

综述与专论

基于过渡金属氧化物纳米材料的 无酶葡萄糖传感器研究进展

李永健¹ 代海坡¹ 李纪伟¹ 冯娜娜¹ 翟 辉² 李 伟^{1*}

(1.太原理工大学材料科学与工程学院,太原 030024;

2.沈阳产品质量监督检验院,沈阳 110020)

摘 要 近几十年葡萄糖传感器的发展取得了巨大进展,如今已经进入无酶葡萄糖传感器的发展阶段。介绍了无酶葡萄糖传感器的机理,综述了过渡金属氧化物纳米材料 NiO、CuO、Co₃O₄、ZnO 等在无酶葡萄糖传感器方面的研究进展,并对无酶葡萄糖传感器的发展趋势进行了展望。

关键词 无酶葡萄糖传感器,金属氧化物,纳米材料

Research progress of several transition metal oxides nanomaterials in non-enzymatic glucose sensor

Li Yongjian¹ Dai Haipo¹ Li Jiwei¹ Feng Nana¹ Zhai Hui² Li Wei¹

(1.Department of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024; 2. Shenyang Product Quality Supervision and Inspection Institute, Shenyang 110020)

Abstract In the past decade great progress has been made in the development of glucose sensors, recently it graduated into non-enzymatic glucose sensors. The oxidation mechanism of non-enzymatic glucose sensors was introduced. The research progress of several transition metal oxides (NiO, CuO, Co₃O₄, ZnO, etc.) was reviewed. Finally, the outlook of future development trends of non-enzymatic glucose sensors was given.

Key words non-enzymatic glucose sensor, metal oxide, nanomaterial

在食品分析、环境监测和临床诊断等领域,简单地实现葡萄糖含量的检测有着重要意义,葡萄糖传感器也由此产生^[1]。自 1962 年 Clark 首次报道基于酶的修饰电极以来^[2],酶葡萄糖传感器由于具有稳定性、高灵敏性和选择性而引起广泛关注。酶葡萄糖传感器的工作原理是载体上的葡萄糖氧化酶在催化氧化葡萄糖时生成过氧化氢,根据过氧化氢在电极表面反应产生的电流来检测葡萄糖含量。然而氧化酶的活性易受温度、pH、有毒化学物质和湿度等影响^[3-6],这制约了酶葡萄糖传感器的发展,无酶葡萄糖传感器应运而生。与酶葡萄糖传感器相比,无酶葡萄糖传感器具有高稳定性、制备方法简单且重现性好的优点,有利于商业化应用^[7]。但无酶

传感器的选择性不佳、抗干扰能力差等也是亟待解决的问题。因此,寻找成本低、灵敏度高同时抗干扰能力强的无酶葡萄糖传感材料是研究者致力研究的方向。

酶葡萄糖传感器以葡萄糖氧化酶(GOx)和葡萄糖脱氢酶(GDH)为电催化剂,而无酶葡萄糖传感器主要以修饰材料表面的原子或电极本身作为电催化剂^[8]。目前,无酶葡萄糖传感器中葡萄糖的氧化机理并不完全清楚,而以下 2 种理论则被普遍认同^[9]:

一种是“活化化学吸附模型”理论^[10]。该理论认为:(1)葡萄糖吸附在电极表面,葡萄糖分子半缩醛碳上的氢原子与半缩醛碳同时吸附在电极表面;

基金项目:国家自然科学基金(61501318)

作者简介:李永健(1992-),男,硕士,主要研究方向为纳米材料制备及其在生物传感器上的应用。

联系人:李伟(1980-),男,副教授,主要研究方向为纳米材料制备及其在气体传感器、生物传感器上的应用。

(2)葡萄糖分子半缩醛碳上的 C—H 键断裂,氢原子和半缩醛碳同时与电极表面形成化学键。另一种是“初期吸附水合氧化物中间体”理论^[11]。该理论认为:(1)葡萄糖分子吸附在电极表面;(2)活性金属原子(M)被氧化形成 $M[OH]_{ads}$ ($M[OH]_{ads}$ 是吸附了羟基的氧化态金属), $M[OH]_{ads}$ 将吸附在电极表面的葡萄糖氧化成葡萄糖酸。

基于上述 2 种理论,研究者广泛研究了具有大比表面积、导电性好、结构可调及催化活性高的纳米材料,这对无酶葡萄糖传感器的发展具有重要意义。

1 金属氧化物无酶葡萄糖传感器研究进展

近年来,无酶葡萄糖传感器一直是传感器领域的研究热点,其中研究最广泛的是基于 Pt^[12]、Au^[13] 和 Pb^[14] 等贵金属, Ni、Cu、Co、Zn、Mn 等金属及其氧化物构建的无酶葡萄糖传感器。贵金属纳米材料具有结构稳定、生物相容性好和表面易功能化等优点。但是,贵金属电极表面容易吸附中间产物导致电极中毒,选择性差及过高的制造成本使其发展受到限制^[14]。而金属氧化物具有的制造成本低、稳定性高、灵敏度好和响应快等优点使其成为新的研究热点。

1.1 氧化镍无酶葡萄糖传感器

氧化镍(NiO)本身所固有的毒性低、成本低、含量丰富、电化学催化性能优异等性质使其成为一种前景广阔的电极材料。研究表明,在碱性环境中葡萄糖的氧化主要发生在镍电极的表面,一般以 Ni(II)/Ni(III) 的形式参与反应,镍电极反应机理见参考文献^[15]。

尽管镍基材料电催化性能优异,但仍存在以下缺点^[7]:(1)羟基氧化镍(NiOOH)的催化性能受到 OH⁻ 浓度的限制,镍电极在中性和酸性溶液中基本不具备电催化性能;(2)选择性易受干扰物影响。因此,对于镍基纳米材料而言,控制形貌和尺寸来增加活性表面积对其传感及催化性能具有重要意义。Liu 等^[16]通过水热法合成了纳米片组装而成的中空 NiO 纳米球,并与壳聚糖一同修饰在玻碳电极(GCE)上,制备了 NiO/GCE 电极。该电极在检测葡萄糖时响应时间短并表现出良好的重现性、选择性,线性范围在 50 μM~3.3 mM。

Cui 等^[17]以碳球为模板通过水热法合成了分层花状中空 NiO 微球,并对比了 350℃、450℃、550℃ 和 650℃ 煅烧温度下制备的 NiO 微球电化学性能。结果表明,550℃ 制备的 NiO 微球对葡萄糖响应最

佳。温度过低时,碳球不能被完全烧除且晶体结晶度较低;温度过高时, NiO 微球表面形貌和比表面积均发生改变,进而影响其电化学性能。NiO 微球在 8~364 μM 与 2.96~7.46 mM 的线性检测范围,灵敏度分别达到 288.87 mA/(mM·cm²) 和 37.82 mA/(mM·cm²)。

碳纳米管(CNTs)因独特的物理和化学性质常被用于传感器领域。Zhang 等^[18]通过磁控溅射法将 NiO 修饰在多壁碳纳米管(MWCNTs)上制备了 NiO/MWCNTs 电极。CNTs 的加入提升了葡萄糖氧化过程中电子传导效率,使电极的灵敏度能够达到 1768.8 μA/(mM·cm²),检测范围达到 7 mM,并可检测血清样品中的葡萄糖。Dung 等^[19]以电弧放电法在氧化钢锡(ITO)玻璃上生长 NiO 修饰的单壁碳纳米管(SWCNTs),制备了 NiO/SWCNTs/ITO 电极。SWCNTs 与 NiO 分别作为电子传导通道和催化剂使 NiO/SWCNTs/ITO 电极对葡萄糖的响应远高于 NiO/ITO 和 SWCNTs/ITO 电极。NiO/SWCNTs/ITO 电极的葡萄糖检测灵敏度为 907 μA/(mM·cm²),具有较强的选择性和稳定性,检测极限能够达到 0.3 μM。

NiO 快速的氧化还原动力学速率和能够直接氧化葡萄糖形成葡萄糖酸的能力使其成为一种理想的无酶葡萄糖传感材料,且氧化葡萄糖的过程主要发生在电极表面,因此,提高电极表面的电催化活性电位是提升传感器性能的方法之一。大比表面积、多孔结构的 NiO,如 NiO 纳米片、NiO 纳米线、NiO 微球等,已经被证实对传感器的电化学性能有显著影响。考虑到 NiO 本身导电性差的特点,将 NiO 与具有提高电子传导效率能力的材料,如 CNTs、石墨烯、CeO₂、ZnO 等复合,也是提高传感器性能的有效途径。

1.2 氧化铜无酶葡萄糖传感器

铜电极对有机分子的电化学氧化与镍电极基本相似,一般以 Cu(II)/Cu(III) 的形式参与催化氧化反应^[7]。20 世纪 90 年代,研究者就已经将 CuO 用于传感器。近年来,CuO 更是因在气体传感器、光催化剂和电化学传感器等领域的应用而受到越来越多的关注。

研究证实 CuO 的纳米结构,如纳米片^[20]、纳米立方^[21]、纳米线^[22] 和纳米颗粒^[23],对 CuO 的比表面积和电子传导效率有显著影响。Yuan 等^[24]以一种简便的方法在铜片上包覆了一层 3D CuO 纳米片薄膜并制成了 CuO/Cu 电极。CuO 膜增加了电极与

测试溶液的接触面积,提升了电极的灵敏度和检测极限,使得电极的灵敏度高达 $4201\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$,检测极限为 $0.5\mu\text{M}$,响应时间为 0.7s ,检测范围达 4mM 。

Li 等^[25]使花状的 CuO 微米/纳米结构生长在铜片上,合成了菊花状、睡莲状和蒲公英状形貌的 CuO 膜修饰的铜片电极。与 CuO 无酶葡萄糖传感器相比,这 3 种 CuO 膜修饰的电极灵敏度非常高,分别为 $3252\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$ (菊花状)、 $4078\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$ (睡莲状)和 $5368\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$ (蒲公英状)。电化学阻抗测试证明,蒲公英状 CuO 膜修饰的电极其电子传导效率更高,但是堆密度过大会影响葡萄糖和氧化产物的扩散,这使得睡莲状 CuO 膜修饰的电极的检测范围最窄。在检测人体血清样品时, CuO 膜修饰的电极所测葡萄糖浓度的相对标准偏差低于 3.5% 。

Xu 等^[26]通过水热法使聚集的 CuO 纳米棒在碳纤维织物(CFF)上生长制备了 CuO/CFF 电极。该电极催化氧化葡萄糖性能优异, CuO 纳米棒聚集形成的花状 CuO 纳米结构为电子的传输提供了通道,而碳纤维的高导电性使电子的传导效率得到提高,协同效应使传感器的性能得到较大的提升,灵敏度能达到 $6476\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$,检测极限低至 $0.27\mu\text{M}$ 。在 CuO/CFF 电极表面,首先 CuO 被氧化成羟基氧化铜(CuOOH)或四羟基合铜酸根 $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^-$,然后葡萄糖被氧化成葡萄糖酸内酯,并进一步水解成葡萄糖酸。

CuO 是一种等电点高、无毒和催化活性优异的 P 型半导体金属氧化物,常被用于高性能无酶葡萄糖传感器,但是 CuO 同样存在导电性差和结构不稳定的缺点,这些缺陷限制了 CuO 无酶葡萄糖传感器的发展。而解决这些问题的方法主要包括:(1)制备 CuO 纳米棒、 CuO 纳米线、 CuO 纳米球等特殊结构的 CuO ;(2)与贵金属、碳材料等电子传导效率高的材料复合。

1.3 四氧化三钴无酶葡萄糖传感器

四氧化三钴(Co_3O_4)具有独特的电子学、磁学和催化性能,在传感器、催化剂以及超级电容器等领域有着广泛的应用前景。优异的电化学性能、价格低廉、环境友好和导电性良好等优点使其成为一种理想的无酶葡萄糖传感材料。

纳米中空材料具有大比表面积、低密度、结构稳定等优点。Zhang 等^[27]以钴基金属有机骨架为模板合成中空 Co_3O_4 十二面体($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HND}$),并修

饰在 GCE 上制成 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HND}/\text{GCE}$ 电极。与 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 相比, $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HND}/\text{GCE}$ 对葡萄糖的电化学响应更加明显。该电极具有出色的催化性能,灵敏度能达到 $708\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$,线性范围为 $2.0\mu\text{M} \sim 6.06\text{mM}$,检出极限为 $0.58\mu\text{M}$ 。而 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-HND}/\text{GCE}$ 电极用于无酶葡萄糖燃料电池时,同样具有优良的性能,产生的稳定电流能够维持在毫安级别。

Gao 等^[28]通过水热法使针状 Co_3O_4 纳米管阵列(Co_3O_4 ANTAs)生长在二氧化锡玻璃(FTO)上,然后用 TiO_2 修饰制备 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ANTAs 电极。与 Co_3O_4 ANTAs 电极相比, $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ANTAs 电极的催化氧化电流提高了 44% 。 TiO_2 沉积在 Co_3O_4 ANTAs 电极上能显著增加比表面积和活性电位,使电化学性能得到提升。 $\text{TiO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ ANTAs 电极的灵敏度能够达到 $2008.82\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$ [Co_3O_4 ANTAs 电极灵敏度为 $1765.90\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$],线性范围达到 3mM ,同时具有优异的选择性、再现性和稳定性。

Yang 等^[29]以水热法一步合成了多孔 Co_3O_4 /石墨烯微球($\text{Co}_3\text{O}_4@\text{G}$),并用于无酶葡萄糖检测。在 0.1mol/L NaOH 溶液中检测葡萄糖,发现 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{G}$ 修饰电极的催化性能明显高于采用同样方法制得的 Co_3O_4 修饰电极。在计时安培法测试中, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{G}$ 修饰电极同样表现出较高灵敏度 [$628\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$],远高于 Co_3O_4 修饰电极灵敏度 [$264\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$]。石墨烯与 Co_3O_4 复合使扩散路径缩短,促进了电子的传输速率进而提高了电极的灵敏性、响应速度、稳定性和重复性。

与 NiO 、 CuO 相同, Co_3O_4 同样存在导电性差的问题,解决方法主要包括:(1)制备特殊结构的 Co_3O_4 提高电催化活性电位;(2)与金属、碳材料、合金等导电性强的材料复合提高电子传导效率。

1.4 氧化锌无酶葡萄糖传感器

ZnO 是一种功能半导体材料,化学稳定性、导电性和机械可塑性高等特点使其能作为高效的电子传导通路。 ZnO 已经在酶生物传感器中得到广泛应用。近年来, ZnO 无酶葡萄糖传感器同样引起了广泛关注。

Dayakar 等^[30]利用一种新颖的生态技术以黑麦草为原料合成了 ZnO 纳米颗粒(ZnO NPs),然后修饰在 GCE 上。 ZnO NPs/GCE 电极在空气中存放 10d 后,对葡萄糖的响应电流仍可达到初始值的 92.7% ,展现了较好的稳定性。 ZnO 作为电子介质

使电极的灵敏度能够达到 $631.30\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$, 线性范围在 $1\sim 8.6\text{mM}$ 且响应时间小于 4s 。

Hsu 等^[31]将 Au/ZnO 核壳结构生长在 ITO 玻璃上,然后用 Au 纳米颗粒(Au NPs)修饰核壳结构制备了 AuNPs/Au/ZnO 核壳纳米结构电极。该电极的大比表面积使其灵敏度高达 $3371.9\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$,并且在 Au NPs 修饰核壳结构的过程中加入蓝光和绿光 LED 照明可以使传感器的灵敏度分别提升 30.8% [$4410.9\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$] 和 23.3% [$4157.8\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$]。蓝光和绿光 LED 照明使电极产生局部表面等离子共振效应,提升了电极的灵敏度,但蓝光照射时,电极在空气中存放 20d 后,对葡萄糖的响应电流只能达到初始值的 70% 。

Liu 等^[32]将催化性能优异的 NiO 与 ZnO 结合,并且通过控制煅烧温度(400°C 、 450°C 和 550°C)分别制备了 3 种多孔 ZnO-NiO 复合材料(S1、S2、S3)。电化学阻抗测试表明,电子传导效率顺序为 $S1>S2>S3$,而催化氧化葡萄糖的能力,同样是 $S1>S2>S3$ 。这说明纳米材料的结构会影响 3 种复合材料的物理和化学性能,通过控制纳米材料的形貌能够在一定程度上控制 3 种复合材料的性能。

虽然 ZnO 具有宽能隙(3.37eV)、优异的化学稳定性、良好的导电性和机械延展性,但是 ZnO 电催化性能较差使其不能高效催化氧化葡萄糖,因此,ZnO 常作为电子传导通路或电催化性能优异的复合材料。

1.5 其他金属氧化物无酶葡萄糖传感器

除上述几种金属氧化物外, Fe_2O_3 、 MnO_2 、 Mn_3O_4 等也常被用作无酶葡萄糖传感器传感材料。

Cao 等^[33]首次将 Fe_2O_3 用于催化氧化葡萄糖,合成了 Fe_2O_3 纳米线。该电极展现了优异的电化学性能,其灵敏度达到 $726.9\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$,响应时间小于 6s ,线性范围达到 8mM 。

Wang 等^[34]以电化学方法合成了 3D Ni/MnO₂ 复合物修饰的 ITO 电极,花状结构的 MnO_2 具有大比表面积,使更多的 Ni NPs 附着在 MnO_2 表面。用该电极构建的传感器灵敏度能够达到 $1.04\text{mA}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$,线性范围为 $0.25\sim 3500\mu\text{M}$,检测极限为 $0.1\mu\text{M}$ 。

Si 等^[35]在 3D 泡沫石墨烯(3DGF)上生长 Mn_3O_4 ,并以此材料构建了葡萄糖和 H_2O_2 传感器。 Mn_3O_4 的电化学催化能力与 3DGF 的大比表面积所产生的协同效应使该传感器具有高灵敏度和较宽的检测范围。该传感器对葡萄糖和 H_2O_2

的灵敏度分别为 $360\mu\text{A}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$ 和 $1.03\text{mA}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$,线性检测范围分别为 $0.1\sim 8\text{mM}$ 和 $2\mu\text{M}\sim 6.5\text{mM}$ 。

2 结语与展望

无酶葡萄糖传感器的迅猛发展与纳米技术的发展息息相关。金属氧化物低成本、多样性、易于制备及表面功能化等特点使无酶葡萄糖传感器的研究取得了一定进展,但仍然存在以下不足:(1)探索机理对于传感器的发展至关重要,而无酶葡萄糖传感器的研究主要集中在传感器性能的提升,对于机理的研究并不清楚;(2)与金属电催化剂相比,金属氧化物较低的导电性和催化活性仍是限制其发展的重要因素;(3)传感器的检测主要是通过模拟人体环境而进行的体外检测,能否实现体内检测还有待探索,这些都会限制无酶葡萄糖传感器的商业化应用。为进一步提升传感器的性能,研究者对金属氧化物与金属、碳材料等的协同作用进行了研究,协同效应有效地促进了传感器性能的提升。随着纳米技术的持续发展,结构特殊、性能优良的新型纳米材料将为金属氧化物无酶葡萄糖传感器的发展提供新的契机。

参考文献

- [1] 田雅坤,孟二超,刘萌,等.基于贵金属纳米材料的无酶葡萄糖传感器研究进展[J].化工新型材料,2017,45(2):34-36.
- [2] Clark L C, Lyons C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery[J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1962, 102(1): 29-45.
- [3] Luo L, Li F, Zhu L, et al. Nonenzymatic glucose sensor based on nickel (II) oxide/ordered mesoporous carbon modified glassy carbon electrode[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2013, 102: 307-311.
- [4] Guo C Y, Wang Y M, Zhao Y Q, et al. Non-enzymatic glucose sensor based on three dimensional nickel oxide for enhanced sensitivity[J]. Analytical Methods, 2013, 5(7): 1644-1647.
- [5] Toghiani K E, Xiao L, Phillips M A, et al. The non-enzymatic determination of glucose using an electrolytically fabricated nickel microparticle modified boron-doped diamond electrode or nickel foil electrode[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 147(2): 642-652.
- [6] Tee S Y, Ye E, Pan P H, et al. Fabrication of bimetallic Cu/Au nanotubes and their sensitive, selective, reproducible and reusable electrochemical sensing of glucose[J]. Nanoscale, 2015, 7(25): 11190-11198.
- [7] Toghiani K E, Compton R G. Electrochemical non-enzymatic

- glucose sensors: a perspective and an evaluation[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2010, 5(9): 1246.
- [8] Zhu H, Li L, Zhou W, et al. Advances in non-enzymatic glucose sensors based on metal oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2016, 4(46): 7333-7349.
- [9] 方莉, 贺进禄. 无酶葡萄糖传感器[J]. *化学进展*, 2015, 27(5): 585-593.
- [10] Pletcher D. Electrocatalysis: present and future[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1984, 14(4): 403.
- [11] Burke L D. Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis[J]. *Electrochimica Acta*, 1994, 39(11/12): 1841-1848.
- [12] Song Y, Zhu C Z, Li H, et al. A nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on mesoporous Au/Pt nanodendrites[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(100): 82617-82622.
- [13] Casella I G, Contursi M, Toniolo R. A non-enzymatic carbohydrate sensor based on multiwalled carbon nanotubes modified with adsorbed active gold particles[J]. *Electroanalysis*, 2014, 26(5): 988-995.
- [14] Ye J S, Chen C W, Lee C L. Pd nanocube as non-enzymatic glucose sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 208: 569-574.
- [15] Tian K, Prestgard M, Tiwari A. A review of recent advances in nonenzymatic glucose sensors[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2014, 41: 100-118.
- [16] Liu S, Yu B, Zhang T. A novel non-enzymatic glucose sensor based on NiO hollow spheres[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 102: 104-107.
- [17] Cui Z Z, Yin H Y, Nie Q L, et al. Hierarchical flower-like NiO hollow microspheres for non-enzymatic glucose sensors[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, 757: 51-57.
- [18] Zhang W D, Chen J, Jiang L C. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on NiO-modified multi-walled carbon nanotubes[J]. *Microchimica Acta*, 2010, 168(3/4): 259-265.
- [19] Dung N Q, Patil D, Jung H, et al. NiO-decorated single-walled carbon nanotubes for high-performance nonenzymatic glucose sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 183: 381-387.
- [20] Tian L L, Liu B T. Fabrication of CuO nanosheets modified Cu electrode and its excellent electrocatalytic performance towards glucose[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 947-953.
- [21] Luo L Q, Zhu L M, Wang Z X. Nonenzymatic amperometric determination of glucose by CuO nanocubes-graphene nanocomposite modified electrode[J]. *Bioelectrochemistry*, 2012, 88: 156-163.
- [22] Huang J F, Zhu Y H, Yang X L, et al. Flexible 3D porous CuO nanowire arrays for enzymeless glucose sensing: in situ engineered versus ex situ piled[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(2): 559-569.
- [23] Tian Y, Liu Y, Wang W. CuO nanoparticles on sulfur-doped graphene for nonenzymatic glucose sensing[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 156: 244-251.
- [24] Yuan R M, Li H J, Yin X M, et al. 3D CuO nanosheet wrapped nanofilm grown on Cu foil for high-performance non-enzymatic glucose biosensor electrode[J]. *Talanta*, 2017, 174: 514-520.
- [25] Li K, Fan G L, Yang L, et al. Novel ultrasensitive non-enzymatic glucose sensors based on controlled flower-like CuO hierarchical films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 199: 175-182.
- [26] Xu W N, Dai S G, Wang X, et al. Nanorod-aggregated flower-like CuO grown on a carbon fiber fabric for a super high sensitive non-enzymatic glucose sensor[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(28): 5777-5785.
- [27] Zhang E H, Xie Y, Ci S Q, et al. Porous Co₃O₄ hollow nanodecahedra for nonenzymatic glucose biosensor and biofuel cell[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 81: 46-53.
- [28] Gao Z F, Zhang L Q, Ma C, et al. TiO₂ decorated Co₃O₄ acicular nanotube arrays and its application as a non-enzymatic glucose sensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 80: 511-518.
- [29] Yang M H, Jeong J M, Lee K G, et al. Hierarchical porous microspheres of the Co₃O₄@graphene with enhanced electrocatalytic performance for electrochemical biosensors[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 89: 612-619.
- [30] Dayakar T, Venkateswara R, Bikshalu K, et al. Novel synthesis and structural analysis of zinc oxide nanoparticles for the nonenzymatic glucose biosensor[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2017, 75: 1472-1479.
- [31] Hsu C L, Fang Y J, Hsueh T J, et al. Nonenzymatic glucose sensor based on Au/ZnO core-shell nanostructures decorated with Au nanoparticles and enhanced with blue and green light[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121(14): 2931-2941.
- [32] Liu Y Y, Pang H, Wei C Z, et al. Mesoporous ZnO-NiO architectures for use in a high-performance nonenzymatic glucose sensor[J]. *Microchimica Acta*, 2014, 181(13/14): 1581-1589.
- [33] Cao X, Wang N. A novel non-enzymatic glucose sensor modified with Fe₂O₃ nanowire arrays[J]. *Analyst*, 2011, 136(20): 4241-4246.
- [34] Wang Y, Bai W S, Nie F, et al. A non-enzymatic glucose sensor based on Ni/MnO₂ nanocomposite modified glassy carbon electrode[J]. *Electroanalysis*, 2015, 27(10): 2399-2405.
- [35] Si P, Dong X C, Chen P, et al. A hierarchically structured composite of Mn₃O₄/3D graphene foam for flexible nonenzymatic biosensors[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2013, 1(1): 110-115.

收稿日期: 2017-09-21

修稿日期: 2018-10-22