

镍-类金刚石复合电极的制备及在无酶葡萄糖传感器中的应用

王 桓^{1,2}, 邱兆国¹, 林松盛², 许 伟², 韦春贝², 郭朝乾², 苏一凡²

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510640)

(2. 广东省科学院 新材料研究所, 广东 广州 510651)

摘 要: 采用高功率脉冲磁控溅射技术在纯 Ti 基体上制备了不同 Ni 含量的镍-类金刚石 (Ni-DLC) 复合电极, 用于构建无酶葡萄糖传感器。利用 X 射线衍射仪、原子力显微镜、拉曼光谱仪及电化学工作站等对 Ni-DLC 复合电极的表面形貌、微观结构以及电化学性能进行表征。结果表明: (1) 随着 Ni 含量的增多, Ni-DLC 薄膜表面粒子突起逐渐增加, 且团聚的粒子直径也在不断变大, 显著增多了薄膜表面的活性位点。Ni-DLC 薄膜中 sp^2 键的含量增多, 薄膜的有序度增加且导电性得到改善, 薄膜中没有形成明显的 Ni-C 键, Ni 主要以单质形式存在。(2) 将 Ni-DLC 复合电极封装成葡萄糖传感器置于葡萄糖溶液中进行测试, 结果发现: Ni-DLC 复合电极对于葡萄糖有着很好的催化效果, 电极反应主要受扩散控制, 氧化峰电流密度与葡萄糖浓度有着很好的线性关系, Ni-DLC 复合电极对于葡萄糖的检测灵敏度为 $796 \mu A (mmol/L)^{-1} cm^{-2}$, 检测下限 $LOD=0.5 \mu mol/L$, 响应时间 5 s, 对于尿酸及抗坏血酸有很好的抗干扰性能, 该电极在构建无酶葡萄糖传感器方面有着广阔的应用前景。

关键词: 高功率脉冲磁控溅射; Ni-DLC 复合电极; 无酶葡萄糖传感器

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)01-0253-08

糖尿病是由于胰腺障碍导致体内胰岛素含量降低而造成血糖浓度升高的分泌系统疾病, 糖尿病患者往往会患有多种并发症, 例如: 动脉血管疾病、心血管疾病、肾病、冠心病等^[1-2]。近几十年来, 糖尿病已成为一种常见的慢性疾病, 全球有将近 17.1 亿人正在遭受着糖尿病的伤害, 并且患病人数还在逐年递增。截至目前为止, 仍未发现彻底治疗糖尿病的方法, 糖尿病患者只能通过实时监控自身血糖浓度的方法进行控制^[3-4]。因此, 寻求一种快速、准确地检测血液中葡萄糖浓度的方法对于预防糖尿病并发症有着重要意义。

电化学葡萄糖传感器由于具有灵敏度高、选择性好、响应速度快等优点, 广泛应用于血液中葡萄糖浓度的检测。传统的葡萄糖传感器是基于葡萄糖分子与固定化葡萄糖氧化酶 (GOx) 在电极上的电化学反应, 葡萄糖被氧化为葡萄糖内酯^[5-6]: $glucose + O_2 \rightarrow GO_2 \rightarrow H_2O + gluconolactone$, 但是 GOx 存在易失活、固定困难、受温度及 pH 值影响较大等缺点, 从而无法进行原位监测血糖浓度以及植入体设备的制作。因此, 无

酶葡萄糖传感器即在电极表面直接氧化葡萄糖的非酶传感已经成为一种新的方法, 由于具有响应速度快、测量准度高等优势成为了目前研究的热点。目前针对于无酶葡萄糖传感器电极材料已有大量的研究, 主要涉及贵金属电极材料 Pt、Ag、Pb 等^[7-8]。与金属材料相比, 碳材料由于具有稳定性好、易获取、良好的生物相容性等优点被认为是极具前途的电极材料, 类金刚石 (DLC) 薄膜具有宽电势窗口以及低背景电流的优点, 且可在低温下沉积, 制备简单, 在构筑无酶葡萄糖传感器方面具有很大潜力^[9]。

DLC 薄膜电极作为一种很有前途的传感器电极材料受到了广泛关注, Zeng 等^[10]利用直流磁控溅射技术进行 N 元素掺杂, 有效地提升了 DLC 薄膜的导电性。Tanaka 等^[11]通过在 DLC 薄膜表面进行 Cu 和 Ag 金属粒子修饰, 大幅提升了电极的电化学活性和灵敏度。包黎凤等^[12]通过纳米镍和氧化锌修饰铜电极, 显著提高了电极对于葡萄糖检测的响应速率以及灵敏度。目前针对提升 DLC 薄膜电极催化活性的研究主要为对电极材

收稿日期: 2022-02-01

基金项目: 广东特支计划项目 (2019BT02C629); 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2019A1515110710); 广州市科技计划项目 (202007020008)

作者简介: 王 桓, 男, 1997 年生, 硕士生, 华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640, E-mail: 15972993606@163.com

料进行金属粒子表面修饰 (Cu、Ag、Au 等), 而对于金属与 DLC 薄膜的复合电极催化活性的研究很少。

本研究中通过高功率脉冲磁控溅射技术制备了不同 Ni 含量的镍-类金刚石 (Ni-DLC) 复合薄膜, 用于构筑无酶葡萄糖传感器。探究不同 Ni 含量对于 DLC 薄膜结构及性能的影响, 重点探究葡萄糖在 Ni-DLC 复合电极上的氧化还原行为, 对其在无酶葡萄糖传感器上的应用进行展望。

1 实验

1.1 薄膜的制备

通过高功率脉冲磁控溅射技术在 200 °C 下制备了不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜, 基体为纯 Ti (10 mm×10 mm×2 mm), 在丙酮、乙醇、去离子水中各超声清洗 15 min, 放入干燥箱中待用。靶材为 90 mm×300 mm×5 mm 纯 C 靶, 表面镶入 $\Phi 5$ mm×5 mm 纯 Ni 柱组成 C、Ni 镶嵌靶, 如图 1 所示。通过调整 Ni 柱的数量 (0、6、12、18、24) 控制金属含量的变化, 制备了 5 种不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜即 (Ni0、Ni6、Ni12、Ni18、Ni24) -DLC, 沉积的本底真空度为 2.0×10^{-3} Pa。基体在 -800 V 偏压下清洗 30 min 去除表面残存的杂质以及疏松氧化层, 为了增强结合力, 首先单独开启 Cr 靶在偏压 -800、-600、-400 V 下各沉积 2 min, 然后同时开启 C 靶、Cr 靶, 在偏压为 -200、-150 V 下各沉积 2 min 制备梯度过渡层 Cr+Cr₃C₂。基体偏压为 -150 V, 高功率脉冲磁控溅射电压为 700 V, 功率为 25 kW, 总气压为 0.3~0.4 Pa 下沉积 120 min 得到不同 Ni 含量的 Ni-DLC 薄膜。具体工艺参数如表 1 所示。

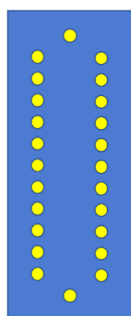


图 1 C、Ni 镶嵌靶示意图

Fig.1 Schematic diagram of carbon and nickel inlaid target

表 1 Ni-DLC 复合薄膜沉积工艺

Table 1 Deposition process of Ni-DLC composite film

Ion source/A	Sputtering bias/V	Duty ratio/ μ s	Frequency/Hz	Gas flow/ mL min^{-1}	Target bias/V	Time/min
1.5	700	100	100	80	150	120

1.2 薄膜结构及性能表征

XRD (XRD, PhilipsX, PertPro, Cu K α) 采用掠入式扫描分析 DLC 薄膜的物相结构, 入射角为 2°; AFM (XE-7) 用来观察 DLC 薄膜的表面形貌; 拉曼光谱仪 (LabRAM HR800) 对 DLC 薄膜中碳原子的杂化进行了测量, 该仪器配备了波长为 532 nm、功率为 0.5 mW 的氦氖激光器; XPS (XPS, ESCALAB 250Xi, Al K α) 用来分析薄膜的化学键组成与成分。检测前通过 Ar⁺刻蚀 30 s 以去除表面吸附杂物的影响。C 1s 核心谱以 284.6 eV 为标准; 使用 Autolab PGSTAT302N 型电化学工作站的三电极系统, 饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极, Pt 片作为对电极 (10 mm×10 mm×0.1 mm), 待测试样为工作电极。在室温 (25 °C) 下对样品进行电化学测试, 电极的工作面积为 1 cm², 循环伏安 (CV) 测试扫描电位为 0.2~0.5 V, 在 0.5 mol/L NaOH 和不同浓度 (1、2、3、4、5 mmol/L) 葡萄糖混合溶液进行测试。所有试剂均为分析级, 用去离子水制备。

1.3 薄无酶葡萄糖传感器的构建

首先在纯 Ti 片上沉积过渡层, 后续沉积 Ni-DLC 薄膜, 形成“三明治”多层结构, 后续通过导电银浆以及 K-704 胶封装成无酶葡萄糖传感器器件, 如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 薄膜的形貌、结构与成分分析

图 3 为不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜 AFM 表面形貌, 从图 3 a 中可以看出纯 DLC 薄膜表面非常光滑, 表面无任何大颗粒状突起。从图 3 b 至图 3 e 可以得知, 金属 Ni 的加入显著改变了 DLC 薄膜的表面形

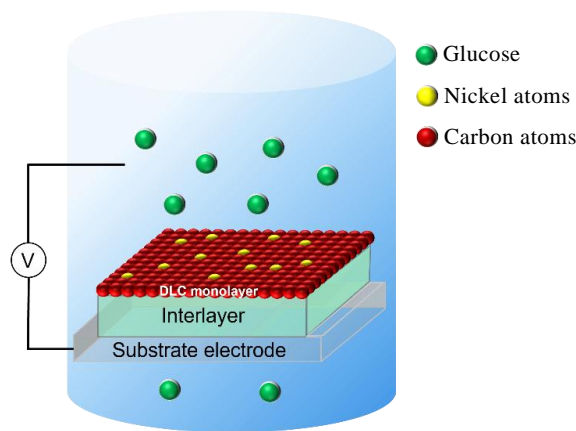


图 2 无酶葡萄糖传感器示意图

Fig.2 Schematic diagram of non-enzymatic glucose sensor

貌。随着 Ni 含量的增多，DLC 薄膜表面粒子突起逐渐增加，且团聚的粒子直径也在不断变大，该突起是 Ni 在 DLC 薄膜表面团聚形成的纳米团簇，上述颗粒状结构的形成是由于溅射产生的 Ni 原子动能较大，更容易在沉积层表面移动，促进更大团簇的形成^[13]。这些纳米团簇可以改善 DLC 薄膜的导电特性以及催化活性，之前有报道研究称金属复合到碳基体中在表面

呈团簇状出现^[14]，薄膜的比表面积增加，导电的金属碳链在整个薄膜中形成，这将改善薄膜的导电特性^[15]，且团聚的形成的纳米团簇可以成为反应的活性位点，增加薄膜的催化活性^[16]。图 4 为 Ni18-DLC 复合薄膜 Ni 元素面分布 (mapping) 以及 SEM 截面像，从图中可以看出 Ni 元素在薄膜表面均匀弥散分布，薄膜的厚度约为 483 nm。

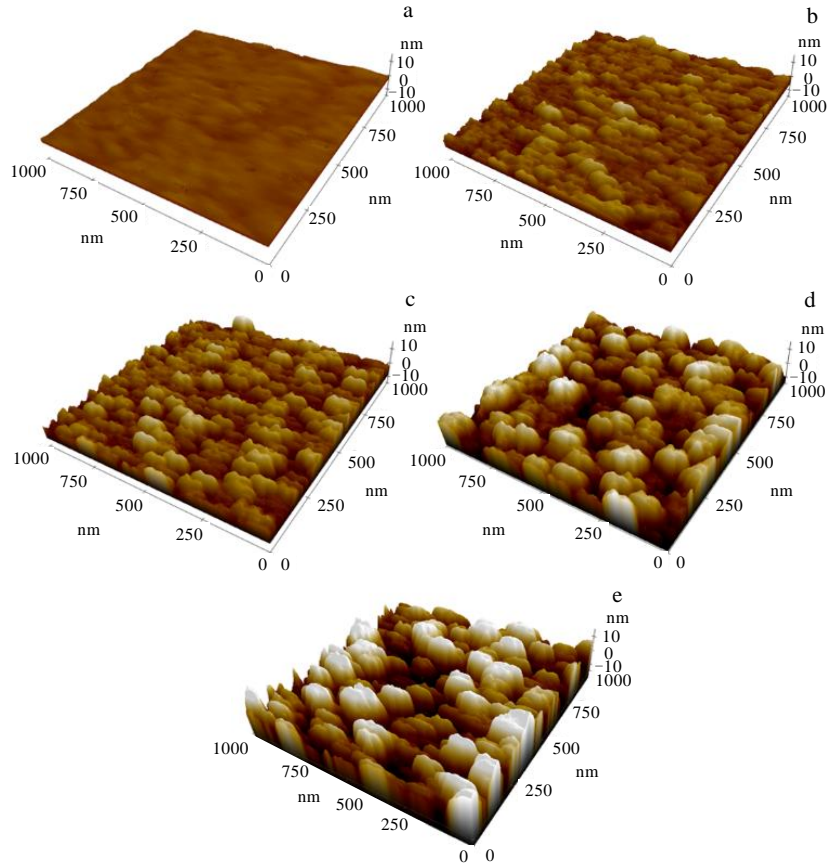


图 3 不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜的 AFM 表面形貌

Fig.3 AFM surface topographies of Ni-DLC composite films with different Ni contents: (a) pure DLC, (b) Ni6-DLC, (c) Ni12-DLC, (d) Ni18-DLC, and (e) Ni24-DLC

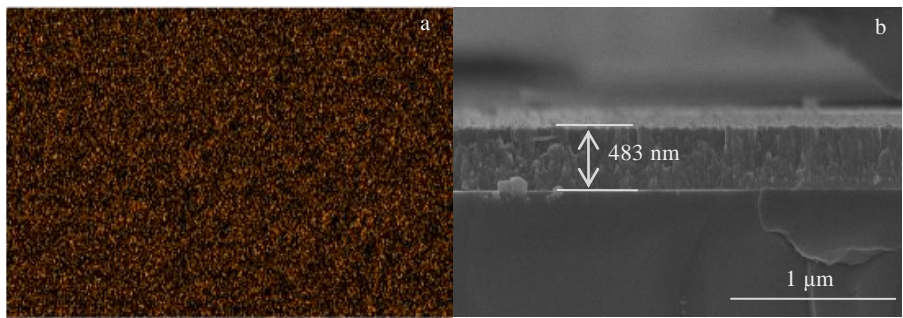


图 4 Ni18-DLC 复合薄膜的 Ni 元素面分布和 SEM 截面像

Fig.4 Mapping of Ni element (a) and SEM section image (b) of Ni18-DLC film

图 5 为不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜的 XRD 图谱, 4 种不同 Ni 含量的 DLC 薄膜峰位几乎一致, 除了物相 Ni 以外几乎没有其他物相的衍射峰, 表明 DLC 薄膜中主要为 Ni 相, 成功制备了 Ni-DLC 复合薄膜。根据 XRD 半峰宽计算得知, 镍晶粒的尺寸在 10 nm 左右。在 Ni 相 (111) 峰位旁出现 2 个小的尖峰, 经过与标准 PDF 卡片 (35-0804) 比对得知, 该峰位为物相 Cr₃C₂。出现该物相的原因是由于在制备过渡层时, 在 -200、-150 V 时同时开 C 靶、Cr 靶 2 min 制备梯度过渡层 Cr+Cr₃C₂, 该峰位的出现证明成功制备了梯度过渡层。

拉曼光谱是表征晶体、纳米晶以及非晶碳结构的有效、非破坏性手段之一, 可以用来分析 DLC 薄膜中 sp² 键与 sp³ 键的相对含量以及得到 sp² 团簇尺寸的相关信息^[17]。通常认为 D 峰与 G 峰的积分强度之比 I_d/I_g 越大则薄膜中的 sp² 键的含量越多^[18]。图 6a 为不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜的拉曼光谱, 从图中可以看出在 1000~1800 cm⁻¹ 的范围内存在 2 个峰^[19], 分别是 1 个宽的漫散峰和 1 个弱肩峰。通过 Gaussian 函数进行分峰拟合为 2 个峰, 1 个是石墨晶粒边界无序碳键散射产生的 D 峰在 1370 cm⁻¹ 附近, 1 个是石墨晶粒中 sp² 碳键散射引起的 G 峰在 1560 cm⁻¹ 左右。一般来说, G 峰峰位向高角度偏移、G 峰半高宽降低、I_d/I_g 的比值增加, 意味着 sp² 键含量的增加^[20]。

图 6b 为随着 Ni 含量的变化 G 峰位置以及 I_d/I_g 的变化图, 从图中可以看出, 随着 Ni 含量的增加, G 峰峰位从 1572 cm⁻¹ 向上移动至 1582 cm⁻¹, I_d/I_g 的比值也从 2.1 升至 3.2, 说明 DLC 薄膜中 sp³ 键含量降低, sp² 键含量增多, 薄膜的碳结构有序度增加。

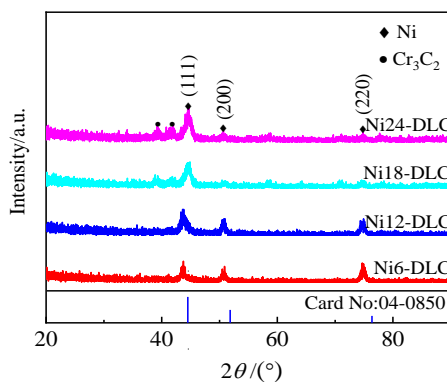


图 5 不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of Ni-DLC composite films with different Ni contents

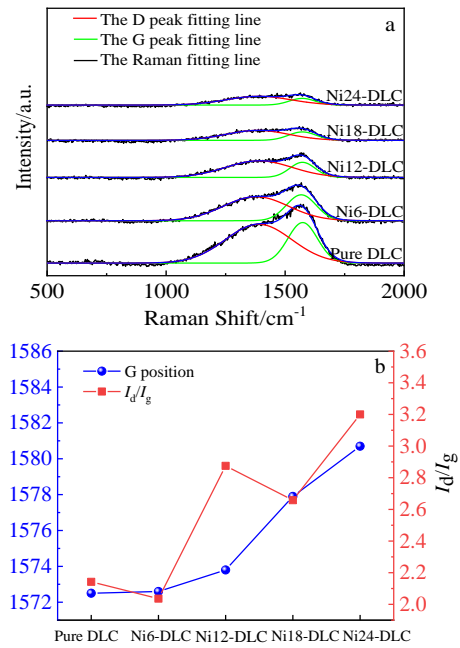


图 6 不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜的拉曼光谱高斯拟合图和随着 Ni 含量的变化 G 峰位置以及 I_d/I_g 的变化

Fig.6 Raman spectra Gaussian fitting diagram of Ni-DLC composite films with different Ni contents (a); G position and I_d/I_g change with the increase of Ni content (b)

通过 XPS 深入分析 DLC 薄膜的化学键合以及成分, 在进行测量之前采用 Ar⁺轰击 30 s, 以消除薄膜表面的杂质。图 7 为不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜的 XPS 光谱, 从图中可知 DLC 薄膜的成分主要由 C、O、Ni 组成, 纯 DLC 薄膜主要是 C1s 的峰位, 随着 Ni 含量的增多, Ni 2p 的峰强度不断增加, 同时也说明了 Ni 已成功的复合到 DLC 薄膜中, 从插图中可以得知在 853 和 870.1 eV 的峰位处对应着 Ni 2p_{3/2} 键和 Ni 2p_{1/2} 键。0 价态的金属镍峰位处于 852.6 eV, 而文中 Ni 2p_{3/2} 的峰位处于 853 eV, 峰位向高角度偏移但低于 853.8 eV 的 NiO 峰位, 所以薄膜中除了 0 价态金属镍外还存在少部分的 NiO^[21]。图 8 为对 DLC 薄膜的 C 1s 核心谱进行分峰拟合, 分析了碳原子在 284.5、285.5 以及 287.4 eV 的特征峰位, 284.5 eV 的特征峰位对应着 C=C 键即 sp²C-C 键, 285.5 eV 的特征峰位对应着 C-C 键即 sp³C-C 键, 287.4 eV 的峰位为 C-O 键, 可能是样品暴露在空气中导致的碳氧键结合, 没有发现形成明显的 Ni-C 键, 表明 Ni 没有形成化合物而是以 Ni 纳米团簇的形式存在。如表 2 所示, DLC 薄膜中 Ni 含量可以通过曲线拟合得知, 从 10.4at% 增至 20.2at%。

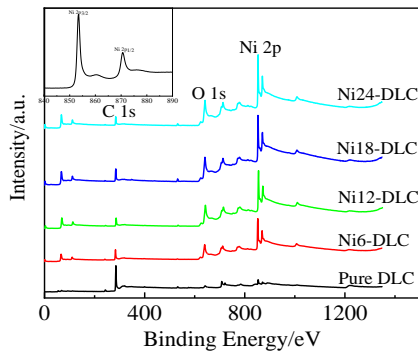


图 7 不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜的 XPS 光谱

Fig.7 XPS spectra of Ni-DLC composite films with different Ni contents (the illustration is a Ni 2p core spectrum)

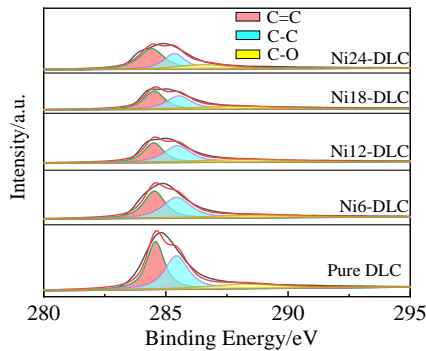


图 8 不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合薄膜的 XPS C 1s 光谱

Fig.8 XPS C 1s spectra of Ni-DLC composite films with different Ni contents

表 2 不同 Ni 柱数量对应的 DLC 薄膜中的 Ni 含量

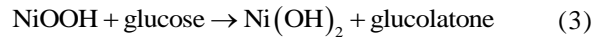
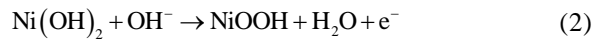
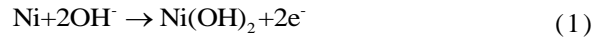
Table 2 Nickel content in DLC film corresponding to the number of nickel columns

Number of nickel columns embedded in the target/PCS	Ni content/at%
6	10.4
12	13.5
18	15.3
24	20.2

2.2 Ni-DLC 复合电极在葡萄糖溶液中的电化学行为

图 9 为 5 种不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合电极在 1 mmol/L 葡萄糖及 0.5 mol/L 的 NaOH 混合溶液中的 100 mV/s 扫速下的循环伏安曲线，从图中可以看出纯 DLC 薄膜电极在葡萄糖溶液中没有出现明显的氧化还原峰，说明了纯 DLC 薄膜电极对葡萄糖的氧化能力弱。相较于纯 DLC 薄膜电极，Ni 含量较低的 Ni-DLC

复合电极，即 Ni6-DLC 复合电极展现出微弱的氧化还原峰，但峰值电流密度很低。随着 Ni 含量的进一步增加，Ni-DLC 复合电极展现出强烈的氧化还原峰及高的峰值电流，表明 Ni-DLC 复合电极能够很好地实现对于葡萄糖的催化氧化。原理在于^[22]：



氧化还原峰位差 (ΔE_p) 代表氧化还原反应发生的难易程度， ΔE_p 差值越小表示着电极对该氧化还原反应的催化活性越高^[23]。Ni24-DLC 复合电极由于 Ni 含量过高，Ni 金属粒子在 DLC 电极表面严重团聚，电极反应的有效面积降低即反应活性位点减少，使催化活性降低，由图 3e 表面形貌也可以看出。Ni18-DLC 复合电极有着最小的氧化还原峰位差 (ΔE_p)，原因在于金属 Ni 分布在电极表面可以充当反应活性位点提升电极的催化活性^[24]，图 3d 展现了 Ni18-DLC 复合电极表面 Ni 的分布相较于其他薄膜电极更加均匀，有着更大的表面积即更多的反应位点，表明该 Ni 含量下的 Ni-DLC 复合电极催化活性最好。下面将对 Ni18-DLC 薄膜电极的电化学性能作进一步研究。

图 10a 为 Ni18-DLC 复合电极在 1 mmol/L 葡萄糖及 0.5 mol/L 的 NaOH 混合溶液中不同扫描速率下 (10~200 mV/s) 的循环伏安曲线，随着扫描速率的增加，氧化还原峰的峰值电流绝对值在不断提升，图 10b 为 Ni18-DLC 复合电极氧化峰以及还原峰的峰值电流密度与扫描速率的平方根的拟合曲线，可以看出氧化峰以及还原峰的峰值电流密度与扫描速率的平方根呈

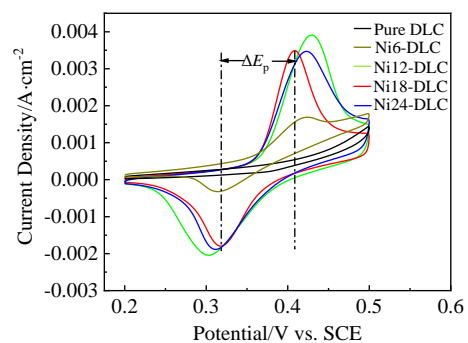


图 9 不同 Ni 含量的 Ni-DLC 复合电极在 1 mmol/L 葡萄糖及 0.5 mol/L 的 NaOH 混合溶液中的 100 mV/s 扫速下的循环伏安曲线

Fig.9 Cyclic voltammetry curves of Ni-DLC composite electrodes with different Ni contents at 100 mV/s scanning rate in 1 mmol/L glucose and 0.5 mol/L NaOH mixed solution

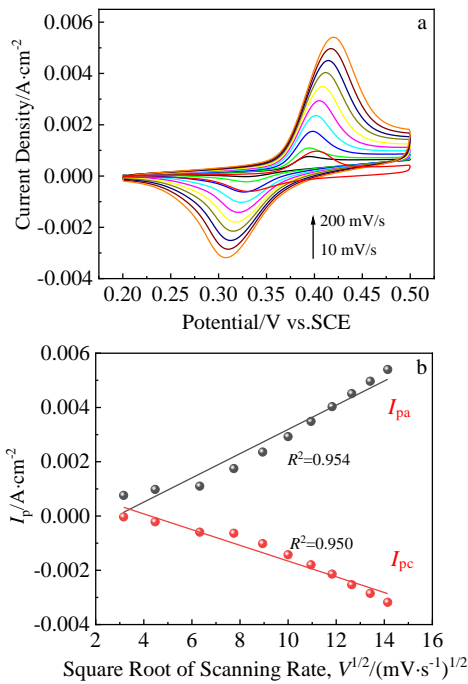


图 10 Ni18-DLC 复合电极在 1 mmol/L 葡萄糖及 0.5 mol/L 的 NaOH 混合溶液中不同扫描速率下 (10~200 mV/s) 的循环伏安曲线和氧化峰以及还原峰的峰值电流密度与扫描速率的平方根的拟合曲线

Fig.10 Cyclic voltammety curves of Ni18-DLC composite electrode at different scanning rates (10~200 mV/s) in 1 mmol/L glucose and 0.5 mol/L NaOH mixed solution (a); fitting curves of the peak current density of oxidation peak and reduction peak and the square root of scanning rate (b)

现很好的线性关系, 式 (4)、式 (5) 分别为氧化峰电流密度 (I_{pa})、还原峰电流密度 (I_{pc}) 与扫速 (V) 平方根的线性方程。由此可以看出 Ni18-DLC 复合电极的电极反应主要受扩散控制^[25]。

$$I_{pa} \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) = -1.27 + 0.446V^{\frac{1}{2}} [(mV/s)^{1/2}] \quad (4)$$

$$I_{pc} \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) = 1.24 - 0.289V^{\frac{1}{2}} [(mV/s)^{1/2}] \quad (5)$$

为了检验 Ni-DLC 复合电极对于葡萄糖浓度 (c) 变化的测试灵敏度, 图 11a 为 Ni18-DLC 复合电极在不同浓度 (1~5 mmol/L) 的葡萄糖溶液中的循环伏安曲线, 从图中可以看出随着葡萄糖溶液浓度的增加, 氧化峰电流密度也随之增加, 由此可以得知 Ni-DLC 复合电极对于葡萄糖浓度的变化响应灵敏, 图 11b 为氧化峰电流密度与葡萄糖溶液浓度的拟合曲线, 由图中可知, 在葡萄糖浓度为 1~5 mmol/L 内, 响应电流与葡萄糖的浓度呈线性关系, 如式 (6) 所示, 灵敏度为 $796 \mu\text{A} (\text{mmol/L})^{-1} \text{cm}^{-2}$ 。

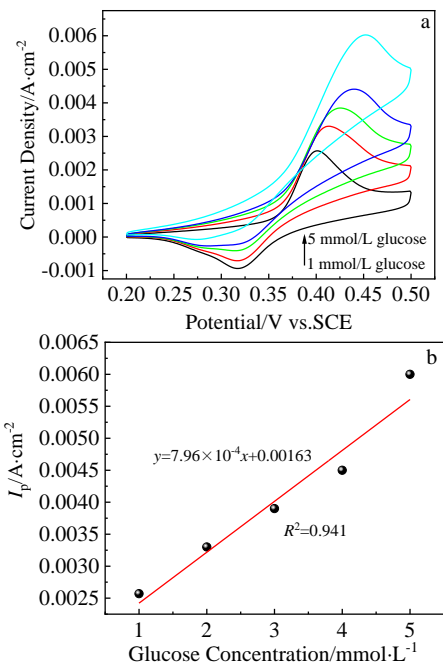


图 11 Ni18-DLC 复合电极在不同浓度葡萄糖及 0.5 mol/L 的 NaOH 混合溶液中以 50 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线和氧化峰电流密度与葡萄糖浓度的拟合曲线

Fig.11 Cyclic voltammety curves of Ni18-DLC composite electrode scanned at 50 mV/s in different concentrations of glucose and 0.5 mol/L NaOH mixed solution (a); fitting curve of oxidation peak current density and glucose concentration (b)

$$I_{pa} \left(\frac{\text{mA}}{\text{cm}^2} \right) = 1.63 + 0.796c (\text{mmol/L}) \quad (6)$$

检测下限根据公式^[26]:

$$\text{LOD} = 3\delta_b/m \quad (7)$$

其中, δ_b 为基线的标准偏差 ($1.33 \times 10^{-7} \text{A cm}^{-2}$), m 为灵敏度, 计算得 $\text{LOD} = 0.5 \mu\text{mol/L} (S/N=3)$ 。表 3 为 Ni-DLC 复合电极与其他非酶传感器电极的性能对比, 可以看出 Ni-DLC 复合电极有着低的检测下限以及高的灵敏度。

图 12 为对 Ni18-DLC 复合电极连续滴加微量浓度葡萄糖溶液的计时电流响应曲线, 插图部分为在很低葡萄糖浓度下的电流响应放大图, 结果表明, 在连续滴入低葡萄糖浓度 (10~100 $\mu\text{mol/L}$) 的溶液后, 电流密度迅速上升, 响应时间为 5 s。图 13 为 Ni18-DLC 复合电极对连续滴加 150 $\mu\text{mol/L}$ 葡萄糖 (Glu), 12 $\mu\text{mol/L}$ 尿酸 (U.A), 12 $\mu\text{mol/L}$ 抗坏血酸 (A.A) 的电流响应图, 血液中尿酸以及抗坏血酸的浓度不及葡萄糖的三十分之一。在该测试中滴加的尿酸以及抗坏血酸浓度为葡萄糖的十分之一, 但是结果表明, 尿酸

以及抗坏血酸的响应电流密度远低于葡萄糖响应电流密度, 说明了 Ni-DLC 复合电极对于尿酸以及抗坏血酸的响应不灵敏, 可以排除干扰物质的影响, 准确地检测血液中的葡萄糖浓度。综上所述, Ni-DLC 复合电极制备简单、催化性能优异, 所以该电极在构建无酶葡萄糖传感器方面有着广阔的应用前景。

表 3 Ni-DLC 复合电极相较于其他非酶葡萄糖传感器的性能对比

Table 3 Performance comparison of Ni-DLC composite electrode with other non-enzymatic glucose sensors

Working electrode	Limit of detection/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Linear range/ mmol L^{-1}	Sensitivity/ $\mu\text{A (mmol/L)}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$	Ref.
Cu-NiO	0.5	0.5-5	171.80	[26]
Ni/BDD	0.05	0.002-1.05	120	[27]
NiO/Pt	0.2	0.002-5.66	668.2	[28]
Ni-DLC	0.5	1-5	796	This work

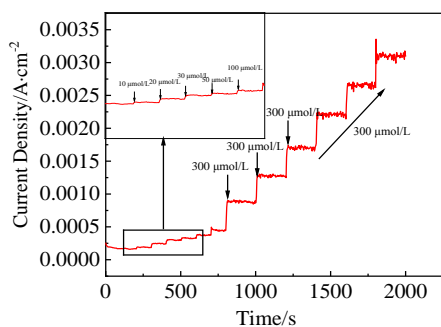


图 12 Ni18-DLC 复合电极对于不同浓度葡萄糖的计时电流响应

Fig.12 Timing current response of Ni18-DLC composite electrode to different concentrations of glucose

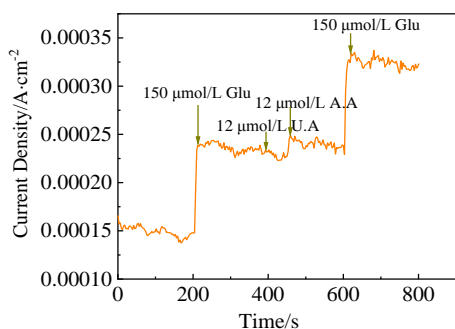


图 13 Ni18-DLC 复合电极对连续滴加 150 $\mu\text{mol/L}$ 葡萄糖 (Glu), 12 $\mu\text{mol/L}$ 尿酸 (U.A), 12 $\mu\text{mol/L}$ 抗坏血酸(A.A) 的计时电流响应

Fig.13 Current response of Ni18-DLC composite electrode to 150 $\mu\text{mol/L}$ glucose (Glu), 12 $\mu\text{mol/L}$ uric acid (U.A), and 12 $\mu\text{mol/L}$ ascorbic acid (A.A)

3 结论

1) 随着 Ni 含量的增多, DLC 薄膜表面粒子突起逐渐增加, 且团聚的粒子直径也在不断变大, 显著增多了薄膜表面的活性位点。同时 DLC 薄膜中 sp^2 键的含量增多, 薄膜的有序度增加且导电性得到改善, 薄膜中没有形成明显的 Ni-C 键, Ni 主要以单质形式存在。

2) 低 Ni 含量的 Ni-DLC 复合电极展现出弱的氧化还原峰, 随着 Ni 含量的提升, Ni-DLC 复合电极的催化性能显著提升。但 Ni 含量过高会导致 Ni 金属粒子在电极表面严重团聚, 使催化活性降低。Ni18-DLC 复合电极具有最小的氧化还原电位差 (ΔE_p)。

3) Ni-DLC 复合电极制成的无酶传感器对于葡萄糖有很好的催化效果, 电极表面的反应主要受扩散过程控制, 在检测浓度为 1~5 mmol/L 时氧化峰电流密度与葡萄糖浓度有着很好的线性关系, 检测灵敏度为 796 $\mu\text{A (mmol/L)}^{-1} \text{cm}^{-2}$, 检测下限 LOD = 0.5 $\mu\text{mol/L}$, 响应时间 5 s, 对于尿酸及抗坏血酸有很好的抗干扰性能。Ni-DLC 复合电极制备简单、催化性能优异, 所以该电极在构建无酶葡萄糖传感器方面有着广阔的应用前景。

参考文献 References

- [1] Zaidi S A, Shin J H. *Talanta*[J], 2016, 149: 30
- [2] Kim D M, Cho S J, Cho C H *et al. Biosensors & Bioelectronics*[J], 2016, 79: 165
- [3] Hoa L T, Chung J S, Hur S H. *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2016, 223: 76
- [4] Nascimento R A S, Özel R E, Mak W H *et al. Nano Letters*[J], 2011, 16: 1194
- [5] Ma M, Miao Z Y, Zhang D *et al. Biosensors & Bioelectronics*[J], 2015, 64: 477
- [6] Li Z Y, Gao F, Gu Z Y. *Sensors & Actuators B: Chemical*[J], 2017, 243: 1092
- [7] Weremfo A, Fong S T C, Khan A *et al. Electrochimica Acta*[J], 2017, 231: 20
- [8] Wang J X, Wang M R, Guan J *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2017, 71: 844
- [9] Coskun Ö D, Zerrin T. *Diamond and Related Materials*[J], 2015, 56: 29
- [10] Zeng A, Liu E, Zhang S *et al. Materials Science Forum*[J], 2003, 437-438: 467
- [11] Tanaka Y, Furuta M, Kuriyama K *et al. Electrochimica Acta*[J], 2011, 56(3): 1172
- [12] Bao Lifeng(包黎凤), Wu Jian(吴健), Dong Mingjian(董明建) *et al. Journal of Materials Science and Engineering(材料*

- 科学与工程学报[J], 2020, 38(2): 194
- [13] Liu C W, Chen W E, Sun Y T A *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 436: 967
- [14] Khan M I, Adil F, Farooq W A *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6(12): 1
- [15] Majeed S, Siraj K, Naseem S *et al.* *Materials Research Express*[J], 2017, 4(7): 1
- [16] Chen H, Liang X, Liu Y P *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(44): 2 002 453
- [17] Ferrari A C. *Diamond and Related Materials*[J], 2002, 11(3-6): 1053
- [18] Ferrari A C, Rodil S E, Robertson J. *Physical Review B*[J], 2003, 67(15): 1 553 061
- [19] Tamor M A, Vassell W C. *Journal of Applied Physics*[J], 1994, 76(6): 3823
- [20] Kulikovskiy V, Vorlíček V, Boháč P *et al.* *Diamond and Related Materials*[J], 2004, 13(4-8): 1350
- [21] Cheng X D, Pan Z Y, Lei C J *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 7: 965
- [22] Iwu K A, Lombardo A, Sanz R *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2016, 224: 764
- [23] Liu N, Zhu H K, Wei Q P *et al.* *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(14): 1091
- [24] Jin C Y, Zeng A P, Cho S J *et al.* *Journal-Korean Physical Society*[J], 2012, 60(6): 912
- [25] Strano V, Mirabella S. *RSC Advances*[J], 2016, 6(112): 111 374
- [26] Zhang X J, Gu A X, Wang G F *et al.* *Analyst*[J], 2011, 136(24): 5175
- [27] Dai W, Li M J, Gao S M *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2016, 187: 413
- [28] Li M, Bo X J, Mu Z C *et al.* *Sensors and Actuators B: Chemical*[J], 2014, 192: 261

Preparation of Ni-Diamond-Like Composite Electrode and Its Application in Non-enzymatic Glucose Sensor

Wang Huan^{1,2}, Qiu Zhaoguo¹, Lin Songsheng², Xu Wei², Wei Chunbei², Guo Chaoqian², Su Yifan²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Nickel diamond-like (Ni-DLC) composite electrodes with different Ni contents were prepared on pure Ti substrate by high power pulsed magnetron sputtering technology, which was used to construct non-enzymatic glucose sensor. The surface morphology, microstructure and electrochemical performance of Ni-DLC composite electrode were characterized by X-ray diffractometer, atomic force microscope, Raman spectrometer and electrochemical workstation. The results show that: (1) with the increase of Ni content, the particle protrusion on the surface of Ni-DLC film increases gradually, and the diameter of agglomeration particles also increases, which significantly increases the active sites on the surface of Ni-DLC film. The content of sp² bond in Ni-DLC film increases, the order degree of the film increases, and the conductivity of the film is improved. No obvious Ni-C bond is formed in the film, and Ni mainly exists in elemental form. (2) Glucose sensor made of Ni-DLC composite electrode was placed in glucose solution for testing. And the results show that Ni-DLC composite electrode has a good catalytic effect on glucose, electrode reaction is mainly controlled by diffusion, and oxidation peak current density and glucose concentration has a good linear relationship. Ni-DLC composite electrode for glucose detection sensitivity is 796 $\mu\text{A} (\text{mmol/L})^{-1} \text{cm}^{-2}$, the lower limit of detection LOD=0.5 $\mu\text{mol/L}$, and the response time is 5 s. And the electrode has good anti-interference performance for uric acid and ascorbic acid. The electrode has a broad application prospect in the construction of non-enzymatic glucose sensor.

Key words: high power pulsed magnetron sputtering; Ni-DLC composite electrode; non-enzymatic glucose sensor

Corresponding author: Qiu Zhaoguo, Ph. D., Associate Professor, South China University of Technology, Guangzhou 510640, P. R. China, E-mail: zgqiu@scut.edu.cn