



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104569097 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201410776120. 0

(22) 申请日 2014. 12. 17

(71) 申请人 浙江理工大学

地址 310018 浙江省杭州市杭州经济开发区  
白杨街道 2 号大街 928 号

(72) 发明人 刘爱萍 陆标 吴国松 张华帆

(74) 专利代理机构 杭州求是专利事务有限公  
司 33200

代理人 邱启旺

(51) Int. Cl.

G01N 27/30(2006. 01)

G01N 27/416(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

### (54) 发明名称

铜纳米线石墨烯复合物修饰电极的制备方法  
及其应用

### (57) 摘要

本发明公开了一种铜纳米线石墨烯复合物修饰电极的制备方法以及将其作为葡萄糖电化学传感器的应用。本发明主要是利用铜纳米线石墨烯复合材料修饰 ITO 玻璃作为电极,采用液相还原法制备铜纳米线石墨烯复合材料,与 Nafion 溶液混合均匀后,滴加至 ITO 玻璃上,得到铜纳米线石墨烯复合物修饰电极。本发明通过修饰电极对葡萄糖的电化学催化氧化作用,采用电流-时间曲线对葡萄糖进行灵敏的定量分析测定。制备方法简单易行、检测极限低、灵敏度高、能够快速检测葡萄糖浓度。

1. 一种铜纳米线石墨烯复合物修饰电极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将 0.153ml 浓度为 4mg/ml 的氧化石墨烯水溶液、1ml 浓度为 0.1M 的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液超声混合均匀后,再加入 0.16ml 无水乙二胺,超声混合均匀后得到深紫色溶液;

(2) 将 20ml 浓度为 15M 的 NaOH 水溶液水浴加热至 60℃,在搅拌条件下,依次向 NaOH 溶液中加入步骤 1 中得到深紫色溶液和 45  $\mu\text{l}$  质量分数为 35% 的  $\text{N}_2\text{H}_4$  水溶液,混合均匀后,60℃ 静置反应 75min;反应完毕后冷却至室温,在溶液上方得到悬浮的暗棕色产物,将暗棕色产物用体积分数为 50% 的乙醇溶液离心洗涤,真空干燥后得到暗红棕色粉末;

(3) 取 3mg 暗红棕色粉末,在 1ml 体积分数为 60% 的乙醇溶液中超声分散均匀后,加入 20  $\mu\text{l}$  体积分数为 5% 的 Nafion 溶液,超声分散均匀。

(4) 将步骤 3 中混合均匀的溶液滴加至 ITO 玻璃表面,真空干燥后,获得铜纳米线石墨烯复合物修饰电极。

2. 一种权利要求 1 所述的铜纳米线石墨烯复合物修饰电极的应用,其特征在于,该应用为:将铜纳米线石墨烯复合物修饰电极应用于检测葡萄糖溶液的浓度值。

3. 根据权利要求 2 所述的应用,其特征在于:将铜纳米线石墨烯复合物修饰电极应用于检测葡萄糖溶液的浓度值,具体为:将权利要求 1 所述的铜纳米线石墨烯复合物修饰电极作为工作电极、银/氯化银电极作为参比电极、铂片电极作为对电极,组成三电极系统,测定待测葡萄糖溶液试样的电流响应值,然后根据线性方程为  $I = 19.37 + 627C$ ,其中,  $I$  为电流响应值,  $C$  浓度值;计算得到待测葡萄糖溶液试样的浓度值。

## 铜纳米线石墨烯复合物修饰电极的制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电化学分析检测技术领域,涉及一种铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极的制备以及将其作为葡萄糖电化学传感器的应用。

### 背景技术

[0002] 糖尿病是一种代谢紊乱综合症,属于世界公共健康问题。糖尿病一旦控制不好会引起多种并发症。这些并发症通过严格的控制人体血糖浓度水平是能够被大大地减少发病的程度,甚至不发病。葡萄糖电化学传感器根据有无酶的使用可将其分为有酶和非酶两种。相对于基于酶的葡萄糖传感器非酶葡萄糖传感器具有不受氧气浓度限制、较好的稳定性、成本低等优点,因此受到极大的关注。

[0003] 自 2004 年英国科学家发现石墨烯至今,石墨烯一直是科研工作研究的热点,在于石墨烯具有许多独特的物理化学性能,包括:高模量(1060GPa),高强度(130GPa),室温下高速的电子迁移率(20000cm/Vs),高透光率(95%),高热导率( $3000\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),高比表面积( $2600\text{m}^2/\text{g}$ )。实验室石墨烯的制备一般采用成本低廉、制备工艺简单的氧化还原法,通过制备氧化石墨烯,再经过还原氧化石墨烯作为石墨烯的廉价替代品。

[0004] 铜作为贵金属元素中价格最低,储量最大的元素,在许多领域有非常大的潜在应用。铜纳米作为一维金属纳米材料,不仅具有纳米材料的共性还具有其特殊的性能,如:一维方向上卓越电子传输能力,柔韧性,良好的催化性能等。零维纳米材料和二维石墨烯复合材料作为葡萄糖电催化剂已有诸多报道,而到目前为止采用一步法制备一维铜纳米线与二维石墨烯复合材料应用于葡萄糖电催化未见报道。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极的制备方法及其作为葡萄糖传感器的应用,该铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极能够快速、灵敏、稳定地检测葡萄糖浓度。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:一种铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极的制备方法,包括以下步骤:

(1)将 0.153ml 浓度为 4mg/ml 的氧化石墨烯水溶液、1ml 浓度为 0.1M 的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液超声混合均匀后,再加入 0.16ml 无水乙二胺,超声混合均匀后得到深紫色溶液;

(2)将 20ml 浓度为 15M 的 NaOH 水溶液水浴加热至  $60^\circ\text{C}$ ,在搅拌条件下,依次向 NaOH 溶液中加入步骤 1 中得到深紫色溶液和 45 $\mu\text{l}$  质量分数为 35% 的  $\text{N}_2\text{H}_4$  水溶液,混合均匀后,  $60^\circ\text{C}$  静置反应 75min;反应完毕后冷却至室温,在溶液上方得到悬浮的暗棕色产物,将暗棕色产物用体积分数为 50% 的乙醇溶液离心洗涤,真空干燥后得到暗红棕色粉末;

(3)取 3mg 暗红棕色粉末,在 1ml 体积分数为 60% 的乙醇溶液中超声分散均匀后,加入 20 $\mu\text{l}$  体积分数为 5% 的 Nafion 溶液,超声分散均匀。

[0007] (4)将步骤 3 中混合均匀的溶液滴加至 ITO 玻璃表面,真空干燥后,获得铜纳米

线—石墨烯复合物修饰电极。

[0008] 一种铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极的应用,该应用为:将铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极应用于检测葡萄糖溶液的浓度值。

[0009] 将铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极应用于检测葡萄糖溶液的浓度值,具体为:将权利要求 1 所述的铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极作为工作电极、银 / 氯化银电极作为参比电极、铂片电极作为对电极,组成三电极系统,测定待测葡萄糖溶液试样的电流响应值,然后根据线性方程为  $I=19.37+627C$ , 其中,  $I$  为电流响应值,  $C$  浓度值;计算得到待测葡萄糖溶液试样的浓度值。

[0010] 本发明具有以下有益效果:采用一步还原法制备铜纳米线—石墨烯复合物,用于修饰 ITO 玻璃作为工作电极,在无酶的条件下实现了对葡萄糖的电催化氧化作用,不仅避免了酶易失活不稳定、成本高的缺点,而且大大提高了分析检测葡萄糖浓度的灵敏度,能够快速、稳定、灵敏、准确地测定葡萄糖浓度。所用的电极材料成本低、有一定的实用价值;制备方法简单易行、重复性高。

## 附图说明

[0011] 图 1 为本发明制备铜纳米线—石墨烯复合物的 SEM 图片;其中能看出石墨烯的褶皱和一维的铜纳米线。

[0012] 图 2 为本发明制备铜纳米线—石墨烯复合物的 Raman 光谱图片;其中虚线是氧化石墨烯的 Raman 光谱曲线、实线是铜纳米线—还原氧化石墨烯的 Raman 光谱曲线。

[0013] 图 3 为本发明制备铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极在 0.1M 的 NaOH 溶液中在搅拌条件下依次加入不同浓度葡萄糖溶液,得到的电流—时间曲线,其中,插图是葡萄糖的浓度与电流响应的线性关系图。

## 具体实施方式

[0014] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的技术解决方案。

[0015] 实施例 1:铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极的制备方法,包括以下步骤:

(1) ITO 玻璃的清洗:将  $1\text{cm} \times 1.5\text{cm}$  的 ITO 玻璃放置烧杯中,依次分别用丙酮、无水乙醇、去离子水超声 10min,再自然晾干待用。

[0016] (2)取 0.153ml 浓度为  $4\text{mg/ml}$  氧化石墨烯水溶液,加入 1ml 浓度为 0.1M 的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶液中超声 15min,再加入 0.16ml 无水乙二胺至上述混合溶液中,并超声 10min,得到深紫色溶液。

[0017] (3)配置 15M 的 NaOH 溶液,取 20ml 加入至单口烧瓶中并水浴加热至  $60^\circ\text{C}$ ,再将 (2) 中得到深紫色溶液缓慢滴加至 NaOH 溶液中并剧烈搅拌,滴加完毕后再搅拌一段时间,最后加入 45ul 质量分数为 35% 的  $\text{N}_2\text{H}_4$  水溶液,搅拌 30s 后,静置反应 75min。反应完毕后,将烧瓶放置在冰水浴中,冷却至  $10^\circ\text{C}$  后,在溶液上方悬浮有一层暗棕色的产物,用滴管吸掉溶液,保留上层的暗棕色产物,最后用水和乙醇混合溶液离心洗涤暗棕色产物,离心转速 6000rpm/min,离心时间 10min,重复洗涤 5 次,真空干燥后得到暗红棕色粉末。

[0018] (4)称量 3mg 干燥后的暗红色产物,加入乙醇:去离子水 = 3:2 混合溶液 1ml,超声分散均匀后,加入 20ul 体积分数为 5% 的 Nafion 溶液再超声 10min。取 20ul 上述溶液滴加

至干净的 ITO 玻璃表面,真空干燥后,即获得铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极。图 1 为本发明制备铜纳米线—石墨烯复合物的 SEM 图片,产物为尺寸均一的铜纳米线和石墨烯的复合物,不存在其它形貌铜的杂质(如:粒子等),且石墨烯的褶皱也能清楚分辨。图 2 为本发明制备铜纳米线—石墨烯复合物的 Raman 光谱图片,D 峰(位于  $1365\text{cm}^{-1}$ )反映石墨烯由于基团、缺陷和边缘引起的无序度;G 峰(位于  $1588\text{cm}^{-1}$ )由石墨的碳原子平面晶格的  $\text{SP}^2$ 成键导致的。经过还原后,石墨烯的 D 峰和 G 峰的比值发生变化, $I_D/I_G$ 由 0.927 变为 1.094。

[0019] 实施例 2:将实施例 1 制备的铜纳米线—石墨烯复合材料修饰电极用于葡萄糖浓度的测定。

[0020] 将铜纳米线—石墨烯复合物修饰的 ITO 玻璃电极作为工作电极、银 / 氯化银电极作为参比电极、铂片电极作为对电极,组成三电极系统;测定葡萄糖浓度时,将三电极系统置于盛有 40ml 浓度为 0.1M 的 NaOH 溶液烧杯中,然后在工作电极上施加 0.58V 恒电压,记录电流—时间曲线,当背景电流达到稳定后,在搅拌下往溶液中加入已知浓度的葡萄糖溶液;在葡萄糖浓度为 300nM—2mM 范围内,得到电流—葡萄糖浓度线性关系曲线,其线性方程为: $I=19.37+627C$ ,方差为 0.991;其中 I 为响应电流值,单位是  $\mu\text{A}$ ,C 为浓度值,单位是 mM。

[0021] 按照上述方法,测定未知葡萄糖溶液的电流响应值,根据线形方程  $I=19.37+627C$  计算其浓度值。图 3 为本发明制备铜纳米线—石墨烯复合物修饰电极在搅拌下在 0.1M 的 NaOH 溶液中在搅拌条件下依次加入不同浓度葡萄糖溶液,得到的电流—时间曲线,其中,插图是葡萄糖的浓度与电流响应的线性关系图。在恒电压 0.58V 条件下,记录电流—时间曲线,当背景电流达到稳定后,在搅拌下往溶液中加入已知浓度的葡萄糖溶液;在葡萄糖浓度为 300nM—2mM 范围内,得到电流—葡萄糖浓度线性关系曲线,其线性方程为: $I=19.37+627C$ ,方差为 0.991;其中 I 为响应电流值,单位是  $\mu\text{A}$ ,C 为浓度值,单位是 mM。

[0022] 本发明方法制备的铜纳米线—石墨烯复合材料修饰电极制备方法简单易行、重复性高、制备成本低。用于葡萄糖传感器能够稳定、准确、快速、灵敏地检测葡萄糖浓度。而且具有较高的抗干扰性,比如:在生理浓度比例下,抗坏血酸、尿酸、多巴胺等物质几乎不干扰测定。其灵敏度为  $627\mu\text{A}/\text{mM}$ ,高于大多数报道的葡萄糖传感器,最低检测限为 300nM。

[0023] 上述实施例用来解释说明本发明,而不是对本发明进行限制,在本发明的精神和权利要求的保护范围内,对本发明作出的任何修改和改变,都落入本发明的保护范围。

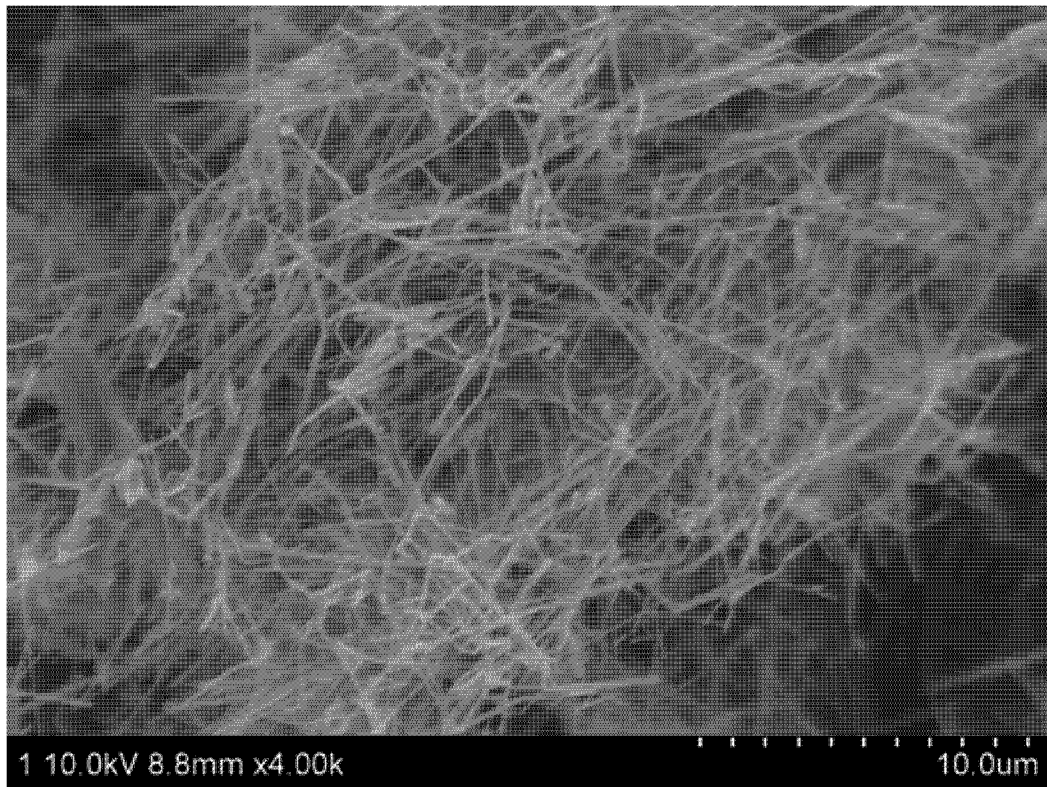


图 1

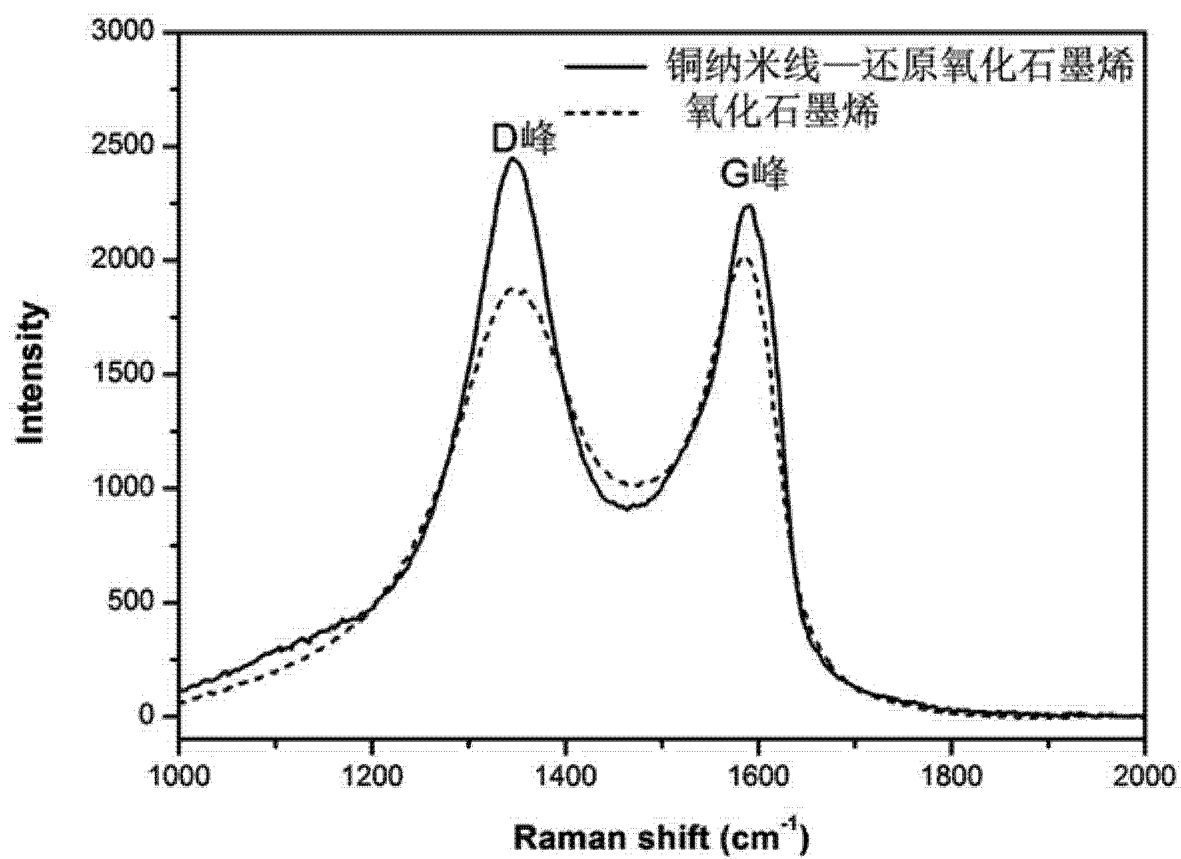


图 2

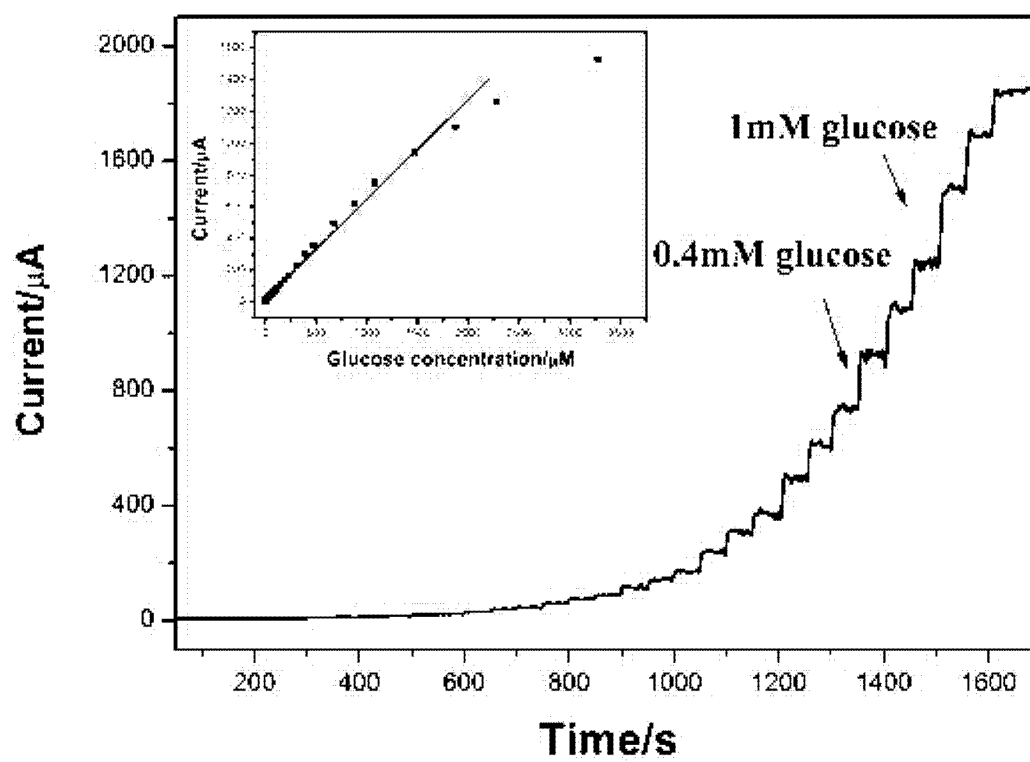


图 3