>2</sup>

(1. College of Food Science and Engineering, Northwest A & F University, Yangling 712100, China)

(2. Yanjiang District Administration for Market Regulation, Ziyang 641300, China)

**Abstract:** Glucose sensors are widely used in the food industry, and the glucose content is strictly controlled in fermentation production, beverage preparation, and dairy product production. Therefore, it is of great significance to construct a new method for rapid glucose detection. Since transition metal-based sensing materials have the characteristics of rapid response, high sensitivity, good stability, and low cost, they show unique advantages in the field of enzyme-free electrochemical sensors for glucose. Therefore, based on the recent experimental and theoretical studies, this paper provides a systematic review of the recent research progress of transition metal-based enzyme-free electrochemical sensors for glucose. The characteristics of nanostructures of transition metals such as copper (Cu), nickel (Ni), cobalt (Co) and zinc (Zn), and the sensing mechanisms of their oxides for glucose under alkaline conditions, as well as the methods for preparing modified electrodes including electrodeposition, are summarized, in order to provide reference for the construction of high-performance glucose sensor. This review specifically highlights the importance of uncovering the electrical signal sensitivity-enhancing mechanism of transition metal towards glucose, to enable on-demand design and expand the application of transition metal sensors.

**Key words:** glucose; non-enzymatic electrochemical sensors; modified electrodes; transition metals; electro-deposition

引文格式:

张敏, 曹纪英, 吴淑萍, 等. 基于过渡金属的葡萄糖无酶电化学传感器研究进展[J]. 现代食品科技, 2022, 38(4): 298-306

ZHANG Min, CAO Jiying, WU Shuping, et al. Research progress of enzyme-free electrochemical sensors for glucose based on transition metals [J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(4): 298-306

葡萄糖在食品工业中有着广泛应用, 如葡萄糖是生物体的主要能量来源, 常作为发酵培养基的主要原料<sup>[1]</sup>, 葡萄糖也作为甜味剂在各类食品中广泛使用<sup>[2]</sup>, 且其含量在发酵生产、饮料调配、乳制品生产等过程中有着严格的控制。因此, 探索快速、准确、稳定、廉价的葡萄糖传感器具有重大的科学研究意义与实际应用价值。目前开发出的用于定量检测葡萄糖的方法包括电化学分析法、气相色谱法、分光光度比色法、高效液相色谱法等<sup>[3]</sup>。其中, 葡萄糖电化学传感器由

收稿日期: 2021-06-10

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (31901773); 大学生创新创业训练项目 (X201910712145)

作者简介: 张敏 (1987-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品分析, E-mail:

mzhang@nwafu.edu.cn

于其结构简单、响应快速、成本低廉、灵敏度高、易于小型化等优点，具有广阔的应用前景<sup>[4]</sup>。电化学传感器根据电极有无负载酶，可分为酶型传感器和无酶传感器<sup>[5]</sup>。传统的酶传感器显示出良好的选择性和高灵敏度，但天然酶易受热变性，固定过程复杂，仅可单次使用且保存期限有限，限制了此类传感器的使用<sup>[6]</sup>，为了克服这些固有的局限性，研究者提出了非酶促葡萄糖传感策略。葡萄糖无酶传感器使用无机催化剂，克服了酶易失活的缺点，表现出良好的重现性及稳定性。常用的修饰材料有：无机化合物薄膜、配合物、聚合物薄膜、有机物、纳米材料，以及过渡金属粒子及其合金、氧化物、配合物<sup>[7]</sup>。其中，过渡金属传感材料对葡萄糖氧化的性能优越，成为了研究热点。例如：在 Au 蜂窝状框架上固定的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 探针<sup>[8]</sup>，以及由 Cu-xCu<sub>2</sub>O 纳米粒子修饰的三维石墨烯<sup>[9]</sup>，以上两种材料对葡萄糖检测均有良好的选择性。本文在课题组前期基于修饰电极的电化学传感器研究基础上<sup>[10-13]</sup>，主要阐述了基于不同过渡金属的葡萄糖电化学传感器及其制备方法，全文结构如图 1 所示。

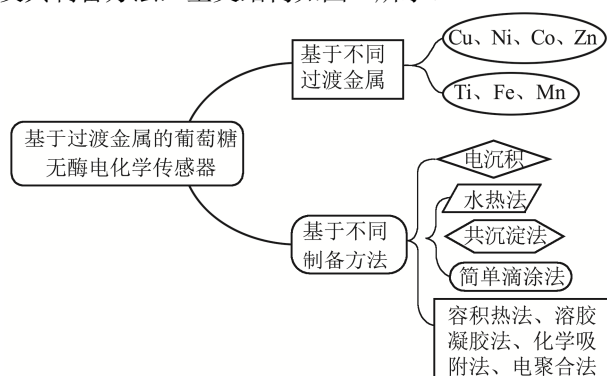


图 1 基于不同过渡金属及制备方法的葡萄糖无酶电化学传感器  
**Fig.1 Electrochemical non-enzymatic glucose sensors based on different transition metals and preparation methods**

### 1 葡萄糖在电极表面的电氧化机理

葡萄糖无酶电化学传感器的电极材料是影响葡萄糖电催化氧化速率以及检测效果的主要因素，过渡金属传感材料因为来源广且对葡萄糖氧化具有高稳定性和高催化活性，在葡萄糖无酶电化学传感器领域应用十分广泛。葡萄糖无酶传感器一般在碱性（如 NaOH 溶液）条件下检测葡萄糖，目前虽还未完全确定葡萄糖在电极表面的电氧化机理，但有两种模型可对该机理做了较好的阐释。

第一种为活化吸附模型<sup>[14]</sup>，由 PLETCHER 提出，示意图如图 2。该模型认为电催化氧化葡萄糖主要经历如图所示的步骤：首先是反应物的吸附，也就是葡萄糖分子会吸附于电极表面；此后，被吸附的葡萄糖分子与电极表面之间形成键，而葡萄糖分子中半缩醛碳原子上的 C-H 键断裂；最后，氢原子和半缩醛碳原子同时与电极表面形成化学键。当氧化还原中心的葡萄糖分子氧化态改变时，产物与电极之间的相互作用减弱，导致葡萄糖从电极表面脱附。这种涉及反应物在电极上的吸附-脱附的过程通常称为化学吸附模型。由于电催化过程中涉及到了葡萄糖分子与电极表面间键的形成与断裂，因此两者之间的键合强度处于适中的情况下，催化效果是最理想的。

第二种“初期吸附水合氧化物中间体”理论<sup>[15]</sup>，由 BURKE 团队提出，示意图如图 3 所示。该理论认为电极表面存在具有较低的晶格稳定性和较高的反应活性的活化的金属原子（Metal, M），在低晶格配位数的金属位点上，葡萄糖分子吸附于金属原子表面，活化的金属原子会发生单层氧化反应，形成初期的水合氧化物 M[OH]ads，然后这些水合氧化物将吸附于电极表面的葡萄糖氧化。这种初始水合氧化/吸附原子介体（Incipient hydrous oxide/adsorbed mediator, IHOAM）模型与基于化学吸附的电催化模型互补地解释了复杂的电催化过程。

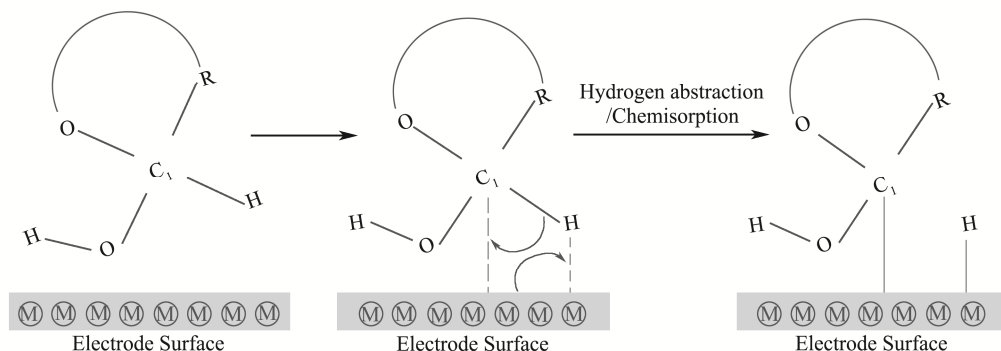


图 2 Pletcher 提出的“相邻吸附位点吸附”理论示意图

**Fig.2 Schematic diagram of "chemisorption mechanism of glucose oxidation" proposed by Pletcher**

Note: C1: hemiacetal carbon atom; R: rest of glucose molecular structure; Summarized and redrawn from Ref<sup>[5]</sup>.

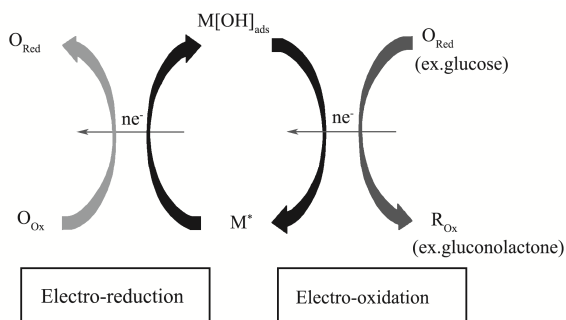


图3 Burke提出的“初期吸附水合氧化物中间体”理论示意图

Fig.3 Schematic diagram of "IHOAM model" proposed by

Burke

Note: Summarized and redrawn from Ref<sup>[5]</sup>.

两种模型都能较合理解释葡萄糖在电极表面的氧化机理，为揭示过渡金属电化学传感器增敏葡萄糖检测信号的传感机理提供了理论基础。其中第一种模型的解释更为详细具体，且为更多的研究所接受<sup>[16]</sup>，第二种较为粗略。但这两种理论并不完全适用于众多过渡金属

或基于金属氧化物的电极，葡萄糖在过渡金属电极表面所发生的具体电化学氧化机理还有待探索。

## 2 基于不同种类过渡金属的葡萄糖电化学传

### 感器

过渡金属化合物及其复合材料由于具有价廉、无毒、响应快、稳定性好、易制备且对葡萄糖氧化具有很高的电催化活性等优势，成为了新型快检技术的研究热点，被广泛用作葡萄糖无酶电化学传感器的电极材料。过渡金属化合物由于具有多价态和极好的导电性等优势，对于设计不同结构的过渡金属及其化合物电极材料并将其应用在葡萄糖无酶传感器具有重要的工程应用意义。本领域主要研究的有 Cu、Ni、Co、Zn、Ti 等金属氧化物的纳米材料。

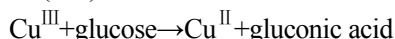
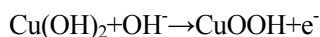
### 2.1 Cu

表1 基于 Cu 金属修饰电极的葡萄糖无酶传感器

Table 1 List of Cu-based electrochemical non-enzymatic glucose sensors

催化剂	形貌	基板/电极	电极制备方法	灵敏度 /[ $\mu\text{A}/(\text{mmol/L}\cdot\text{cm}^2)$ ]	线性范围 /( $\mu\text{mol/L}$ )	检出限 /( $\mu\text{mol/L}$ )
$\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[17]</sup>	纳米线	Cu 箔	电化学阳极氧化和热处理	4060	1~2000	0.58
$\text{Cu/Ni}$ <sup>[18]</sup>	纳米粒子	碳纳米管	原位电沉积法	6700	1~1000	0.67
$\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[19]</sup>	异质结构	掺氟氧化锡	油浴加热	-	0.0005~500	0.00017
$\text{Cu}$ <sup>[20]</sup>	纳米粒子	泡沫镍	一步电沉积	2679	2~650	0.5
$\text{Cu}$ <sup>[21]</sup>	金属有机框架	玻碳电极	电沉积法	3878	0.5~11840	0.4
$\text{Cu}$ <sup>[22]</sup>	金属有机框架	玻碳电极	滴涂法	-	0.25~1200	0.078
$\text{Cu}$ <sup>[23]</sup>	纳米粒子	金属玻璃	One pot 脉冲阳极氧化法	2520	250~14000	-
$\text{Cu}$ <sup>[2]</sup>	泡沫	聚氨酯泡沫	电沉积法	1790	180~3470	9.30
$\text{Cu-xCu}_2\text{O}$ <sup>[9]</sup>	纳米粒子	石墨烯	浸渍法	230	800~10000	16

以铜的化合物和复合物为基底材料的葡萄糖无酶传感器，由于具有来源广、廉价、毒性低、抗干扰能力强、催化活性高等优势而得到广泛应用。Cu 在碱性溶液中存在  $\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{CuOOH}$  氧化还原对，其检测葡萄糖的机理可归纳为：



通过新的方法将铜基化合物和其他材料复合在一起，能得到拥有不同形貌和结构的、能改善葡萄糖无酶电化学传感器的性能修饰材料。

Cu 金属修饰电极主要是以 Cu 单质、Cu 的氧化物或与其他材料之间形成的具有纳米结构的材料为修饰材料。这些纳米材料的良好性能大多是基于材料高的比表面积-增加电极材料与电解质的有效接触<sup>[24]</sup>，比

表面积越大，提供的吸收位点越多，使得电解质向电极表面活性物质扩散越快，同时由于材料的高导电性，能加速电子的转移，实现葡萄糖的快速氧化还原。如 Cu 纳米粒子修饰的新型层状多孔金属玻璃具有典型的分级孔隙形态，其对葡萄糖的响应时间 $<1\text{ s}$ <sup>[23]</sup>。泡沫 Cu 独特的多孔结构在短时间内对葡萄糖有明显的响应，且对阿斯巴甜、NaCl 和乙酸有良好的抗干扰性，但其灵敏度仍需提高，并降低检测限<sup>[2]</sup>。

$\text{Cu}_2\text{O}$  是一种只有 2.0~2.2 eV 宽带隙的 p 型半导体材料，因为其较宽的光接收范围以及能产生稳定的光电流，常被作为光电材料。但其也有纯半导体的固有局限性，即电子-空穴对复合率高。Li 等<sup>[19]</sup>将正八面体的  $\text{Cu}_2\text{O}$  引入  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  中，合成了有较高的载流子分离率的  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  异质结构。相比于纯  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，

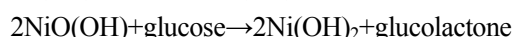
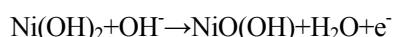
Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 有更高的光电化学性能, 且对溶解氧敏感。在葡萄糖与血清中的干扰物质抗坏血酸 (AA)、尿酸 (UA)、多巴胺 (DA)、乳糖、果糖和蔗糖共同存在时, 由于 p 型半导体 Cu<sub>2</sub>O 和空穴导体 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的电荷产生/转移机制, 光诱导空穴在驱动力下转移到 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, 避免了共存干扰物质与空穴的相互作用。而且碱性电解液将 AA、UA 和 DA 的酚羟基和亚胺基转化为脱质子化的酚羟基和亚氨基, 在相对较低的开路电位下很难被氧化, 所以仅有葡萄糖氧化还原过程中有溶解氧的消耗, 使得 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 的光电流降低<sup>[19]</sup>。这解决了目前无酶传感器广泛存在选择性差的问题, 但灵敏度高的问题还有待改善。

在这些纳米材料的开发和研究中, 控制不同的实验条件来合成性能良好纳米金属是非常重要的, 从而使制备出的电化学传感器在线性范围、检测限、灵敏

度等方面有优势。

## 2.2 Ni

以镍的化合物和复合物为基底材料的葡萄糖无酶传感器, 由于具有价格低廉、低电位下电子转移效率高、催化活性高等优势而得到广泛应用。Ni 在碱性溶液中易形成 Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>3+</sup> 的氧化还原对, 在电催化过程中能有效氧化葡萄糖。其检测葡萄糖的机理可归纳为:



镍电极不仅在检测时不能表现出对葡萄糖等碳水化合物化合物的选择性, 而且镍基材料导电性差, 其表面会随着电化学反应的进行逐渐钝化。故镍需与其他材料复合或构造特殊的立体结构, 以获得良好的选择性、导电性, 改善其对葡萄糖的传感性能。

表 2 基于 Ni 金属修饰电极的葡萄糖无酶传感器

Table 2 List of Ni-based electrochemical non-enzymatic glucose sensors

催化剂	形貌	基板/电极	电极制备方法	灵敏度 /[ $\mu\text{A}/(\text{mmol/L} \cdot \text{cm}^2)$ ]	线性范围 /( $\mu\text{mol/L}$ )	检出限 /( $\mu\text{mol/L}$ )
Ni <sup>[25]</sup>	纳米粒子	碳纳米管 (巴克纸)	直流电弧放电法逐层真空过滤	2701	100~9000	14
Ni/Co <sup>[26]</sup>	纳米棒	碳布	水热法	3250	0.3~2312	0.1
NiCo <sup>[27]</sup>	纳米粒子	核壳 TiO <sub>2</sub> /C 纳米纤维阵列	电沉积法	975.3	1~7658	0.6
Cu/Ni <sup>[18]</sup>	纳米粒子	碳纳米管	原位电沉积法	6700	1~1000	0.67
$\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub> <sup>[28]</sup>	纳米花瓣	纳米孔 Ni/金属玻璃	脱合金水浸泡	1496	up to 18000	0.35
Ni(OH) <sub>2</sub> <sup>[29]</sup>	纳米片	聚氨酯海绵	One pot 水热法	2845	10~2060	0.32
Ni <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )(OH) <sub>2</sub> <sup>[30]</sup>	纳米粒子	碳布	一步水热法		0.950~1023	
					1252	1223~2623
Ni <sup>[31]</sup>	纳米粒子	多孔碳纳米棒	-		0.1~533.6	0.07
					337.32	533.6~3030

表 3 基于 Co 金属修饰电极的葡萄糖无酶传感器

Table 3 List of Co-based electrochemical non-enzymatic glucose sensors

催化剂	形貌	基板/电极	电极制备方法	灵敏度 /[ $\mu\text{A}/(\text{mmol/L} \cdot \text{cm}^2)$ ]	线性范围 /( $\mu\text{mol/L}$ )	检出限 /( $\mu\text{mol/L}$ )
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>[33]</sup>	纳米花	氧化铟锡	原位制备法	2563	0.5~20	0.0504
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <sup>[34]</sup>	纳米粒子	纳米多孔 Au	One pot 合成法	4470.4	2~2110	0.085
钴空位-Co(OH) <sub>2</sub> <sup>[35]</sup>	纳米片	丝网印刷电极	超声离心法	-	0.4~8230	0.295
Co(OH) <sub>2</sub> -Cu <sup>[36]</sup>	纳米片-纳米粒子	泡沫镍	一步沉积法	42700	1~250	0.073
Co-Ni 双氧化物 <sup>[37]</sup>	层状	CuO	电沉积法	-	0.1~384	0.065
Co <sup>[38]</sup>	配位聚合物球	大孔碳	水热法		0.5~158	
					-	158~1580

从表 2 可看出, 相比于 Ni<sup>[31]</sup>, NiO<sup>[25]</sup> 及 Ni(OH)<sub>2</sub><sup>[29]</sup> 对葡萄糖有更好的电催化能力, 表现在灵敏度更高、线性范围更宽。同样有良好的柔性, 且便携、可穿戴的传感器<sup>[25,28]</sup>, 其线性范围均较宽。

Ni 与不同修饰材料结合, 提升的性能也不一样,

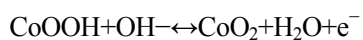
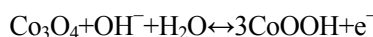
如 NiCo 双金属沉积在比表面积大的 TiO<sub>2</sub>/C 纳米纤维阵列表面, 解决了镍基纳米复合材料导电性差、团聚严重等问题<sup>[27]</sup>, 而 Ni 纳米粒子与孔径可调节的多孔碳纳米之间的协同作用, 让传感器有超低的检测限<sup>[31]</sup>。Cu/Ni 双金属纳米催化剂, 能协同催化葡萄糖氧

化,其中 Ni 在电催化作用中起主导作用<sup>[18]</sup>。Ni 基传感器在饮料中也有较好的检测效果。LI<sup>[32]</sup>制备的 NiTe<sub>2</sub> 多孔纳米片阵列对稀释的橙汁样品有良好的线性关系。近期, Liu 等<sup>[30]</sup>制备了 Ni<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub> 纳米粒子,通过一步水热法原位生长于碳布上构建的葡萄糖无酶传感器,成功实现了对市售两款饮料的检测,该传感器的检测结果与 GB 5009.8-2016 中 HPLC 法检测食品中葡萄糖的测定结果一致,该传感器的响应速度快,并具有良好的稳定性,对饮料产品中普遍存在的乳糖、氯化钠、抗坏血酸、柠檬酸、蔗糖、果糖等物质产生电流响应微弱,有良好的抗干扰性,但对葡萄糖有良好的选择性,加标回收率在 95.65%~105.56%。

### 2.3 Co

Co 基金属及其金属衍生物因制备成本低、催化性能高、电化学稳定性好等优点而受到广泛关注。在碱性环境下, Co 会形成 Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>和 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>4+</sup>的氧化还原对。CoO<sub>x</sub>/OH 因其化学状态多变、导电率高、稳定性好、电催化活性好等优点而被公认为最活跃的电催化剂。

从表 3 可看出 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (也可表示为 CoO·Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Co<sup>II</sup>Co<sup>III</sup>O<sub>4</sub>) 是 Co 氧化物中最常用的催化剂。其中具有 {111} 面的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米八面体与其它 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 结构相比,有更大的电化学活性表面积、更高的催化活性和更快的电子-离子转移过程,因此表现出更好的葡萄糖电催化活性。在强氧化性碱性条件下, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与 OH<sup>-</sup> 反应,存在如下自动转化, KANNAN 等人<sup>[39]</sup>证明葡萄糖的电化学氧化主要由 CoOOH/CoO<sub>2</sub> 而不是 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoOOH 介导。



### 2.4 Zn

Zn 是协助自然界各种电子传递过程的重要元素,其毒性可忽略不计。Zn 作为修饰材料主要以化合物形式存在,而 ZnO 以宽禁带 (3.37 eV)、成本低、化学稳定性、导电性和机械可塑性高等特点在葡萄糖无酶传感器领域引起了广泛关注。

单质 Zn 与其他非活泼金属共同作为修饰材料时, Zn 并不以催化剂的形式发挥作用,而是在特殊结构的形成中起着重要作用。如在 Cu-Ag-Zn 合金圆盘电极上用自动脱合金法获得具有良好催化效果的 Cu-Ag 纳米多孔薄膜<sup>[40]</sup>。这是因为含有 Zn 的合金修饰材料在修饰过程中,材料表面的 Zn 会完全溶解,而光滑的合金材料会因为 Zn 的溶解形成结构特殊且比表面积

大的催化剂<sup>[41]</sup>。Zn 与另一种金属产生协同作用并形成双金属催化剂后, Zn 的特殊性能会使原来电极材料的电子导电性提高<sup>[42]</sup>。

### 2.5 Ti

Ti 具有良好的导电性、柔韧性,较高的机械强度,价格相对低廉,在葡萄糖无酶传感器领域同样有很多应用。Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 有较大的表面积和暴露的金属位点,所以电化学性能良好且转换效率高,是一种理想的传感器支撑材料。此外, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 与半导体的结合可以克服电极寿命短的缺点。Li 等<sup>[19]</sup>通过油浴加热工艺合成了 Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 复合物, Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 的大表面积为 Cu<sub>2</sub>O 的生长提供大量活性位点。该传感器对葡萄糖有较宽的检测范围和较低的检测限,成功地应用于人体血清的检测。除此之外,钛箔作为电极衬底有良好的附着力,可通过电化学修饰赋予其不同的性能,且不需要使用粘合剂。Wang 团队<sup>[36]</sup>采用单共沉淀法制备了镍铝层状双氢氧化物纳米薄膜,直接修饰在钛衬底上作为工作电极。该电极分析性能良好、成本较低且制备简单。

### 2.6 Fe、Mn

Fe 常以氧化物、与其他金属组成的复合金属修饰材料的形式在电化学传感器中应用。Liu 等<sup>[43]</sup>制备了泡沫镍负载的 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微导管,在碱性电解质溶液中,分级 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子氧化葡萄糖生成葡萄糖内酯和 FeO, FeO 的产物与 OH<sup>-</sup> 反应生成 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。FeCo 合金纳米粒子在电化学极化中由于 Fe 的辅助作用使该粒子拥有更好的氧化葡萄糖时的电导率<sup>[44]</sup>。

Mn 在电化学传感器中也有所应用。Farid 等<sup>[45]</sup>科学家应用分子印迹法 (MIP) 以及碳糊伏安法制备葡萄糖无酶传感器,其显著的优点是检测时间短,灵敏度高和制造成本低。PONNUSAMY 等<sup>[46]</sup>合成了不同晶型 (α、β、γ 和 δ) 的 MnO<sub>2</sub>, 并以葡萄糖为探针分子考察了其电化学传感行为。其中 α 相与葡萄糖分子有更高结合能以及从葡萄糖的 O 2p 轨道到 α-MnO<sub>2</sub> 的 Mn 3d 轨道有最大的电荷转移,证明了 α-MnO<sub>2</sub> 有更高的葡萄糖传感活性。

总之,双金属合金作为电极材料,通常由全填充 d-轨道中的元素和其他具有空 d-轨道的金属原子组合而成,由于协同效应对形状和形貌的控制,可进一步提高金属纳米颗粒的催化性能。

大多数纳米结构电极的电化学活性表面积增大,会产生相应的大电流,从而有较高灵敏度,但背景信号也会随之增加。若生成的催化活性中心能选择性地放大葡萄糖信号,即用辅助功能或方法来实现对葡萄



糖的特定识别或排除干扰物,则生成的纳米结构对大多数葡萄糖传感是有意义的。然而, Park 等<sup>[47]</sup>没有引入任何活性中心制备出简单的纳米多孔电极,不仅对葡萄糖敏感性有提高,而且在选择性上也有改善。由多孔结构产生的纳米空间对此进行了解释:在该空间中,反应物将经历独特的条件,例如溶剂的不同介电性质、强电场梯度、极端受限的动态扩散等,而纳米孔径的大小、纳米多孔电极的厚度等的不同也会影响电化学活性表面积与表观电极面积比的大小。关于纳米结构的电催化增强,仍有许多基础工作值得研究。

### 3 过渡金属电化学传感器的不同制备方法

具有特殊结构的金属或合金作为电极材料或电极修饰材料在葡萄糖无酶电化学传感器中的应用已经比较成熟,所以制作性能更加优良的电极以及优化电极的制备过程是目前葡萄糖无酶电化学传感器的主要研究方向。用不同制备方法制备的过渡金属电化学传感器展现了不同的优势。

#### 3.1 电沉积

电沉积方法是制备修饰电极的常用方法之一。电沉积是指在电流作用下使金属离子在阴极上沉积的现象,根据采用的电源类型分为恒电位电沉积、脉冲电沉积、超声波电沉积、喷射电沉积、电刷镀复合电沉积、复合电沉积等。

葡萄糖无酶电化学传感器所选用的电极材料主要是 Au、Pt、Cu、Ni、Ti 等金属,以电沉积方法制备的修饰电极也多是金属及金属氧化物、氢氧化物作为修饰材料,结合碳材料、石墨烯等材料构造电极的特殊微观结构,提高检测葡萄糖的性能。其中常用的是恒电位法和循环伏安法。Li<sup>[5]</sup>用恒电位电沉积法在 CuSO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 CTAB 混合溶液中沉积 Ti 片,得到了钛基 Cu 纳米线自支撑电极,该电极灵敏度高达 4984.6 μA/(mmol/L·cm<sup>2</sup>),且对葡萄糖有良好的选择性。金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)不仅有超高孔隙率和超大比表面积,其孔径也有很好的可调性,Zhou<sup>[48]</sup>利用循环伏安法将比表面积大、孔隙率高、低稳定性、导电性差的 Cu-MOF-199 与稳定性高、导电性好的单壁碳纳米管进行复合,获得了抗干扰性好、检测限低的电化学传感器。Jia 等<sup>[49]</sup>也利用循环伏安法在比表面积大的泡沫镍表面沉积了有丰富活性中心的棒状羟基磷灰石(hydroxyapatite, HAP),并用自组装聚苯胺进行修饰,提高 HAP 的电转化能力,该杂化物在碱性电解质中对无酶葡萄糖传感有良好的协同效应。

#### 3.2 水热法、共沉淀法、简单滴涂法

水热法可以使通常难溶或不溶的物质溶解并重结晶。水热法制备材料的特点是粒子分散性好、纯度高、结晶形态好并且晶态可控制。通过水热法在基础电极上进行材料修饰,这种方式在葡萄糖无酶电化学传感器电极的制备中较为常见。如在碳布上直接生长 Ni/Co 双金属有机框架<sup>[26]</sup>,在三维大孔碳上生长 Co 配位聚合物球<sup>[38]</sup>,得到更大的比表面积和更有效的活性中心,提高了电荷输运和电催化性能。

共沉淀法是指溶液中含有两种或多种可溶性盐,这些盐以均相的形式存在于溶液中,向溶液中加入沉淀剂时,盐中的金属离子会以沉淀的形式析出,沉淀经过热分解或脱水反应可得到所需的纳米颗粒。该方法易制备高纯度的、粒度小、分布均匀的复合金属氧化物。如 Ognjanović<sup>[42]</sup>用此法让 Zn、Fe 纳米粒子均匀混合。

滴涂法是将一些特定的纳米材料溶解到合适的溶剂中,然后滴涂到处理完毕的工作电极表面,电极表面的溶剂蒸发后,便形成了一层稳定覆盖的薄膜,以此达到修饰电极的目的。如用滴涂法制备了超灵敏的 Cu<sup>-</sup>金属有机框架/碳纳米角修饰电极<sup>[22]</sup>。

此外也有研究者通过溶剂热法<sup>[50,51]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[52]</sup>、化学吸附法<sup>[53]</sup>和电聚合法<sup>[54]</sup>等制备葡萄糖无酶电化学传感器,其中由电聚合法制得的修饰电极对检测物的选择性较好,快速稳定,可靠性高,在医疗、制药和生物技术领域的实际样品分析中具有极大应用潜力。

### 4 总结与展望

本文总结了近年来基于不同过渡金属及不同电极制备方法的葡萄糖无酶电化学传感器的研究进展,结论及展望如下:

(1) 与贵金属及酶传感器相比,基于过渡金属及其复合材料制备的传感器为葡萄糖的检测提供了一种廉价、无毒害、高灵敏度、高稳定性的方法。其中,Cu、Ni 及其化合物制备的修饰电极对葡萄糖检测性能优越,在碱性环境中,金属氧化物修饰电极的灵敏度和选择性得到了大幅改善。

(2) 电沉积是制备过渡金属修饰电极的常用方法之一,具备操作简单、电极稳定性与重现性良好等优势,当前应用最为广泛的是恒电位法与循环伏安法。水热法可使制备材料的粒子分散性好、纯度高、结晶形态好,也常用来进行材料修饰。

(3) 葡萄糖无酶传感器中葡萄糖的氧化机理已

有一定进展,结合葡萄糖电氧化机理有利于进一步揭示过渡金属对葡萄糖电信号增敏机制,才能实现按需设计,扩大过渡金属传感器的应用范围。

(4) 大多数葡萄糖无酶传感器仍存在特异性和选择性不足的问题,可以通过金属形貌的调控增加其表面催化活性位点,来调节催化剂的活性和选择性,以提升对葡萄糖的氧化能力或避免干扰物对催化活性位点的掩蔽等负面影响。

(5) 在食品领域中,目前仅有少量以 Cu 和 Ni 金属为基础的葡萄糖无酶传感器在饮料产品中对传感器的抗干扰性和稳定性等方面进行了研究,对于饮料产品中传感器的其他性能如灵敏度和检测限等、食品其他领域以及其他过渡金属传感器在食品领域中的应用还有待研究。

## 参考文献

- [1] Lu J, Chen C, Huang C, et al. Glucose fermentation with biochar amended consortium: sequential fermentations [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 303: 122933
- [2] Jin J, Ge Y, Zheng G, et al. D-glucose, d-galactose, and d-lactose non-enzyme quantitative and qualitative analysis method based on Cu foam electrode [J]. *Food Chemistry*, 2015, 175: 485-493
- [3] Georgelis N, Fencil K, Richael C M. Validation of a rapid and sensitive HPLC/MS method for measuring sucrose, fructose and glucose in plant tissues [J]. *Food Chemistry*, 2018, 262: 191-198
- [4] Zaidi S A, Shin J H. Recent developments in nanostructure based electrochemical glucose sensors [J]. *Talanta*, 2016, 149: 30-42
- [5] 李冉冉.基于 Cu 及 CuNi 纳米材料自支撑电极构筑的无酶葡萄糖传感器[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016  
Li Ranran. Enzyme free glucose sensor based on Cu and CuNi nanomaterials self supporting electrode [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
- [6] Saei A, Dolatabadi J E N, Najafi-marandi P, et al. Electrochemical biosensors for glucose based on metal nanoparticles [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2013, 42(1): 216-227
- [7] Park S, Boo H, Chung T D. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 556(1): 46-57
- [8] Coyle V E, Kandjani A E, Field M R, et al. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> needles on Au honeycomb as a non-invasive electrochemical biosensor for glucose in saliva [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 141: 111479
- [9] Khosroshahi Z, Karimzadeh F, Kharaziha M, et al. A non-enzymatic sensor based on three-dimensional graphene foam decorated with Cu-xCu<sub>2</sub>O nanoparticles for electrochemical detection of glucose and its application in human serum [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2020, 108:110216
- [10] Zhang M, Wang C, Zhang Z, et al. A novel carbon paste electrode for sensitive, selective and rapid electrochemical determination of chloride ion based on three-dimensional graphene [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 29: 126951
- [11] Zhang M, Ye J, Fang P, Zhang Z, et al. Facile electrochemical preparation of NaOH nanorods on glassy carbon electrode for ultrasensitive and simultaneous sensing of hydroquinone, catechol and resorcinol [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 317: 618-627
- [12] Zhang M, Zhao H, Xie T, et al. Molecularly imprinted polymer on graphene surface for selective and sensitive electrochemical sensing imidacloprid [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252: 991-1002
- [13] Zhang M, Zhao H, Yang X, et al. A simple and sensitive electrochemical sensor for new neonicotinoid insecticide Paichongding in grain samples based on  $\beta$ -cyclodextrin-graphene modified glassy carbon electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 229: 190-199
- [14] Pletcher D. Electrocatalysis: present and future [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1984, 14: 403-415
- [15] Burke L D. Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis [J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(11-12): 1841-1848
- [16] Mahmoud A, Echabaane M, Omri K, et al, Development of an impedimetric non enzymatic sensor based on ZnO and Cu doped ZnO nanoparticles for the detection of glucose [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 786: 960-968
- [17] Dat P V, Viet N X. Facile synthesis of novel areca flower like Cu<sub>2</sub>O nanowire on copper foil for a highly sensitive enzyme-free glucose sensor [J]. *Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications*, 2019, 103: 109758
- [18] Zhang C, Li F, Huang S, et al. In-situ facile preparation of highly efficient copper/nickel bimetallic nanocatalyst on chemically grafted carbon nanotubes for nonenzymatic sensing of glucose [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 825-836

- [19] Li M, Wang H, Wang X, et al.  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{Cu}_2\text{O}$  heterostructure based signal-off photoelectrochemical sensor for high sensitivity detection of glucose [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 142: 111535
- [20] Ma P, Ma X, Suo Q, et al. Cu NPs@NiF electrode preparation by rapid one-step electro-deposition and its sensing performance for glucose [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 292: 203-209
- [21] Wu L, Lu Z, Ye J. Enzyme-free glucose sensor based on layer-by-layer electrodeposition of multilayer films of multi-walled carbon nanotubes and Cu-based metal framework modified glassy carbon electrode [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 135: 45-49
- [22] Zheng W, Liu Y, Yang P, et al. Carbon nanohorns enhanced electrochemical properties of Cu-based metal organic framework for ultrasensitive serum glucose sensing [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 862: 114018
- [23] Meng M, Li R, Zuo L, et al. Fabrication of hierarchical porous metallic glasses decorated with Cu nanoparticles as integrated electrodes for high-performance non-enzymatic glucose sensing [J]. *Scripta Materialia*, 2021, 199: 113884
- [24] Zhang X, Cheng X, Zhang Q. Nanostructured energy materials for electrochemical energy conversion and storage: a review [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2016, 25(6): 967-984
- [25] Zhu T, Zhang Y, Luo L, et al. Facile fabrication of NiO-decorated double-layer single-walled carbon nanotube buckypaper for glucose detection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(11): 10856-10861
- [26] Xu Z, Wang Q, Zhangsun H, et al. Carbon cloth-supported nanorod-like conductive Ni/Co bimetal MOF: a stable and high-performance enzyme-free electrochemical sensor for determination of glucose in serum and beverage [J]. *Food Chemistry*, 2021, 349: 129202
- [27] Wang J, Liu Y, Cheng L, et al. Quasi-aligned nanorod arrays composed of nickel-cobalt nanoparticles anchored on  $\text{TiO}_2/\text{C}$  nanofiber arrays as free standing electrode for enzymeless glucose sensors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 821: 153510
- [28] Zhang Y, Zheng D, Liu S, et al. Flexible porous  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  nanopetals sandwiches for wearable non-enzyme glucose sensors [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 552: 149529
- [29] Guo S, Zhang C, Yang M, et al. A facile and sensitive electrochemical sensor for non-enzymatic glucose detection based on three-dimensional flexible polyurethane sponge decorated with nickel hydroxide [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1109: 130-139
- [30] 刘丽,王松磊,李海峰,等.基于镍基碱式碳酸盐修饰电极的无酶葡萄糖电化学传感器[J/OL]. *食品科学*:1-12 [2021-09-04].DOI:10.7506/spkx1002-6630-20210510-107
- LIU Li, WANG Songlei, LI Haifeng, et al. Enzyme free glucose electrochemical sensor based on nickel base basic carbonate modified electrode [J/OL]. *Food Science*: 1-12[2021-09-04]. DOI: 10.7506/spkx1002-6630-20210510-107
- [31] Jia H, Shang N, Feng Y, et al. Facile preparation of Ni nanoparticle embedded on mesoporous carbon nanorods for non-enzymatic glucose detection [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 583: 310-320
- [32] 李瑶.过渡金属 Ni/Co/Fe 基纳米材料的制备及其电催化性能研究[D].成都:四川师范大学,2020
- LI Yao. Preparation and electrocatalytic properties of transition metal Ni/Co/Fe based nano materials [D]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2020
- [33] Zhang Y, Liu Y, Bai Y, et al. In situ formation of reduced graphene oxide@ $\text{Co}_3\text{O}_4$ -N-doped carbon and its structure-function relationship for glucose sensing [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 539: 148235
- [34] Pei Y, Hu M, Tang X, et al. Ultrafast one-pot anodic preparation of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /nanoporous gold composite electrode as an efficient nonenzymatic amperometric sensor for glucose and hydrogen peroxide [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1059: 49-58
- [35] Balasubramanian P, He S, Deng H, et al. Defects engineered 2D ultrathin cobalt hydroxide nanosheets as highly efficient electrocatalyst for non-enzymatic electrochemical sensing of glucose and l-cysteine [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 320: 128374
- [36] Wang L, Zhuang S, Wang L, et al. One step synthesis of hierarchical Cu nanoparticles- $\text{Co}(\text{OH})_2$  nanoflakes/Ni foam electrode for ultrasensitive detection of glucose [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467-468: 773-781
- [37] An S, Shang N, Chen B, et al. Co-Ni layered double hydroxides wrapped on leaf-shaped copper oxide hybrids for non-enzymatic detection of glucose [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 592: 205-214
- [38] Meng T, Shang N, Zhao J, et al. Facile one-pot synthesis of Co coordination polymer spheres doped macroporous carbon and its application for electrocatalytic oxidation of glucose [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 589: 135-146



- [39] Kannan P, Maiyalagan T, Marsili E, et al. Highly active 3-dimensional cobalt oxide nanostructures on the flexible carbon substrates for enzymeless glucose sensing [J]. *Analyst*, 2017, 142(22): 4299-4307
- [40] Liu S, Liu B, Gong C, et al. A nanoporous Cu-Ag thin film at the Cu-Ag-Zn alloy surface by spontaneous dissolution of Zn and Cu in different degrees as a highly sensitive non-enzymatic glucose sensor [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 320: 134599
- [41] Liu B, Li Z. Electrochemical treating of a smooth Cu-Ni-Zn surface into layered micro-chips of rice grain-like Cu/Ni(OH)<sub>2</sub> nanocomposites as a highly sensitive enzyme-free glucose sensor [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 855: 113493
- [42] Ognjanović M, Stanković D M, Ming Y, et al. Bifunctional (Zn,Fe)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: tuning their efficiency for potential application in reagentless glucose biosensors and magnetic hyperthermia [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 777: 454-462
- [43] Liu Y, Zhao W, Li X, et al. Hierarchical  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> microcubes supported on Ni foam as non-enzymatic glucose sensor [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 512: 145710
- [44] Li M, Dong P, Zhang Y. Facile design and synthesis of ultrafine FeCo nanocrystallines coupled with porous carbon nanosheets as high efficiency non-enzymatic glucose sensor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 810: 151927
- [45] Farid M M, Goudini L, Piri F, et al. Molecular imprinting method for fabricating novel glucose sensor: Polyvinyl acetate electrode reinforced by MnO<sub>2</sub>/CuO loaded on graphene oxide nanoparticles [J]. *Food Chemistry*, 2016, 194: 61-67
- [46] Ponnusamy R, Venkatesan R, Kandasamy M, et al. MnO<sub>2</sub> polymorph selection for non-enzymatic glucose detection: an integrated experimental and density functional theory investigation [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 1033-1042
- [47] Park S, Chung T D, Kim H C. Nonenzymatic glucose detection using mesoporous platinum [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(13): 3046-3049
- [48] 周键. 基于 Cu-MOF-199 的复合材料在传感器和电容器中的应用[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017  
ZHOU Jian. Application of composite materials based on Cu-MOF-199 in sensors and capacitors [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017
- [49] Jia L, Wei X, Lv L, et al. Electrodeposition of hydroxyapatite on nickel foam and further modification with conductive polyaniline for non-enzymatic glucose sensing [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 280: 315-322
- [50] 赵倩. 铜基氧化物的制备及其在无酶葡萄糖传感器中的应用[D]. 兰州: 西北师范大学, 2017  
ZHAO Qian. Preparation of copper-based oxides for application in non-enzymatic glucose sensors [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2017
- [51] 周同. 基于过渡金属化合物纳米材料的无酶型葡萄糖传感器研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2017  
ZHOU Tong. Preparation of copper based oxide and its application in enzyme-free glucose sensor [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2017
- [52] Rathinamala I, Jeyakumaran N, Prithivikumaran N. Sol-gel assisted spin coated CdS/PS electrode based glucose biosensor [J]. *Vacuum*, 2019, 161: 291-296
- [53] Kwon S S, Shin J H, Choi J, et al. Defect-mediated molecular interaction and charge transfer in graphene mesh-glucose sensors [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(16): 14216-14221
- [54] Cai J, Huang J, Ge M, et al. Immobilization of Pt nanoparticles via rapid and reusable electropolymerization of dopamine on TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for reversible SERS substrates and nonenzymatic glucose sensors [J]. *Small*, 2017, 13(19): 10

(上接第 223 页)

- [39] 赵晓, 李华, 莫秋丽, 等. 基于机器学习预测农药对熊蜂和蜜蜂的毒性[J]. *农药学报*, 2020, 22(6): 933-941  
ZHAO Xiao, LI Hua, MO Qiuli, et al. Toxicity prediction of pesticide to bumblebee and honey bee based on machine learning methods [J]. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 2020, 22(6): 933-941
- [40] Yang S, Shen Y, Lu W, et al. Evaluation and identification of the neuroprotective compounds of Xiaoxuming decoction by machine learning: a novel mode to explore the combination rules in traditional Chinese medicine prescription [J]. *Biomed Research International*, 2019, 2019: 6847685
- [41] Bloomingdale P, Mager D E. Machine learning models for the prediction of chemotherapy-induced peripheral neuropathy [J]. *Pharmaceutical Research*, 2019, 36(2): 35