

葡萄糖在铂化类金刚石薄膜电极上的氧化行为

赵海新^{1,2}, 刘爱萍^{1,2}, 仇旭^{1,2}, 沈国先²

(1. 浙江理工大学 物理系 光电材料与器件中心, 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;

2. 浙江省新型纺织品研发重点实验室, 浙江纺织服装科技有限公司, 杭州 310009)

摘 要: 采用磁控溅射技术共溅射石墨靶和铂靶, 制备铂化类金刚石(DLC-Pt)薄膜. 利用 X 射线光电子能谱和激光拉曼光谱表征 DLC-Pt 薄膜的成分和微观结构, 采用循环伏安法研究葡萄糖在 DLC-Pt 薄膜表面的氧化行为. 结果表明, DLC-Pt 薄膜中有更多的 sp^2 杂化碳原子, 铁氰化钾在 DLC-Pt 薄膜表面的氧化还原反应受扩散控制. 葡萄糖在 -0.8V 的电位下发生氧化反应, 且在这个电位下葡萄糖的氧化信号不受尿素和抗坏血酸氧化信号的干扰. 葡萄糖氧化电流和其浓度在 $2\sim 22\text{ mmol/L}$ 的范围内呈线性关系. 因此 DLC-Pt 薄膜有望用做葡萄糖传感器检测血液中葡萄糖的浓度.

关 键 词: 磁控溅射; 铂化类金刚石; 葡萄糖传感器; 催化活性

中图分类号: O646

文献标识码: A

Oxidation Behavior of Glucose on Platinized Diamond-like Carbon Film Electrode

ZHAO Hai-Xin^{1,2}, LIU Ai-Ping^{1,2}, QIU Xu^{1,2}, SHEN Guo-Xian²

(1. Department of Physics, Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University; Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-tech University), Ministry of Education, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Province New Textile Research & Development Emphasised Laboratory, Zhejiang Textile & Garment Science & Technology Co., Ltd., Hangzhou 310009, China)

Abstract: In order to improve the electrochemical activity of conductive diamond-like carbon(DLC) film, platinized DLC (DLC-Pt) film was prepared by magnetron co-sputtering of graphite and platinum targets. The compositions and microstructures of DLC-Pt film were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy, and the oxidation behaviors of glucose at the DLC-Pt film surface were examined by cyclic voltammetry. The results indicate that DLC-Pt film has more sp^2 carbon atoms compared with DLC film, and the redox reaction of $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ on the DLC-Pt film electrode is controlled by diffusion. The glucose oxidation starts at about -0.8 V on the DLC-Pt film surface without interference from urea and ascorbic acid. A linear detection range of glucose obtained on the DLC-Pt electrode is identified from 2 mmol/L to 22 mmol/L (covering blood glucose levels in diabetic patients). So the DLC-Pt film has potential application to be a glucose sensor for blood glucose deflection.

Key words: magnetron sputtering; platinized diamond-like carbon (DLC-Pt); glucose sensor; catalytic activity

糖尿病是常见的多发性疾病, 表现为人体血糖浓度不正常的升高^[1]. 葡萄糖传感器可广泛用于糖

尿病的临床检测、食品分析及葡萄糖燃料电池等领域. 电化学葡萄糖传感器通常由换能器(电极)和传

收稿日期: 2010-03-22; 收到修改稿日期: 2010-06-07

基金项目: 国家自然科学基金(50902123); 浙江省教育厅科研项目(Y200806012); 浙江省新型纺织品研发重点实验室对外开放基金(2009FZD003); 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室(浙江理工大学)优秀青年人才培养基金(2009QN02)
National Natural Science Foundation of China (50902123); The Scientific Research Fund of Zhejiang Provincial Education Department (Y200806012); The Open Foundation of Zhejiang Province New Textile Research & Development Emphasised Laboratory (2009FZD003); The Excellent Young Talents Foundation of Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology (Zhejiang Sci-tech University) (2009QN02)

作者简介: 赵海新(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhx860501@yahoo.cn

通讯联系人: 刘爱萍, 博士, 讲师. E-mail: liuaiping1979@gmail.com

感元件(葡萄糖氧化酶、催化剂等)组成,其灵敏度和稳定性取决于换能器的物理化学性能和传感元件的催化活性.葡萄糖传感器还可在人体环境下使用,这要求葡萄糖传感器的材料具有化学稳定性和生物相容性.许多金属电极,包括镍、铜、铂、金等都可用于葡萄糖的检测^[2-5],但是葡萄糖氧化产物容易吸附在电极表面而使电极钝化^[6].炭类电极以其宽电势窗口、低背景电流、低成本、生物相容、化学稳定等优点成为制作生物传感器的优选材料之一^[7-9].许多炭材料,包括玻碳、金刚石、类金刚石(DLC)等都可以催化氧化葡萄糖并用于葡萄糖传感器的研制^[10-12].然而大部分的传感器都使用氧化酶作为传感元件.由于氧化酶的性能受到温度、pH值、氧含量等多种因素的影响,因此不含酶的葡萄糖传感器的研制更有利于传感器性能的提高^[13-14].

炭电极材料中 DLC 薄膜表现出优良的生物相容性、化学惰性、耐溶液腐蚀以及低成膜温度^[15].通过掺入氮、磷、镍等元素,导电的 DLC 薄膜在水溶液中还表现出宽电势窗口、低背景电流、表面抗污染等^[16-17],并适于作为葡萄糖传感器的换能器材料.此外,对 DLC 薄膜表面进行纳米粒子修饰还可大大提高 DLC 薄膜的电化学活性和催化活性.为了简化实验过程,也可以直接将金属掺入 DLC 薄膜.例如,在炭材料中掺入具有优良催化活性的铂金属,将铂作为催化剂可以有效提高炭电极的电化学活性.Pocard 等^[18]利用热解法(600℃)在玻碳中掺入铂纳米粒子来增强其对 H^+ 还原的电化学活性.Joo 等^[19]合成了多孔铂碳阵列材料.You 等^[20]通过射频溅射制备了铂化类石墨炭薄膜,并研究了其对过氧化氢和葡萄糖的催化氧化活性.Ivandini 等^[21]研究了铂化金刚石电极催化氧化过氧化氢的机理.Menegazzo 等^[22]通过脉冲激光沉积技术制备了铂和金掺杂的 DLC 薄膜,并研究了铁氰化钾等氧化还原体系在该电极表面的电化学行为.然而,对于铂化 DLC(DLC-Pt)薄膜电极催化氧化葡萄糖的研究工作相对很少.

本工作采用磁控溅射技术,通过对石墨靶和铂靶进行共溅射制备 DLC-Pt 薄膜.重点研究葡萄糖在 DLC-Pt 薄膜电极上的氧化行为,并对其在葡萄糖传感器上的应用进行展望.

1 实验

采用磁控溅射沉积系统在 p 型硅片<111> (电阻率为 $0.005\sim 0.01\Omega\cdot\text{cm}$)上沉积 DLC-Pt 薄膜.沉

积前用高纯氩气刻蚀基底 15 min 以除去基底表面氧化层和污染物.硅基底的温度控制在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右.然后用高纯氩气共溅射高纯石墨靶(纯度 $>99.99\%$)和铂靶(纯度 $>99.99\%$),射频能量分别为 600 和 40W.溅射产生的碳、铂等离子体一同沉积到高速旋转的基底表面.DLC 薄膜制备过程中只溅射碳靶.控制 DLC 和 DLC-Pt 薄膜的厚度为 70~80 nm.

利用 X 射线光电子能谱(Kratos Axis Ultra XPS, Al $K\alpha$ 射线能量为 1486.6 eV)和激光拉曼光谱(Renishaw RM 1000, He-Ne 激光光源的波长为 632.8 nm)表征 DLC 和 DLC-Pt 薄膜的微观结构. $C1s$ 和 $Pt4f$ 谱的扫描步长为 0.1 eV,能量分析器的通过能为 40 eV.拉曼光谱的测试步长为 1.0 cm^{-1} ,测试范围为 $800\sim 2000\text{ cm}^{-1}$,结果为扫描 3 次的累计值.DLC 和 DLC-Pt 薄膜的电化学性能通过电化学工作站 CHI 660A 测定.DLC 和 DLC-Pt 薄膜为工作电极,铂片为辅助电极,银/氯化银(Ag/AgCl,饱和 KCl 溶液)为参比电极.进行两个电化学性能的测试:(1)在 $0.005\text{ mol/L K}_3\text{Fe(CN)}_6$ 和 1 mol/L KCl 混合溶液中铁氰化钾的氧化还原反应;(2)在 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中葡萄糖的氧化反应.电化学实验均在室温下进行.

2 结果和讨论

2.1 微观结构

图 1 为 DLC 和 DLC-Pt 薄膜的 XPS 光谱.从图 1(a)看到, DLC-Pt 薄膜的 XPS 谱在 $(72.1\pm 0.1)\text{eV}$ 和 $(75.5\pm 0.1)\text{eV}$ 出现的峰为铂的 $4f$ 谱线.与块状铂晶体材料相比, DLC-Pt 薄膜的 $4f$ 谱线的结合能高出 1.0 eV,这可能是由于 DLC-Pt 薄膜中铂粒子的尺寸较小^[20]. DLC-Pt 薄膜中铂的含量为 $(1.2\pm 0.2)\text{at}\%$.图 1(b)中 $C1s$ 峰可用三个高斯+洛伦兹函数拟合,即 $(284.5\pm 0.2)\text{eV}$ 处的 C=C 键, $(285.2\pm 0.2)\text{eV}$ 处的 C-C 键和 $(286.2\pm 0.2)\text{eV}$ 的 C-O 键.拟合结果显示, DLC-Pt 薄膜中 C=C 键的含量由 31.1% 增加到 60.4%,说明铂的掺入大大增加了 DLC 薄膜中 sp^2 杂化碳的含量,薄膜的有序程度提高^[22]. C-O 键含量从 4.3% 增加到 11.6%,即 sp^2 杂化碳含量的增加使得薄膜有氧化的趋势,铂的表面也有氧化的可能.

图 2 为 DLC 和 DLC-Pt 薄膜的 Raman 光谱,在 $1000\sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 的碳的一阶峰可用两个高斯函数拟合,即 $(1360\pm 3)\text{cm}^{-1}$ 的 D 峰和 $(1550\pm 5)\text{cm}^{-1}$ 的 G 峰.铂掺入使得 DLC 薄膜的 D 峰增强,半高宽增大, G 峰

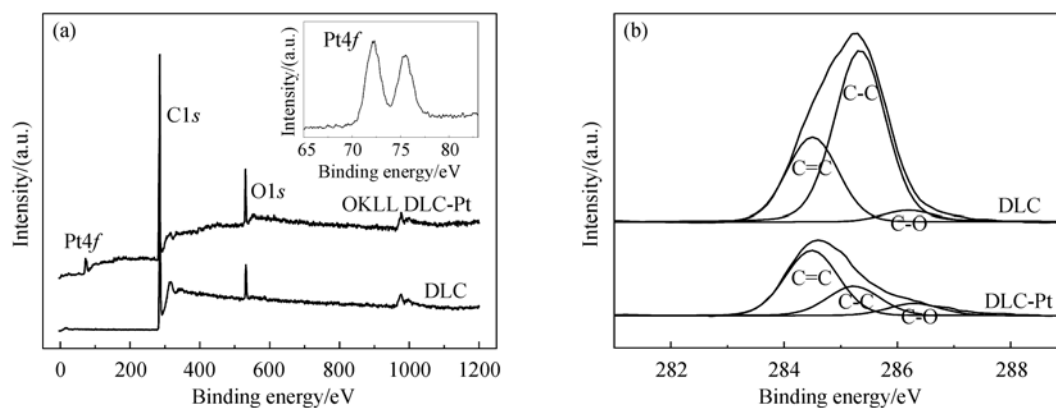


图 1 (a) DLC 和 DLC-Pt 薄膜的 XPS 全谱. 插图是 DLC-Pt 薄膜的 Pt 4f 核心谱; (b) DLC 和 DLC-Pt 薄膜的 C 1s 核心谱
Fig. 1 (a) XPS spectra of DLC and DLC-Pt films. Inset is Pt 4f core level spectrum of DLC-Pt film; (b) C 1s core level spectra of DLC and DLC-Pt films. The fitting peaks correspond to C=C, C-C and C-O bonds

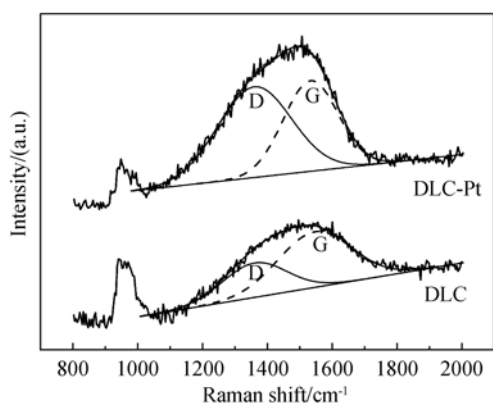


图 2 DLC 和 DLC-Pt 薄膜的拉曼光谱及光谱拟合
Fig. 2 Raman spectra of DLC and DLC-Pt films and their fitting with D and G peak

的半高宽减小. D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)由原来的 0.5 增大到 1.4. G 峰半高宽的减小以及 I_D/I_G 的增大均反应了薄膜微观结构的变化, 即 DLC-Pt 薄膜中 sp^2 杂化碳原子, 尤其是环状 sp^2 杂化碳原子的含量增加, 薄膜变得更加有序^[16,23], 这也验证了 XPS 数据的结果.

2.2 铁氰化钾氧化还原反应

图 3 为铁氰化钾氧化还原体系在 DLC-Pt 薄膜表面的伏安响应. 铁氰化钾在 DLC 薄膜表面的反应非常微弱(曲线未给出), 说明 DLC 薄膜的电化学催化能力较弱. 相反, DLC-Pt 薄膜电极对铁氰化钾的氧化还原反应有很强的催化作用. 当扫描速率为 0.02 V/s 时, 铁氰化钾氧化峰的电位约为 0.3 V, 还原峰的电位约为 0.5 V. 随着扫描速率的增大, 氧化峰和还原峰的电流随之增大, 氧化峰和还原峰分别向正向和负向移动(图 3(a)). 阴极和阳极峰电流与扫描速率的平方根呈线性关系(图 3(b)), 表明

DLC-Pt 薄膜电极的反应主要受扩散控制, 表现为准可逆电极行为.

2.3 葡萄糖的检测

图 4(a)为葡萄糖在 DLC-Pt 薄膜表面发生氧化反应的循环伏安曲线. 插图给出了 DLC-Pt 薄膜电极在 0.1 mol/L NaOH 支持电解质溶液中的曲线, 正向扫描时在 1.0 V 的峰为铂的氧化峰, 负向扫描时在 -0.6 V 的峰为铂氧化物的还原峰. 当 2 mmol/L 葡萄糖加入到 0.1 mol/L NaOH 溶液中后, 葡萄糖的氧化反应从 -0.95 V 开始, 并在 -0.8 V 达到峰值(A 峰). 随着电位的正向扫描, 在 -0.25 V 和 0.05 V 又相继出现了 B 峰和 C 峰. 当电位超过 0.5 V 后, 铂氧化生成铂氧化物. 根据早期的研究, A 峰对应于葡萄糖上的醛基氧化为葡萄糖酸盐(阴离子)的过程^[24-25]. B 峰和 C 峰对应于葡萄糖酸盐(阴离子)上的伯醇基团氧化为葡萄糖酸盐二价阴离子的过程. B 峰和 C 峰是在一定浓度的 A 出现以后才出现的. 如图 4(b)所示, 随着溶液中葡萄糖浓度的增加, A、B、C 峰的峰位正移, 峰电流与溶液中葡萄糖的浓度呈现良好的线性关系, A、B、C 峰对应的线性范围分别为 2~22、6~22 和 6~22 mmol/L, 信噪比为 3 时 A 峰的检测限为 0.1 mmol/L. 相比之下, DLC 薄膜表面没有观察到葡萄糖的氧化电流(曲线未给出), 说明 DLC 薄膜的催化活性很低, 不能催化氧化葡萄糖.

由于葡萄糖的电化学检测可能受到人体中其它物质, 如尿素(UA)和抗坏血酸(AA)的影响, 因此进一步研究了 UA 和 AA 存在条件下对葡萄糖氧化反应的干扰. 图 5 给出了 4 mmol/L 葡萄糖、5 mmol/L UA、5 mmol/L AA 及三者共存情况下在 DLC-Pt 薄膜表面发生氧化反应的伏安曲线. UA 和 AA 氧化

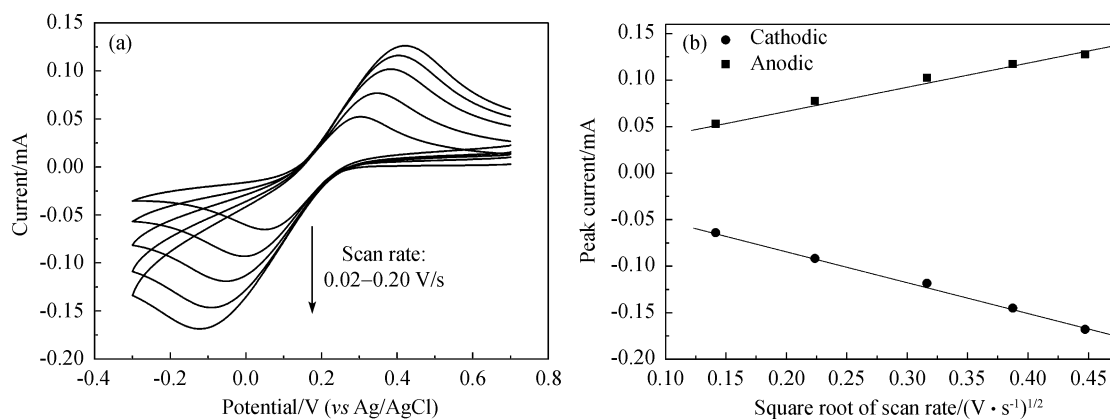


图 3 (a) DLC-Pt 薄膜电极在 0.005 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ 和 1 mol/L KCl 混合溶液中的循环伏安曲线; (b) DLC-Pt 薄膜电极表面阴极和阳极峰电流与扫描速率平方根的关系

Fig. 3 (a) Cyclic voltammograms of DLC-Pt electrode in 0.005 mol/L $K_3Fe(CN)_6$ and 1 mol/L KCl solutions; (b) dependence of peak currents of cathodic and anodic reactions on the DLC-Pt electrode on square root of scan rate

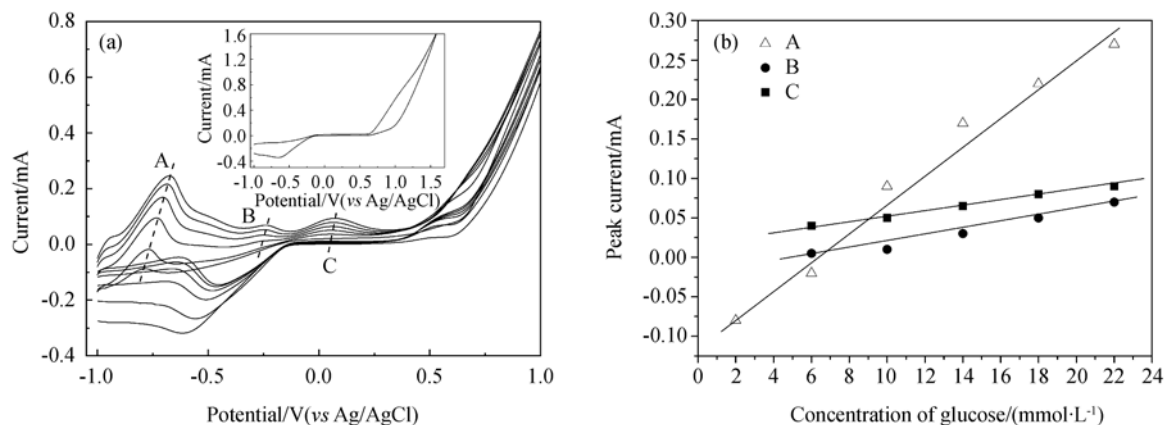


图 4 (a) 葡萄糖在 DLC-Pt 薄膜电极上发生氧化反应的循环伏安曲线, 电解质为 0.1 mol/L NaOH 溶液。插图: 为 DLC-Pt 薄膜电极在 0.1 mol/L NaOH 溶液中的电势窗口; (b) A、B、C 峰的峰电流与溶液中葡萄糖浓度的线性关系

Fig. 4 (a) Cyclic voltammograms of glucose oxidation at the DLC-Pt electrode in 0.1 mol/L NaOH solution adding with different concentrations of glucose. Inset is the potential window of DLC-Pt electrode in 0.1 mol/L NaOH solution; (b) Linear relation of peak currents of A, B and C and glucose concentration in 0.1 mol/L NaOH solution

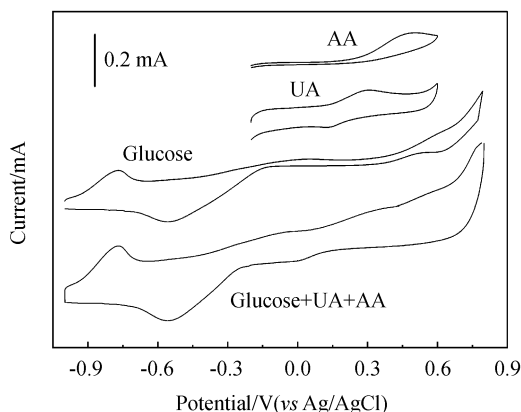


图 5 葡萄糖、尿素、抗坏血酸在 DLC-Pt 薄膜电极上发生氧化反应的循环伏安曲线, 支持电解质为 0.1 mol/L NaOH 溶液
Fig. 5 Cyclic voltammograms of 4 mmol/L glucose, 5 mmol/L urea (UA) and 5 mmol/L ascorbic acid (AA) oxidations on the DLC-Pt electrode in 0.1 mol/L NaOH solution

峰的峰位分别为 0.3 和 0.5 V。三者共存时 UA 和 AA 的氧化峰重叠, 峰位约为 0.35V。虽然这个峰可能对葡萄糖的氧化峰 C 有一定的干扰, 但是对葡萄糖的氧化峰 A 没有明显的影响。由于 DLC-Pt 薄膜电极可以在很宽的浓度范围内检测葡萄糖, 覆盖了正常情况下人体血液中葡萄糖的浓度范围(3~8 mmol/L), 并且 DLC-Pt 薄膜电极对葡萄糖的氧化信号可在较低电位下获得(-0.8 V), 不受共存物质 UA 和 AA 的影响。因此, DLC-Pt 薄膜可以作为葡萄糖传感器并有望对糖尿病进行有效的临床预报。

3 结论

XPS 和 Raman 光谱测试结果表明, 铂化类金刚

石薄膜的 sp^2 杂化碳原子含量增加, 薄膜有序程度提高;

铂化类金刚石薄膜有很好的催化活性, 可以催化氧化葡萄糖, 催化电流与葡萄糖的浓度在 2~22 mmol/L 的范围内呈线性关系;

铂化类金刚石薄膜可以在 -0.8 V 的电位下催化氧化葡萄糖, 且催化电流信号不受共存物质尿素和抗坏血酸的干扰。

参考文献:

- [1] Gavin J R, Alberti K G M M, Davidson M B, *et al.* Report of the expert committee on the diagnosis and classification of diabetes mellitus. *Diabetes Care*, 1997, **20(7)**: 1183–1197.
- [2] Larew L A, Johnson D C. Concentration-dependence of the mechanism of glucose-oxidation at gold electrodes in alkaline media. *J. Electroanal. Chem.*, 1989, **262(1/2)**: 167–182.
- [3] Lei H W, Wu B L, Cha C S, *et al.* Electrooxidation of glucose on platinum in alkaline-solution and selective oxidation in the presence of additives. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, **382(1/2)**: 103–110.
- [4] Parpot P, Pires S G, Bettencourt A P. Electrocatalytic oxidation of D-galactose in alkaline medium. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **566(2)**: 401–408.
- [5] Ben Aoun S, Dursun Z, Koga T, *et al.* Effect of metal ad-layers on Au(111) electrodes on electrocatalytic oxidation of glucose in an alkaline solution. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **567(2)**: 175–183.
- [6] Gilman S. *Electroanalytical Chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1967: 111–192.
- [7] McCreery R L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chem. Rev.*, 2008, **108(7)**: 2646–2687.
- [8] Tatsuma T, Mori H, Fujishima A. Electron transfer from diamond electrodes to heme peptide and peroxidase. *Anal. Chem.*, 2000, **72(13)**: 2919–2924.
- [9] Liu A P, Zhu J Q, Han J C, *et al.* Influence of phosphorus doping level and acid pretreatment on the voltammetric behavior of phosphorus incorporated tetrahedral amorphous carbon film electrodes. *Electroanalysis*, 2007, **19(17)**: 1773–1778.
- [10] Zhang Z E, Liu H Y, Deng J Q. A glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in electropolymerized o-aminophenol film on platinized glassy carbon electrode. *Anal. Chem.*, 1996, **68(9)**: 1632–1638.
- [11] Wang J, Carlisle J A. Covalent immobilization of glucose oxidase on conducting ultrananocrystalline diamond thin films. *Diamond Relat. Mater.*, 2006, **15(2/3)**: 279–284.
- [12] Maalouf R, Soldatkin A, Vittori O, *et al.* Study of different carbon materials for amperometric enzyme biosensor development. *Mater. Sci. Eng. C*, 2006, **26(2/3)**: 564–567.
- [13] Park S, Boo H, Chung T D. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Anal. Chim. Acta*, 2006, **556(1)**: 46–57.
- [14] Ye J S, Wen Y, Zhang W D, *et al.* Nonenzymatic glucose detection using multi-walled carbon nanotube electrodes. *Electrochem. Commun.*, 2004, **6(1)**: 66–70.
- [15] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater. Sci. Eng. R*, 2002, **37(4/5/6)**: 129–281.
- [16] 刘爱萍, 朱嘉琦, 韩杰才, 等(LIU Ai-Ping, *et al.*). 掺磷四面体非晶碳薄膜电极的电化学伏安特性. 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2007, **22(6)**: 1056–1060.
- [17] Maalouf R, Chebib H, Saikali Y, *et al.* Characterization of different diamond-like carbon electrodes for biosensor design. *Talanta*, 2007, **72(1)**: 310–314.
- [18] Pocard N L, Alsmeyer D C, McCreery R L, *et al.* Nanoscale platinum(0) clusters in glassy-carbon: synthesis, characterization, and uncommon catalytic activity. *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114(2)**: 769–771.
- [19] Joo S H, Choi S J, Oh I, *et al.* Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, 2001, **412(6843)**: 169–172.
- [20] You T Y, Niwa O, Tomita M, *et al.* Characterization of platinum nanoparticle- embedded carbon film electrode and its detection of hydrogen peroxide. *Anal. Chem.*, 2003, **75(9)**: 2080–2085.
- [21] Ivandini T A, Sato R, Makide Y, *et al.* Pt-implanted boron-doped diamond electrodes and the application for electrochemical detection of hydrogen peroxide. *Diamond Relat. Mater.*, 2005, **14(11/12)**: 2133–2138.
- [22] Menegazzo N, Jin C M, Narayan R J, *et al.* Compositional and electrochemical characterization of noble metal-diamondlike carbon nanocomposite thin films. *Langmuir*, 2007, **23(12)**: 6812–6818.
- [23] Ferrari A C, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 2000, **61(20)**: 14095–14107.
- [24] Belgsir E M, Bouhier E, Essis Yei H, *et al.* Electrosynthesis in aqueous-medium: a kinetic-study of the electrocatalytic oxidation of oxygenated organic-molecules. *Electrochim. Acta*, 1991, **36(7)**: 1157–1164.
- [25] Tominaga M, Shimazoe T, Nagashima M, *et al.* Electrocatalytic oxidation of glucose at gold nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline and neutral solutions. *Electrochem. Commun.*, 2005, **7(2)**: 189–193.