

泡沫镍负载 Cu/CuO 微纳结构的制备及其 对抗坏血酸的检测研究^①

杨彩凤, 秦丽溶, 赵建伟, 贾小亚

西南大学 物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要: 利用水热法制备了高电活性的泡沫镍负载 Cu/CuO 微纳结构, 形貌与成分分析表明, 该电极材料从内到外共包含泡沫镍基体、Cu 微米颗粒层和 CuO 纳米结构层三层结构. 电化学测试发现该复合材料在碱性介质中对抗坏血酸具有很好的电催化氧化特性, 其灵敏度达到 $6.14 \text{ mA}/(\text{mmol/L} \cdot \text{cm}^2)$, 探测范围为 $1 \sim 2.5 \text{ mmol/L}$.

关键词: 泡沫镍; 纳米结构; 水热法; 传感器

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2015)05-0112-06

抗坏血酸(ascorbic acid, 简称为 AA) 又名维生素 C, 广泛存在于各种水果和蔬菜中, 是一种人和动物都必需的化合物. 它是活细胞氧化还原反应的催化剂, 参与身体内多种代谢, 可以提高人和动物的免疫力和反应力^[1]. 如果人体内缺乏抗坏血酸, 会导致坏血病和机体抗病能力降低, 因此对 AA 的快速定量分析在医药、食品领域中均具有重要意义. 近年来, 各种各样的分析方法已经被用来检测抗坏血酸, 如滴定分析法色谱法、荧光测定法、分光光度分析法和电化学分析法等^[2-3]. 在这些测定方法中, 电化学分析法因其高催化性能和低廉的价格, 已经被大家普遍认为是一种潜在的最有效的分析方法之一^[4].

泡沫镍具有优异的导电性、独特的网状结构以及高的比表面积, 作为电极材料或催化剂的载体已广泛应用于超级电容器和锂离子电池中^[5-6]. 在电化学反应中, 泡沫镍既可以降低电解液的扩散阻力, 还可以促进载流子的收集和传输, 因此也非常适合用于电化学传感器中. 最近, LU W 等人^[7]首先报道了泡沫镍本身在无酶葡萄糖传感器应用上的优异性能; GUO C Y 等人^[8]通过电沉积的方法在泡沫镍上生长 NiO 纳米结构, 进一步提高了对葡萄糖的检测性能; 另外, LU X 等人^[9]则通过在泡沫镍上沉积 Pt 纳米颗粒而获得了高性能过氧化氢传感器.

但目前还没有基于水热法制备泡沫镍负载 Cu/CuO 微纳结构的报道, 也没有基于泡沫镍电极的抗坏血酸传感器的相关报道, 因而本研究利用水热法在泡沫镍上生长了 Cu/CuO 微纳结构, 并将其应用于对抗坏血酸的检测. 实验结果表明, 基于泡沫镍负载 Cu/CuO 微纳结构的抗坏血酸传感器具有结构简单, 灵敏度极高, 探测范围较宽等多方面的优点.

1 实验方法

首先将购买的泡沫镍网裁剪成 $3.0 \text{ cm} \times 3.0 \text{ cm}$ 的方片, 然后放入无水乙醇中浸泡, 以去除表面油污. 再用去离子水清洗后放入 0.1 mol/L 的稀盐酸中浸泡 10 min , 以去除表面氧化物. 之后用去离子水超声清

^① 收稿日期: 2014-05-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51101129 和 11204246); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(XDJK2014B022).

作者简介: 杨彩凤(1985-), 女, 山西朔州人, 硕士研究生, 主要从事纳米材料和纳米器件方面的研究.

通信作者: 秦丽溶, 副教授.

洗并低温烘干备用. 接下来称取 1 mmol 的 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 1 mmol 的 NaF 溶解在 25 mL 的去离子水中并搅拌至均匀. 然后将该混合液转移到 50 mL 的聚四氟乙烯内衬中, 并将清洗后的镍网垂直放入反应液中, 再将内衬装入高压反应釜内密封好后放入 180 °C 的鼓风干燥箱中反应 4 h. 反应结束后, 取出反应釜, 自然冷却至室温后再取出反应后的镍网, 用去离子水冲洗、浸泡后于 60 °C 条件下烘干 6 h.

对于所制备的样品, 采用 X 射线衍射仪(XRD, Pgeneral XD-3)分析了其结构; 采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL JSM-7100F)分析了其形貌和尺寸. 电化学实验在电化学工作站(CHI 660E)上进行. 电化学测量瓶含有 15 mL 0.3 mol/L 的 NaOH 支持电解液, 采用传统的三电极系统, 以 0.5 cm×1.0 cm 大小的负载 Cu 纳米结构的泡沫镍作为工作电极, 铂丝电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极. 循环伏安实验(CV)在静止的条件下进行; 计时电流实验在搅拌的条件下进行, 所有测量均在室温下进行.

2 材料表征

图 1(a)是泡沫镍基底的扫描电子显微镜(SEM)照片, 可以看出, 泡沫镍集流体为多孔网状结构, 孔径分布比较均匀, 可形成对流的通道. 图 1(b)所示为泡沫镍的局部放大照片, 可以观察到泡沫镍纤维丝是由许多微晶粒组成, 晶粒之间有着明显的晶界, 呈现出多晶金属的典型形貌, 同时可以看出这些纤维丝表面比较光滑, 无杂质和附着物. 经过水热法生长 Cu/CuO 微纳结构后的 SEM 照片见图 2(a), 可以发现, 此时所有泡沫镍纤维丝的表面都变得较为粗糙, 放大后的照片(图 2(b)、图 2(c))显示原本光滑的表面上覆盖了一层连续的凹凸不平的微米颗粒, 这些颗粒的纹路跟核桃表面的形状相像, 其尺寸分布于数百纳米至几个微米之间. 图 2(d)是对这些微米颗粒进行局部放大后的照片, 值得注意的是在这些颗粒表面还布满了一些絮状纳米结构, 仔细分辨后可以发现这些絮状物质是一层具有许多褶皱的二维纳米膜, 它们均匀、密集地覆盖在微米颗粒上, 其厚度极薄, 约为几个纳米.

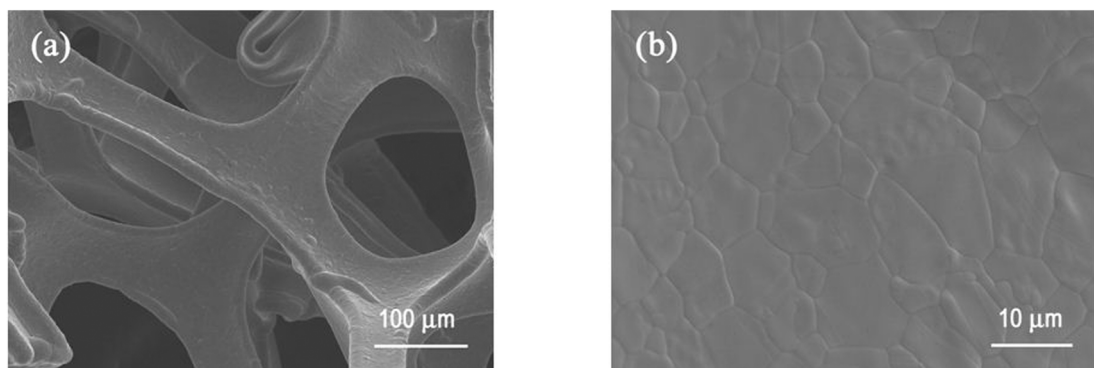
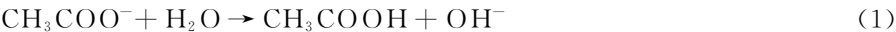


图 1 不同倍数下泡沫镍基底的 SEM 图片

利用 X-射线衍射仪(XRD)对产物的物相进行了分析, 图 3(a)给出了产物的 XRD 图. 从图 3(a)中可以看到, 所得到的强衍射峰可以分为两组, 分别与标准卡片 JCPDS Card no. 65-0380 和标准卡片 JCPDS Card no. 03-1015 上的数值相一致, 对应于面心立方结构的金属 Ni 的衍射和面心立方结构的金属 Cu 的衍射. 其中金属 Ni 的衍射峰来自于基底 Ni 网, 除了 Ni 的特征峰, 其余的强衍射峰都是 Cu 的特征峰. 对 XRD 测试所得曲线进行仔细分析后, 我们还发现在 38.8°附近存在一个很弱的峰, 对应于单斜对称结构 CuO 的衍射峰(JCPDS Card no. 80-1268), 说明产物中存在微量的 CuO 结构. 另外, 借助 SEM 上装设的能谱仪, 我们还对样品的元素组成进行了分析, 结果见图 3(b), 可以看出样品主要是 Cu, 此外可以观察到微弱的元素 Ni 和 O 的信号, 前者应该来自泡沫镍网, 而微量的 O 应该来自水热合成后的产物. 结合 XRD 分析, 我们推测认为, 泡沫镍表面的微米级颗粒物应该是 Cu, 而这些颗粒物表面的絮状物质应是 CuO, 由于这些超薄絮状物质的总质量小, 因此只能出现微弱的信号.

Cu/CuO 微纳结构的生长过程为: 首先在反应初始阶段, 镍网上的 Ni 能够置换溶液中的铜离子, 其反应方程式为: $\text{Ni} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Cu}$. 进而在泡沫镍上形成一层连续的 Cu 颗粒层, 镍网被 Cu 微米颗粒完全覆盖后, 将停止进一步的置换反应. 然后在水热处理过程中, 溶液中的 CH_3COO^- 和 F^- 发生水解并产生

OH^- 、 Cu^{2+} 与 OH^- 在溶液中反应生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 固体沉淀, 在该反应温度下 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 快速分解成 CuO , CuO 在 Cu 颗粒层表面成核并生长, 最后形成一层絮状的 CuO 纳米结构, 该过程的反应方程式为:



最后得到的产物就是 SEM 图片中观察到的泡沫镍负载的 Cu/CuO 微纳结构. 考虑到泡沫镍本身具有三维开放网络结构, 这使得所合成的 Cu/CuO 微纳结构具有很大的比表面积, 将能够提高电化学活性.

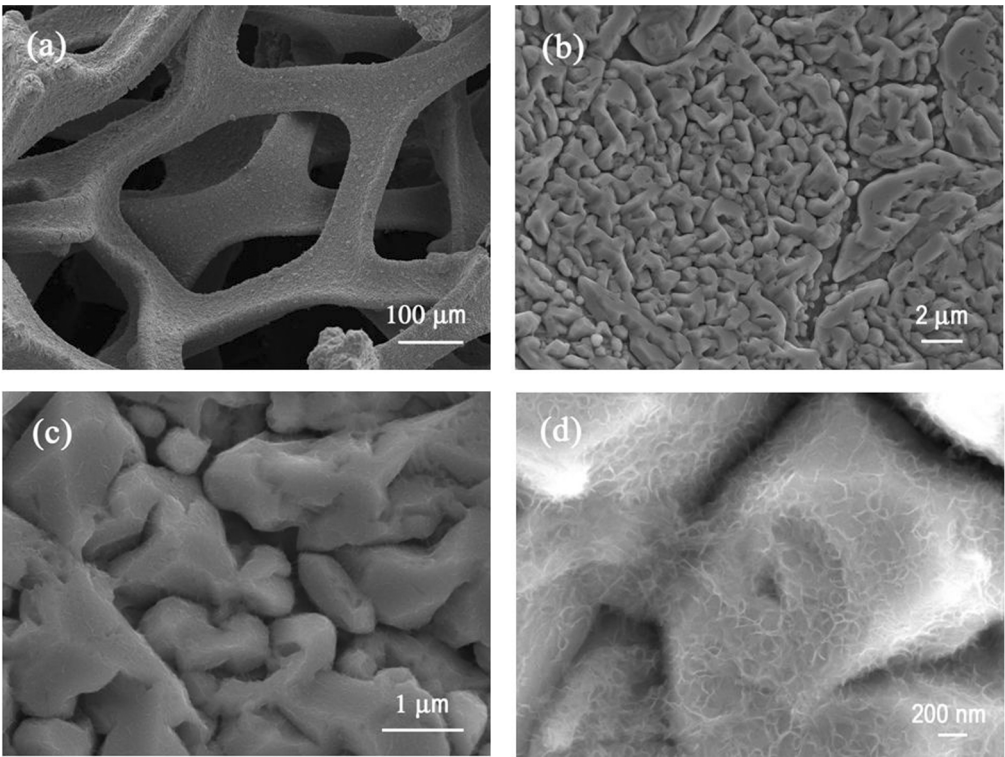
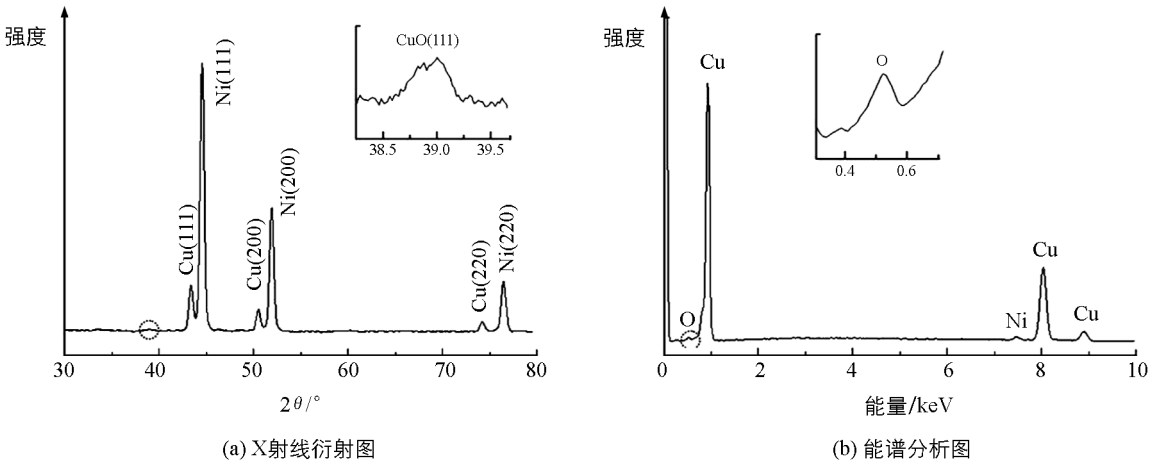


图 2 不同倍数下泡沫镍负载 Cu/CuO 微纳结构的 SEM 照片



插图为大图中圆圈部分的放大图.

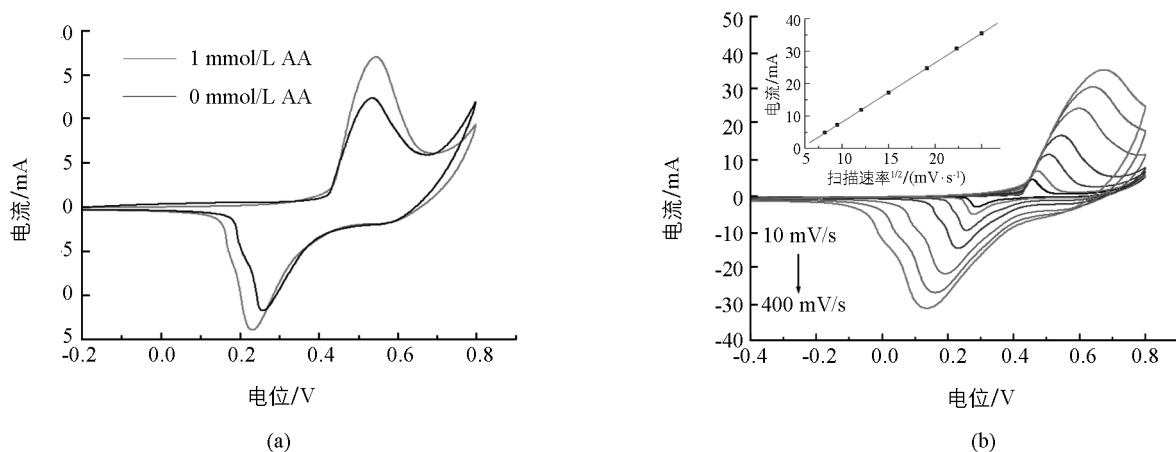
图 3 泡沫镍负载 Cu/CuO 微纳结构的表征

3 传感器性能

首先用循环伏安法对 Cu/CuO 微纳结构的电化学性能进行了检测, 图 4(a)为该电极材料在 0.3 mol/L 的 NaOH 溶液中加入 AA 前后循环伏安图的变化. 在未加 AA 时的循环伏安曲线中可以看到一对可逆的氧化还原峰, 根据以往文献^[10-11]报道, 这对应于 Cu(II)/Cu(III)在电极上的电化学反应过程, 这说明在电极材料中, 主要是最外层絮状 CuO 纳米结构参与了电极上的反应, 这是很容易理解的, 因为 Cu 颗粒几乎完全被外层的 CuO 所覆盖, 从而没有与溶液直接接触, Cu 颗粒仅起到了生长衬底和增加表面积的作用. 当加入 1 mmol/L 的 AA 后, 氧化峰和还原峰的电流值均明显增加, 这一变化充分说明 Cu/CuO 微纳结构电极对 AA 具有显著的电催化活性. 对于催化的反应机理, 我们推测认为, 支持电解液中含有充足的氢氧根离子(OH⁻), 这促进了 Cu(III)核的形成, 正是 Cu(III)核在 AA 的催化中起到了电子传递媒介的关键作用^[12-13], 具体的反应方程式为:



图 4(b)是在含有 1 mmol/L AA 的 NaOH 电解液中所制备的 Cu/CuO 微纳结构电极在不同扫速下的循环伏安图. 可以看到当扫速从 10 mV/s 增加到 400 mV/s 时, 氧化峰的电流信号明显增加. 图 4(b)的插图给出了氧化峰电流与相应扫描速率的平方根之间的变化关系, 可以看出两者在 10 mV/s 到 400 mV/s 这一范围内呈现很好的线性关系, 其线性相关系数 R 为 0.999 97, 这说明该电极表面进行的是一个扩散控制的过程^[4, 8].



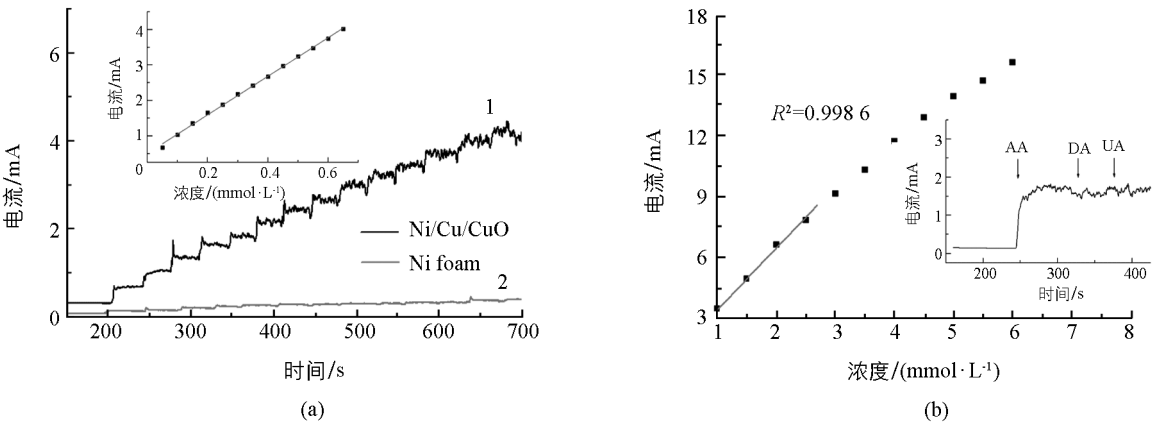
(a) 为泡沫镍负载 Cu/CuO 微纳结构在 NaOH 溶液中加入和未加 AA 时的循环伏安曲线; (b) 为加入 AA 后不同扫速下的循环伏安图, 插图是对阳极峰电流和扫描速率平方根的拟合直线图.

图 4 Cu/CuO 微纳结构的电化学性能

安培计时电流法检测是在 15 mL 0.3 mol/L NaOH 支持电解液中以 0.6 V 的工作电压进行的. 图 5(a) (曲线 1)是往支持电解液中连续加入 0.05 mmol/L AA 时传感器的计时电流响应曲线. 由图 5 可见, 当加入抗坏血酸后, 电流响应信号快速增大, 且达到 95% 饱和状态电流所需要时间小于 5 s, 表明该复合电极对 AA 的氧化有很好的催化能力. 而单纯的泡沫镍电极则对 AA 只有很微弱的响应(图 5(a)曲线 2), 这说明复合电极的催化特性主要来自于 Cu/CuO 微纳结构, 其中起主要催化作用的是覆盖在表面的 CuO 絮状结构. 这种显著地电流变化应归因于电极表面的 Cu/CuO 材料本身对 AA 的良好催化特性以及这种特殊结构较大的比表面积. 测试发现, 即使加入微量的 AA 也能引起响应电流信号的明显增大, 以信噪比(S/N)为 3 时计算可知, 酶电极的检测下限约为 0.5 μmol/L. 图 5(a)的插图及图 5(b)是 AA 浓度和催化响应电流之间的线性关系图, 可以说明, 以 Ni 网为基底的 Cu/CuO 微纳结构无酶 AA 传感器的线性范围是 1.0~2.5 mmol/L. 线性相关系数为 0.998 6, 线性方程是 $I(\text{mA}) = 0.366 + 3.07c (\text{mmol/L})$, 灵敏度为 6.14 mA/(mmol/L · cm²), 与最近报道的采用计时电流法检测 AA 的电化学传感器相比(表 1), 本传感器具有更高的灵敏度、较宽的检测范围以及低的检测极限. 同时, 与传统的基于金电极或玻碳电极

的 AA 传感器相比, 本传感器结构更加简单, 成本更低, 而且还能直接合成, 很容易大量制备, 更可以随意剪裁以满足不同需求, 因此为快速高灵敏的 AA 检测提供新的途径。

通过计时电流法对常见干扰物如尿酸(Uric acid)和多巴胺(Dopamin)进行了干扰测定, 测试结果见图 5(b)中的插图。从图 5(a)的插图可以看出, Cu/CuO 微纳结构电极在加入高于生理浓度配比的尿酸和多巴胺所产生的干扰电流可以忽略不计, 因此所制备的电极对 AA 的检测具有良好的选择性。传感器在不使用的时候直接放置在干燥的空气中即可, 对储存条件没有特殊要求, 使用较为方便, 同时由于没有生物酶的参与, Cu/CuO 微纳结构电极也具有很好的长期稳定性。



(a)为泡沫镍及其负载 Cu/CuO 微纳结构在 NaOH 溶液加入 AA 的计时电流对比, (a)的插图和(b)均为 Cu/CuO 微纳结构对 AA 的响应电流对浓度的关系曲线, (b)的插图为抗干扰测试的计时电流曲线。

图 5 传感器的计时电流响应

表 1 比较基于不同材料电极的 AA 传感器性能

电极修饰材料	灵敏度/ $(\mu\text{A} \cdot (\mu\text{mol/L} \cdot \text{cm}))^{-1}$	线性范围/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	检测限/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	数据来源
聚苯胺/石墨箔电极	201.12	1.7~2 000	1.7	参考文献[14]
OPPy-PdNPs/金电极	570	1~520	1	参考文献[15]
Carbon-PdNi/玻碳电极	760.6	10~1 800	1	参考文献[16]
CuO 纳米线/合金电极	1 660	0.1~3 100	0.095	参考文献[17]
CuO/Cu/泡沫镍电极	6 140	1~2 500	0.5	本研究

4 结 论

利用水热法在泡沫镍基体上生长了 Cu/CuO 微纳结构, 在结构表征的基础上研究了其作为电极材料在 AA 探测上的应用, 结果发现该电极材料对 AA 有着非常高的响应电流和很好的灵敏度, 在实际样品检测中也具有很好的性能。由于这种电极材料具有制备方法简单、成本低、性能优异、无需特殊维护等优点, 因此可以为电化学快速检测 AA 提供新的选择。

参考文献:

[1] VILLANUEVA M J, TENORIO M D, SAGARDOY M, et al. Physical, Chemical, Histological and Microbiological Changes in Fresh Green Asparagus Stored in Modified Atmosphere Packaging [J]. Food Chem, 2005, 91(4): 609—619.

[2] 陈昱瑾, 黄玉明. 壳聚糖功能化银纳米催化 H₂O₂ 氧化鲁米诺化学发光法测定抗坏血酸 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2013, 35(5): 98—101.

[3] LIU Z H, WANG Q L, MAO L Y, et al. Highly Sensitive Spectrofluorimetric Determination of Ascorbic Acid Based on Its Enhancement Effect on a Mimetic Enzyme-Catalyzed Reaction [J]. Anal Chim Acta, 2000, 413(1—2): 167—173.

[4] 木 繁, 赵建伟, 秦丽溶, 等. 基于四针状 ZnO 纳米结构的高灵敏过氧化氢生物传感器 [J]. 西南大学学报: 自然科学版, 2012, 34(9): 38—42.

- [5] YANG Guang-wu, XU Cai-ling, LI Hu-lin. Electrodeposited Nickel Hydroxide on Nickel Foam with Ultrahigh Capacitance [J]. Chem Commun, 2008, 48: 6537—6539.
- [6] WANG You-ling, ZHAO Yong-qing, XU Cai-ling. May 3D Nickel Foam Electrode be the Promising Choice for Supercapacitors [J]. Journal of Solid State Electrochem, 2012, 16(3): 829—834.
- [7] LU Wen-bo, QIN Xiao-yun, ASIRI A M, et al. Ni Foam: a Novel Three-Dimensional Porous Sensing Platform for Sensitive and Selective Nonenzymatic Glucose Detection [J]. Analyst, 2013, 138(2): 417—420.
- [8] GUO Chun-yan, WANG Yin-mei, ZHAO Yong-qing, et al. Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Three Dimensional Nickel Oxide for Enhanced Sensitivity [J]. Anal Methods, 2013, 5(7): 1644—1647.
- [9] LU Xing-ping, XIAO Xian-ping, LI Zhuang, et al. A Novel Nonenzymatic Hydrogen Peroxide Sensor Based on Three-Dimensional Porous Ni Foam Modified with a Pt Electrocatalyst [J]. Anal Methods, 2014, 6(1): 235—241.
- [10] MARIOLI J M, KUWANA T. Electrochemical Characterization of Carbohydrate at Copper Electrodes [J]. Electrochim Acta, 1992, 37(7): 1187—1197.
- [11] PAIXAO T R L C, CORBO D, BERTOTTI M. Amperometric Determination of Ethanol in Beverages at Copper Electrodes in Alkaline Medium [J]. Anal Chim Acta, 2002, 472(1—2): 123—131.
- [12] KANG X H, MAI Z B, ZOU X Y, et al. A Sensitive Nonenzymatic Glucose Sensor in Alkaline Media with a Copper Nanocluster/Multiwall Carbon Nano Tube-Modified Glassy Carbon Electrode [J]. Anal Biochem, 2007, 363(1): 143—150.
- [13] ZHANG L, NI Y H, LI H. Addition of Porous Cuprous Oxide to a Nafion Film Strongly Improves the Performance of a Nonenzymatic Glucose sensor [J]. Microchim Acta, 2010, 171(1—2): 103—108.
- [14] 桑晓光, 曾繁武, 刘晓霞. 聚苯胺纳米纤维修饰石墨箔电极的制备及电化学性能 [J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(6): 1312—1318.
- [15] SHI Wen-tao, LIU Chun-xiu, SONG Yi-lin, et al. An Ascorbic Acid Amperometric Sensor Using Over-Oxidized Polypyrrole and Palladium Nanoparticles Composites [J]. Biosens Bioelectron, 2012, 38(1): 100—106.
- [16] ZHANG X, CAO Y, YU S, et al. An Electrochemical Biosensor for Ascorbic Acid Based on Carbon-Supported PdNi Nanoparticles [J]. Biosens Bioelectron, 2013, 44: 183—190.
- [17] WANG C, LIU J, HUANG X, et al. Cupric Oxide Nanowires Assembled by Nanoparticles in Situ with Enhancing Electrocatalytic Oxidation of Ascorbic Acid [J]. Appl Surf Sci, 2014, 292: 291—296.

Synthesis of Ni Foam-Modified Cu/CuO Micro/Nanostructures and Their Application in AA Detection

YANG Cai-feng, QIN Li-rong, ZHAO Jian-wei, JIA Xiao-ya

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: Cu/CuO micro/nanostructures were fabricated on the surface of porous Ni foam by the hydro-thermal method. The products were characterized by XRD, SEM and EDS. The results revealed that the materials produced were composed of three parts: the Ni foam, the Cu microparticles and CuO nanostructures. Electrochemical analysis showed that this composite material displayed excellent electrochemical sensitivity and rapid response in detecting AA (ascorbic acid) in an alkaline medium. The sensitivity of the biosensor was found to be 6.14 mA/(mmol/L · cm²). The linear range for the detection was 1.0 μmol/L to 2.5 mmol/L.

Key words: Ni foam; nanostructure; hydro-thermal method; sensor

