

# 钴铜掺杂煤沥青基多孔炭复合材料的制备及其在传感检测中的应用

唐逸珺,任佳璐,丁永玲\*,孙华东,孙鑫,杜杼桁,甘旺

(山东交通学院交通土建工程学院,山东济南250357)

**摘要:**采用煤沥青为碳源、微米级 NaCl 为模板剂、过渡金属盐为活化剂和金属源,经共同溶解、高温碳化、水洗,原位形成负载过渡金属氧化物的沥青基多孔炭复合材料。利用 XRD、SEM、BET、CV、阻抗、电流-时间响应曲线对材料的结构、形貌和电化学性能进行表征。结果表明,由于双金属组分和多孔炭结构的协同作用,沥青基多孔炭负载  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  时具有较多的催化活性位点,利于葡萄糖催化氧化反应的进行,其检测限为  $0.13 \mu\text{mol/L}$ ,线性范围为  $0.05\sim 0.6 \text{ mmol/L}$ ,灵敏度为  $5.76 \text{ mA}/(\text{mM}\cdot\text{cm}^2)$ ,同时具有良好的抗干扰性、选择性和长期稳定性。在人体血清葡萄糖检测中表现出良好的可靠性。

**关键词:**过渡金属氧化物;多孔炭; $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ ;煤沥青;葡萄糖

中图分类号:U414

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)03-0176-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.032

## Preparation of cobalt-copper doped coal asphalt-based porous carbon hybrid and its application in glucose detection

TANG Yi-jun, REN Jia-lu, DING Yong-ling\*, SUN Hua-dong, SUN Xin,

DU Zhu-heng, GAN Wang

(School of Transportation and Civil Engineering, Shandong Jiaotong University, Jinan 250357, China)

**Abstract:** Transition metal oxides-loading coal asphalt-based porous carbon hybrid is in-situ formed through joint dissolution, high-temperature carbonization and water washing processes with coal asphalt as carbon source, water-removable NaCl as template, transition metal salts as activator and metal source. The structure, morphology and electrochemical properties of the hybrid materials are characterized by means of XRD, SEM, CV, impedance and current-time response curves. Results show that due to the synergistic effect of bimetallic components and porous carbon structure, asphalt-based porous carbon supported  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  owns larger specific area and more catalytic active sites, which are conducive to the catalytic oxidation of glucose. Under the optimized conditions, a linear dependence is obtained between the glucose concentrations and current response in the range of  $0.05\sim 0.6 \text{ mM}$ , the detection limit and the sensitivity are  $0.13 \text{ M}$  and  $5.76 \text{ mA}\cdot\text{mM}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , respectively. Moreover, coal asphalt-based porous carbon hybrid also shows acceptable anti-interference, selectivity and long-term stability, suggesting good reliability for the detection of glucose in human serum.

**Key words:** transition metal oxide; porous carbon;  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ ; coal-asphalt; glucose

化学发光、比色法、高效液相色谱法、荧光法等是有效的糖尿病检测方法<sup>[1]</sup>。目前,以葡萄糖氧化酶(GOD)为基础的葡萄糖生物传感器以优异的灵敏度和低检测限受到广泛关注<sup>[2-3]</sup>。但由于制造过程复杂及重复性差限制了生物酶传感器的广泛应用。与酶基葡萄糖传感器相比,非酶基葡萄糖传感器以其灵敏的检测性能与高稳定性等优势而受到越来越多的关注<sup>[4-5]</sup>。目前,应用于无酶型葡萄糖电化学传感器的材料主要包括贵金属及其合金与过渡金属及氧化物等<sup>[6-7]</sup>。然而,贵金属催化剂检测葡萄糖时,由于氯离子或葡萄糖反应中间体的吸附,容易造成贵金属电极中毒,此外,高成本和资源短缺也

阻碍其在催化领域的大规模应用。与贵金属相比,过渡金属及其氧化物具备高电催化活性、低成本、生物相容性及检测稳定性,极大地促进了非酶基葡萄糖传感器的发展。

煤沥青具有含碳量高、来源广、成本低等优点,常被用作合成各种功能性碳材料的前驱体<sup>[8]</sup>。其中,沥青基多孔碳材料因具备各项性能优点,被广泛应用于能源、催化和传感等领域<sup>[9-10]</sup>,其三维网络结构及表面络合能力有利于碳材料表面的功能化及电子传输效率。同时,多孔碳材料与过渡金属氧化物复合得到的纳米复合材料可有效降低电荷扩散阻力,扩大催化剂与电解质溶液的接触面积,提高电催

收稿日期:2024-05-07;修回日期:2024-12-30

基金项目:山东省高等学校“青创科技支持计划”(2021KJ084);山东省科技型中小企业创新能力提升工程项目(2022TSGC2056)

作者简介:唐逸珺(1999-),女,硕士生,研究方向为功能复合材料,15806658694@163.com;丁永玲(1987-),女,博士,教授,研究方向为纳米材料,通讯联系人,204130@sdjtu.edu.cn。

化活性<sup>[11-12]</sup>。因此,开发性能优良的沥青基复合多孔碳电催化剂具有重要的实际应用价值。目前,沥青基碳材料在电池负极与催化等领域取得了进展,但是沥青基碳材料负载过渡金属氧化物形成的复合碳材料在传感检测的应用研究较少。

笔者以煤沥青为碳源,加入模板剂微米级 NaCl 及过渡金属盐,经研磨、共同溶解后,碳化,水洗,得到负载过渡金属氧化物的沥青基多孔碳骨架结构。在此基础上,利用所制备的复合碳材料构建出无酶葡萄糖电化学传感器,并采用循环伏安法和计时电流法考察了传感器对葡萄糖的传感性能,实现了对葡萄糖的有效检测。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM Sigma 500), 德国蔡司公司生产; X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE), 德国布鲁克公司生产; CS350M 电化学工作站, 武汉科思特公司生产。

N-甲基吡咯烷酮、氯化钠、二水合氯化铜 ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、1,4-苯二甲醇、氢氧化钠 (NaOH)、六水合氯化钴 ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、葡萄糖, 国药集团化学试剂有限公司生产; 煤沥青, 河北丰泰源能源科技有限公司生产。所用试剂均为分析纯, 实验用水为超纯水。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 NaCl 模板的制备

取 100 mL 蒸馏水加入烧杯中, 然后加入氯化钠颗粒直至形成饱和溶液。边搅拌边向饱和氯化钠水溶液中逐滴加入 500 mL 无水乙醇, 静置后可得到白色沉淀。将上层水溶液倒掉, 将下层沉淀置于 60℃ 的烘箱中干燥 5 h 后得到 NaCl 模板。

#### 1.2.2 煤沥青基多孔碳复合材料的制备

将 1 g 煤沥青分别溶于 30 mL N-甲基吡咯烷酮溶液, 待其完全溶解后, 加入 10 g 微米级 NaCl 模板、1 g  $\text{CuCl}_2$  或 2.79 g  $\text{CoCl}_2$  或 2 种金属盐的混合物搅拌 2 h, 放入 180℃ 烘箱蒸干溶剂, 干燥后将其刮下并研磨, 将其在  $\text{N}_2$  气氛下以 5°/min 升温至 750℃, 保温 2 h。将得到的样品用无水乙醇和超纯水各洗涤数次, 放于 60℃ 烘箱干燥 5 h 得到碳化后的复合碳材料, 并将此材料置于从室温以 5°/min 升温至 350℃ 的马弗炉中保温 2 h, 冷却至室温, 得到煤沥青基多孔碳复合材料, 分别标记为 PC、PC-CuO、PC- $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、PC- $\text{CuCo}_2\text{O}_4$ , 其中 PC 为不加入金

属盐时, 相同实验条件下得到的样品。

#### 1.2.3 工作电极的制备

将玻碳电极 (GCE, 直径 3 mm) 在绒布上用 0.05  $\mu\text{m}$  和 0.3  $\mu\text{m}$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  抛光粉抛光打磨至镜面, 然后将电极依次置于 1:1 的  $\text{HNO}_3$  溶液、去离子水和乙醇中超声清洗, 氮气吹干后备用。配置样品: 将 10 mg 制备的 PC- $\text{CuO}$  复合材料超声分散于 5 mL 0.5% 的无水乙醇溶液中, 得到分散均匀的多孔碳复合材料悬浊液; 移取 20  $\mu\text{L}$  混合溶液滴涂于玻碳电极表面; 然后将电极在 50℃ 的烘箱中烘干, 得到电催化性能分析测试所需工作电极 PC- $\text{CuO}/\text{GCE}$ 。采用同样的制备方法得到 PC/GCE、PC- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 、PC- $\text{CuCo}_2\text{O}_4/\text{GCE}$  修饰电极。

#### 1.2.4 电化学性能检测

所有电化学实验在 CS350M 电化学工作站上进行, 采用常规的三电极体系, 以修饰多孔碳复合材料的玻碳电极为工作电极、 $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (饱和 KCl 溶液) 作为参比电极、铂丝为辅助电极。利用循环伏安法探究修饰电极对葡萄糖的氧化还原反应、重现性以及长时间稳定性。采用时间-电流曲线 ( $i-t$ ) 法检测制备电极对葡萄糖的传感性能。电解液为 0.1 mol/L NaOH, 实验前, 向溶液中通入高纯氮气 30 min, 以除去水中的氧。

## 2 结果与分析

沥青基多孔碳复合材料的合成过程示意图如图 1 所示。将煤沥青、金属盐和 NaCl 模板等前驱体均匀混合, 然后进行高温煅烧处理得到负载过渡金属氧化物的沥青基多孔碳复合材料。其中, 低成本和绿色的 NaCl 为石墨化碳层的生长提供晶面, 促进相互连通的多孔结构的形成, 并且很容易通过水洗去除<sup>[13]</sup>。过渡金属盐可以作为沥青基活性炭的无机催化剂, 同时也可作为金属源经高温碳化、活化促进过渡金属氧化物的原位形成<sup>[14]</sup>。

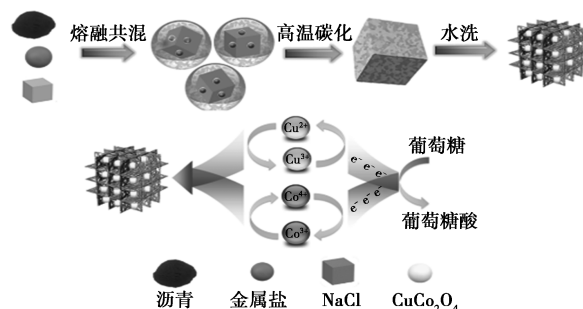
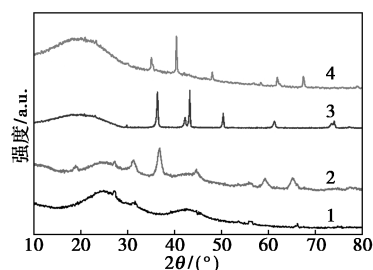


图 1 沥青基多孔碳复合材料的合成过程示意图

### 2.1 产物结构及形貌表征

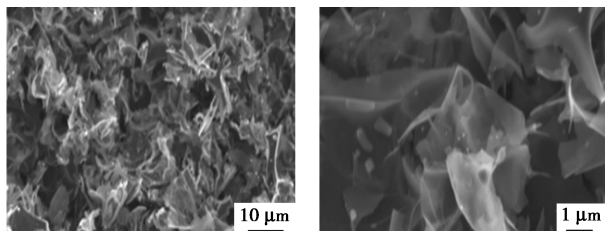
以煤沥青为原料制备的沥青基多孔碳复合材料的 XRD 表征结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 位于 25° 和 43° 的衍射峰分别对应于碳的 (002) 和 (101) 晶面, 这主要是沥青碳化形成的无定形碳。对于 PC-CuO、PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 除了无定形碳峰外, 所观察到的衍射峰与 CuO 相 (JCPDS NO.89-2530)<sup>[15]</sup>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 相 (JCPDS No. 43-1003)<sup>[16]</sup> 和 CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS No.78-2177)<sup>[17]</sup> 相的衍射峰相对应。由此可知, 3 个样品为其对应单相金属氧化物和碳的复合相, 没有出现其他的氧化态产物, 如氧化亚铜和单质铜等。



1—PC; 2—PC-CuO; 3—PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 4—PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

图 2 沥青基碳材料 PC、PC-CuO、PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的 XRD 图谱

以煤沥青为原料制得的不同放大倍数多孔碳材料(PC)的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 由于 NaCl 盐模板的作用, 纯煤沥青经高温碳化、清洗后, 煤沥青的碳化产物为片状骨架结构, 片状骨架由厚度小于 100 nm 的碳纳米片构成。通过边缘到表面的堆积, 薄纳米片经表面垂直交错生长组装成不同的褶皱纳米片, 此形貌结构为电催化反应提供更多的活跃位点, 有利于电解质溶液中离子的快速扩散。

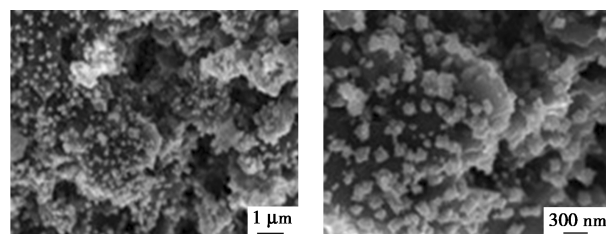


(a) PC 的低倍 SEM 图 (b) PC 的高倍 SEM 图

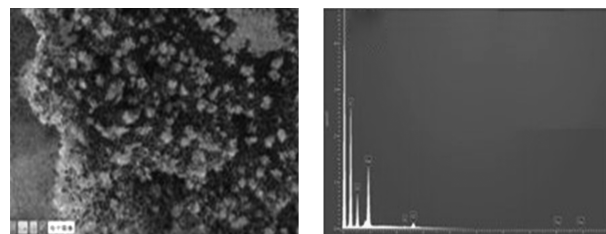
图 3 以煤沥青为原料制备不同放大倍数碳化产物 PC 的 SEM 图

以煤沥青为碳源制备的 PC-CuO、PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的扫描电镜图如图 4~图 6 所示。由图 4 可知, 沥青基多孔碳表面较为粗糙, 大量 CuO

颗粒附着在多孔碳表面, 由类球形的小颗粒堆积而成。由图 5 可知, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 褶皱纳米片在沥青基多孔碳表面垂直交错生长。纳米片厚度约为 10~20 nm。这些褶皱的表面有利于离子的扩散, 并扩大电极材料与电解质之间的接触面积。由图 6 可知, 多孔碳材料表面粗糙, 物相表面出现大量的孔道结构, 孔道的出现是由于水洗、烘干过程中盐模板的消除, 多孔结构的出现为催化反应的发生提供更多的活性位点, 极大程度促进了葡萄糖分子的扩散, 提高了材料的电催化性能。由图 4~图 6 的 EDS 能谱图可以看出, 样品中主要有 Cu、Co、S、O、C 元素的存在, 其中 S 元素主要来源于沥青, 且各元素均匀分布在样品表面, 通过 EDS 能谱图进一步证实 CuO、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 不同形貌纳米结构的形成。

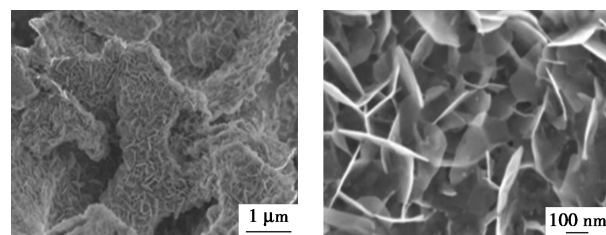


(a) PC-CuO 的低倍 SEM 图 (b) PC-CuO 的高倍 SEM 图

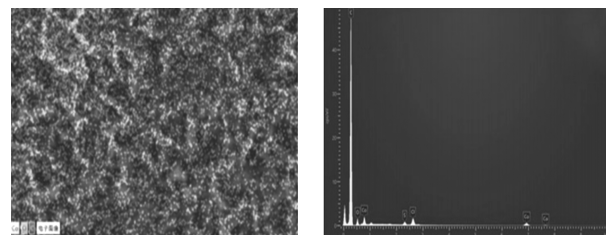


(c) PC-CuO 元素分层图像 (d) PC-CuO 的 EDS 能谱图

图 4 PC-CuO 图像



(a) PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的低倍 SEM 图 (b) PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的高倍 SEM 图



(c) PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 元素分层图像 (d) PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的 EDS 能谱图

图 5 PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 图像

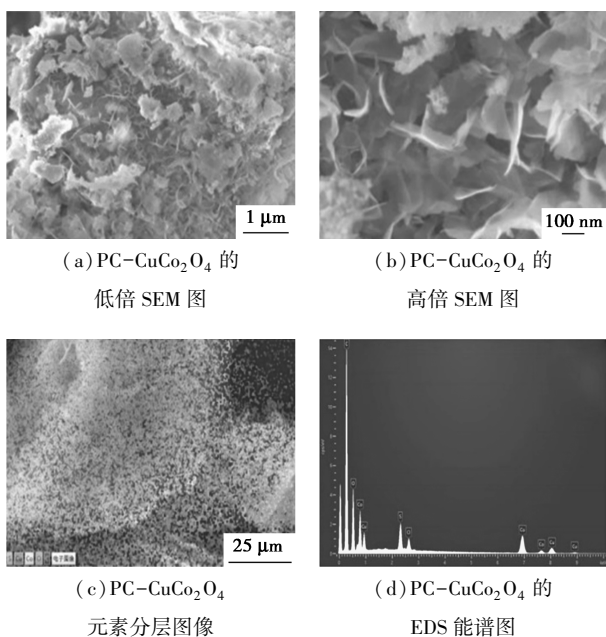


图 6 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 图像

PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的氮气吸附-脱附等温线与孔径分布如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出, PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 呈现出 IV 型等温线的明显特征, 随着相对压力升至中高压区域, 样品等温线表现出一定的滞后环, 具备典型的 H<sub>3</sub> 型滞后环<sup>[18]</sup>。当相对压力接近 0.9 时, 样品的等温线急剧上升, 表明碳基质中存在较大孔隙, 其 BET 比表面积达 69.4 m<sup>2</sup>/g, 平均孔

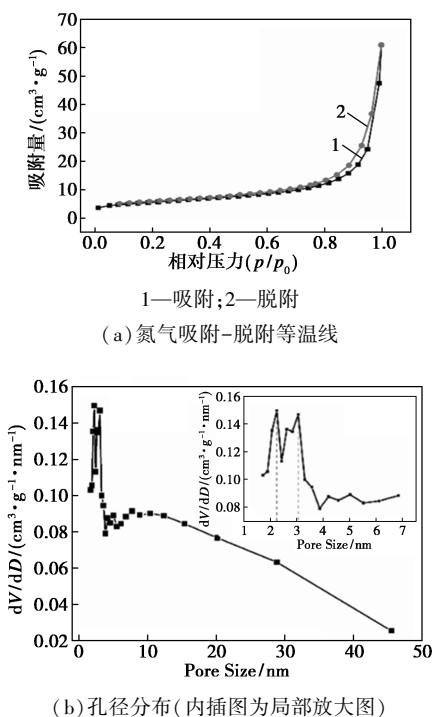
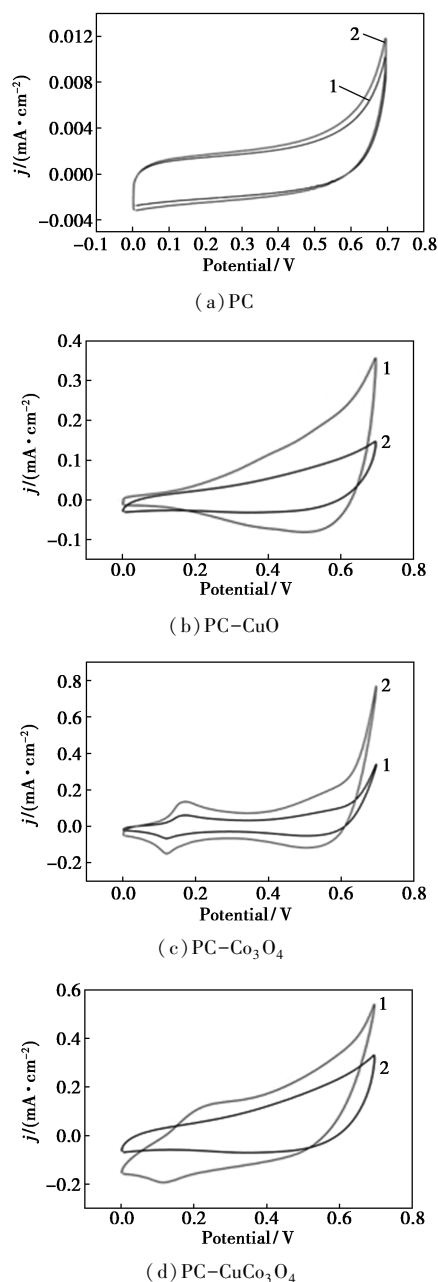


图 7 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的氮气吸附-脱附等温线与孔径分布

径为 9.4 nm。从图 7(b) 中可以看出, 该材料呈现明显的层次孔结构, 介孔主要分布在 2.2 nm 和 3.1 nm 处, 而大孔则为离子扩散通道提供充足空间。介孔有助于提供电化学反应界面, 促进电解液的浸润和离子传递, 从而有效改善其电催化检测性能<sup>[19]</sup>。

### 2.2 电催化性能分析

碳化产物 PC、PC-CuO、PC-CO<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在 0.1 mol/L NaOH 溶液中检测 0.5 mmol/L 葡萄糖溶液时的循环伏安曲线如图 8 所示。从图 8(a) 中可以看出, 纯 PC/GCE 在有葡萄糖存在情况下无



1—0.1 mol/L NaOH; 2—0.1 mol/L NaOH+0.5 mol/L 葡萄糖

图 8 在 0.1 mol/L NaOH 溶液中检测 0.5 mmol/L 葡萄糖溶液时的循环伏安曲线

明显的反应,未出现明显的氧化还原特征峰,表明 PC 对葡萄糖催化氧化性能无明显的催化活性。从图 8(b) 中可以看出,PC-CuO/GCE 电极在背景溶液中,在电位 0.3 V 处都出现了还原峰。随着葡萄糖溶液的加入,PC-CuO/GCE 电极在电位 0.55 V 处出现了氧化峰,且氧化电流峰值与葡萄糖浓度呈线性增加,还原电流峰值与葡萄糖浓度呈线性减少。结果表明,PC-CuO/GCE 电极不会被中间产物毒化,具有较高的氧化电流峰值,证明多孔碳表面 CuO 纳米颗粒能够提高复合电极对葡萄糖的直接催化氧化作用。

从图 8(c) 中可以看出,在 0.1 mol/L NaOH 溶液中,PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE 可观察到明显的电催化氧化还原反应峰,其中位于 0.18 V 处的峰归因于 Co(II) 向 Co(III) 的转化,而另一个位于 0.58 V 处的峰归因于 Co(III) 向 Co(IV) 的氧化,这与文献 [20-21] 中的报道一致,表明 PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE 对葡萄糖具有良好的电催化性能。0.5 mmol/L 葡萄糖的加入使 0.18 V 和 0.58 V 的阳极峰值电流密度显著增加,这是由于片层的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 与多孔结构 PC 得到的复合结构具有比表面积大和多孔通道,PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极能提供较大的活性面积。从图 8(d) 中可以看出,CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米粒子进一步修饰 PC 后,PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极存在显著的电催化活性和氧化还原可逆性。PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极对葡萄糖的氧化峰值电流密度最大,表明 PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE 对葡萄糖具有最高的催化活性。当 CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 修饰在 PC 表面时,形成 3D 多孔结构的 PC 具备高电导率,丰富的成核位点可用于 CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米结构的负载。

为探究不同修饰电极对葡萄糖直接催化氧化时在电极表面发生的电动力学行为,在 0.1 mol/L NaOH 电解液中加入 1 mmol/L 葡萄糖,测试修饰电极在不同扫描速度下的 CV 曲线,如图 9 所示,扫描速度范围为 25~300 mV/s,每个样品测试 3 次。从图 9(a) 可知,随着扫描速率的增加,氧化和还原峰的电流密度均增大,阴极峰电位负向偏移,这是由于电解质的扩散速率会影响电化学反应的进行。当扫描速率较快时,电解质扩散速度相对较慢,限制了电化学反应,产生强极化作用,使电极电位出现偏移。从图 9(b) 可知,还原峰电流密度与扫速呈线性关系,该线性曲线方程为  $y = 0.2x + 16.8 (R_2 = 0.995)$ ,因此,可以确定 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 对葡萄糖的电催化氧化过程是典型的受表面吸收控制的电化

反应过程。

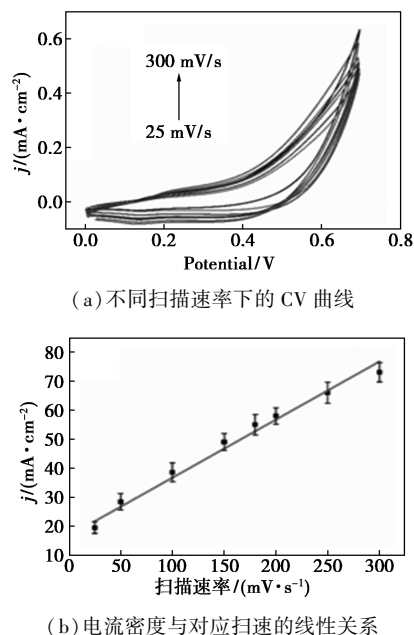
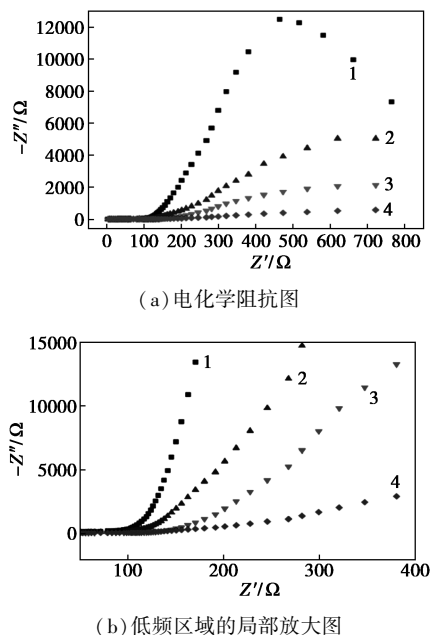


图 9 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 在含有 1 mmol/L 葡萄糖的 0.1 mol/L NaOH 电解液的电化行为

为探究不同修饰电极的电子传递活性,通过电化学阻抗谱(EIS)来评估 PC、PC-CuO、PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米阵列在含 0.01 mol/L [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 的 0.1 mol/L KCl 溶液中的电化学阻抗谱图,结果如图 10 所示,其中在高频区实轴上的截距代表材料的内电阻。从图 10(a) 中可以看出,曲线 1~曲线 4



1—PC; 2—PC-CuO; 3—PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 4—PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

图 10 PC、PC-CuO、PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的电化学阻抗谱图



均为理想直线,且内电阻小有利于电解质和质子的扩散过程。从图 10(b)中可以看出,阻抗谱高频区域出现半圆形圆环,半圆直径代表电荷传输电阻,其两者之间存在正相关关系。相比 PC-CuO 和 PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米阵列,PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 纳米阵列的电荷转移电阻更小,说明 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 具有高电荷转移能力和高电导率。结果表明,由于铜离子和钴离子的协同作用,二元金属氧化物 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在导电性和电化学活性方面优势显著。

采用计时电流法对修饰电极的电化学传感性能进行评价,PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极在 0.5~0.6 V 之间向 0.1 mol/L NaOH 溶液中连续添加 0.01 mmol/L 葡萄糖的电流-时间响应图如图 11 所示。从图 11 中可以看出,随着检测电压从 0.5 V 到 0.6 V 增加,其电流响应趋势为先增大后减小,在 0.55 V 时电流响应最大,可作为 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极葡萄糖检测的最佳电压。

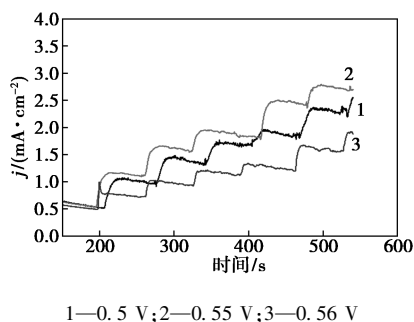


图 11 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极的  
电流-时间响应图

为进一步研究不同修饰电极对检测葡萄糖性能的差异性。保持匀速搅拌和工作电位为 0.55 V 时,连续添加不同浓度的葡萄糖,在 0.1 mol/L NaOH 溶液中不同修饰电极对葡萄糖直接催化氧化的响应电流  $i-t$  曲线如图 12(a) 所示。由图 12(a) 可知,PC/GCE 电极(1 曲线)对葡萄糖的响应电流较小,而 PC-CuO/GCE 电极、PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极和 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 对葡萄糖氧化具有明显的电催化响应。电流密度对葡萄糖浓度响应的校准曲线如图 12(b) 所示。从图 12(b) 中可以看出,在 0.05~0.6 mmol/L 范围内呈现良好的线性关系。对于 PC/GCE 电极,线性回归方程为  $I_{pa}(\text{mA}/\text{cm}^2) = 2.30Gc(\text{mM}) + 0.54$ ,灵敏度为 2.3 mA/(mM·cm<sup>2</sup>);对于 PC-CuO/GCE 电极,线性回归方程为  $I_{pa}(\text{mA}/\text{cm}^2) = 3.96Gc(\text{mM}) + 0.6$ ,灵敏度为 3.96 mA/(mM·cm<sup>2</sup>);对于 PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极,线性回

归方程为  $I_{pa}(\text{mA}/\text{cm}^2) = 4.70Gc(\text{mM}) + 0.76$ ,灵敏度为 4.70 mA/(mM·cm<sup>2</sup>);对于 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极,线性回归方程为  $I_{pa}(\text{mA}/\text{cm}^2) = 5.76Gc(\text{mM}) + 0.82$ ,灵敏度为 5.76 mA/(mM·cm<sup>2</sup>)。由此可知,对葡萄糖的直接催化氧化响应,双金属氧化物 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极比单金属氧化物 PC-CuO/GCE、PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE 具有明显优势。根据信噪比 S/N=3,PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极的检测下限约为 0.13 μmol/L。因此,与其他单金属氧化物传感器相比,基于 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极的无酶葡萄糖传感器的性能在检测限、灵敏度等方面都有很大优势,如表 1 所示。这是由于 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极上修饰的 CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 羽毛状颗粒,为葡萄糖的催化氧化提供较多的电活性位点,而且多孔碳与双金属氧化物的协同作用提高了电子的传输速率,其催化机理给出了在碱性环境中铜和钴元素所涉及的电化学反应过程<sup>[22]</sup>。添加葡萄糖后,修饰电极的电催化作用将葡萄糖催化氧化为葡萄糖内酯,CoO<sub>2</sub> 转化为 CoOOH,MOOH 转化为 M(OH)<sub>2</sub> (M=Cu,Co)。其氧化反应机理为<sup>[23]</sup>:

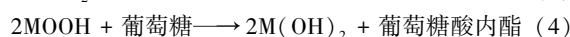
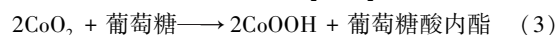
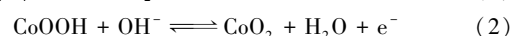
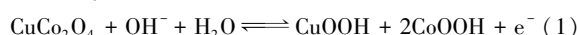
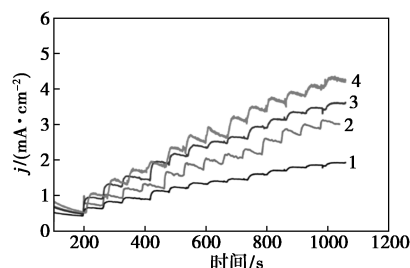
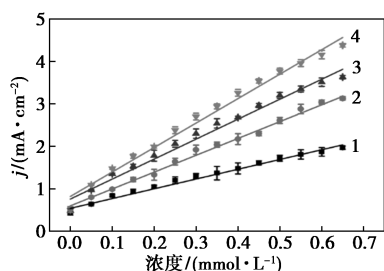


表 1 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 传感器与其他金属氧化物  
葡萄糖传感器的性能比较

工作电极	检测方法	线性范围/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	检出限/ (μmol· L <sup>-1</sup> )	参考 文献
CuO	Amperometry	0~6.535	0.15	[24]
Au@Cu <sub>2</sub> O/CuO/Cu(OH) <sub>2</sub>	Amperometry	0.01~2	0.26	[25]
Cu@C nanocubes	Amperometry	0.04~40.0	21.35	[26]
CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> hollow microspheres	Amperometry	0.0025~7.9	0.75	[27]
多孔 CuO	Amperometry	0.001~5.66	0.20	[28]
Cu/Ni NPs-CMWNTs/ITO	Amperometry	0.001~1.0	0.67	[29]
PC-CuCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /GCE	Amperometry	0.05~0.6	0.13	本文



(a) 不同修饰电极对不同浓度葡萄糖的  $i-t$  响应图



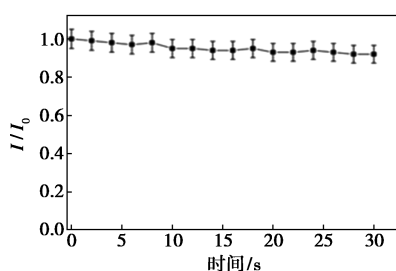
(b) 响应电流与葡萄糖浓度的校正曲线

1—PC; 2—PC-CuO; 3—PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; 4—PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

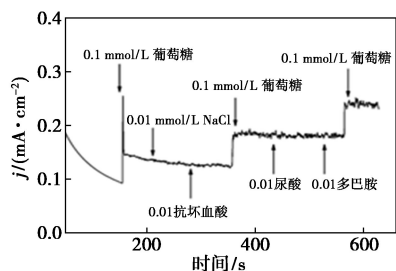
图 12 不同修饰电极对不同浓度葡萄糖的 *i-t* 响应图及响应电流与葡萄糖浓度的校正曲线

### 2.3 修饰电极的抗干扰性和稳定性

PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极在 0.1 mmol/L 葡萄糖溶液中连续检测 30 d 的响应电流变化如图 13(a) 所示。从图 13(a) 中可以看出, 同一个 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极在相同浓度的背景溶液中, 每隔 2 d 对 100 μmol/L 葡萄糖检测 1 次, 检测 30 d 后其响应电流仍保持在 90.5% 左右, 说明 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 的无酶葡萄糖传感器具有良好的稳定性。为探究干扰物质对 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 的 *i-t* 曲线的影响, 在 50 mL 0.1 mmol/L NaOH 溶液中分别加入 100 μmol/L 葡萄糖和 10 μmol/L 其他干扰物, 检测其对葡萄糖直接氧化的响应信号的干扰, 结果如图 13(b) 所示。从图 13(b) 可知, 整个曲线有 3 次上升, 这与葡萄糖的加入有关, 而这些干扰物质对 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 的安培响应影响较小, 表明 PC-



(a) PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极的响应电流变化



(b) 不同干扰物质的 *i-t* 曲线

图 13 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极的响应电流变化及不同干扰物质的 *i-t* 曲线

CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 不易受其他物质的干扰, 对葡萄糖的催化氧化具有较高的选择性。

### 2.4 实际血液样品检测

为进一步评价 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 在实际样品检测中的可靠性。将 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 传感器应用于人体血清样本检测, 结果如表 2 所示。从表 2 中可以看出, 在 3 个人体血清中加入一定量的葡萄糖, PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 电极在 0.55 V 的电压条件下测定其电流响应, 3 个样品的回收率在 96.5% ~ 105% 之间, 经过 3 次重复测定, RSD 在可接受的范围。因此, 确定 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 传感器可用于实际临床样品检测。

表 2 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/GCE 对 3 份人体血清样本的葡萄糖分析结果

血清样本	样品	加入量/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	实测值/ (mmol·L <sup>-1</sup> )	回收率/ %	RSD (n=3)
a	1	10	10.56	105.0	2.3
	2	15	14.92	99.4	1.4
b	1	10	9.78	97.8	2.5
	2	15	15.43	103.0	3.2
c	1	10	10.57	105.0	1.9
	2	15	14.89	99.2	3.6

## 3 结论

采用煤沥青为碳前驱体、微米级 NaCl 为模板剂、过渡金属盐为活化剂和金属源, 引入 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 过渡金属氧化物的多孔碳骨架结构, 在最佳测试条件下, 该材料在 0.05~0.6 mmol/L 范围内呈现良好的线性关系, 其检测限为 0.13 μmol/L, 灵敏度为 5.76 mA/(mM·cm<sup>2</sup>), 也说明了其对葡萄糖的检测具有良好的抗干扰性、选择性和长期稳定性。相比较 PC-CuO 和 PC-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 由于双金属组分纳米阵列和多孔碳结构的协同作用, 使 PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 材料表现出优异的电化学性能, 实现葡萄糖的快速测定。丰富的孔洞以及纳米化的碳片能够为电解液快速润湿和材料结构的稳定性提供保障, PC-CuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 对葡萄糖的检测具有宽的检测范围及低的检出限。

### 参考文献

[1] Chen J, Liu X, Zheng G, et al. Detection of glucose based on noble metal nanozymes: Mechanism, activity regulation, and enantioselective recognition[J]. Small, 2023, 19(8): 2205924.

- [2] Yang W K, Xu W, Wang Y D, *et al.* Photoelectrochemical glucose biosensor based on the heterogeneous facets of nanocrystalline  $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{glucose oxidase}$  films [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(3): 2723–2732.
- [3] Brice I, Grundsteins K, Atvars A, *et al.* Whispering gallery mode resonator and glucose oxidase based glucose biosensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 318: 128004.
- [4] Adeel M, Rahman M M, Caligiuri I, *et al.* Recent advances of electrochemical and optical enzyme-free glucose sensors operating at physiological conditions [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2020, 165: 112331.
- [5] Wei M, Qiao Y X, Zhao H T, *et al.* Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: Recent progress and perspectives [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(93): 14553–14569.
- [6] Niu X H, Li X, Pan J M, *et al.* Recent advances in non-enzymatic electrochemical glucose sensors based on non-precious transition metal materials: opportunities and challenges [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(88): 84893–84905.
- [7] Dimcheva N. Nanostructures of noble metals as functional materials in biosensors [J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2020, 19: 35–41.
- [8] 许亮, 努尔比亚·亚力坤, 王强, 等. 基于钴掺杂煤沥青基碳材料构建茜素红电化学传感器的研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43(7): 99–103, 112.
- [9] Wang D H, Wang Y Z, Chen Y, *et al.* Coal tar pitch derived N-doped porous carbon nanosheets by the in-situ formed  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  as a template for supercapacitor electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 283: 132–140.
- [10] Wei F, Zhang H F, He X J, *et al.* Synthesis of porous carbons from coal tar pitch for high-performance supercapacitors [J]. *New Carbon Materials*, 2019, 34(2): 132–139.
- [11] Jiang M C, Sun N, Soomro R A, *et al.* The recent progress of pitch-based carbon anodes in sodium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55: 34–47.
- [12] Song X Y, Ma X L, Yu Z Q, *et al.* Asphalt-derived hierarchically porous carbon with superior electrode properties for capacitive storage devices [J]. *ChemElectroChem*, 2018, 5(11): 1474–1483.
- [13] Yang W, Li R, Jiang B, *et al.* Production of hierarchical porous carbon nanosheets from cheap petroleum asphalt toward lightweight and high-performance electromagnetic wave absorbers [J]. *Carbon*, 2020, 166: 218–226.
- [14] Huang X X, Shen T, Zhang T, *et al.* Efficient oxygen reduction catalysts of porous carbon nanostructures decorated with transition metal species [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(11): 1900375.
- [15] Wang X, Hu C, Liu H, *et al.* Synthesis of CuO nanostructures and their application for nonenzymatic glucose sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, 144(1): 220–225.
- [16] Yin Z h, He S S, Li Y W, *et al.* Self-supported carbon electrodes with a carbon membrane and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheets for high-performance enzymeless glucose detection and supercapacitors [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(7): 6208–6220.
- [17] 姜姗. 掺杂  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米阵列的制备及其葡萄糖无酶传感性能研究 [D]. 济南: 山东大学, 2021.
- [18] 孟雅婷. 煤沥青基多孔碳材料的高效制备及其储钾性能研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- [19] Zhang K, He Q, Xiong F, *et al.* Active sites enriched hard carbon porous nanobelts for stable and high-capacity potassium-ion storage [J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105018.
- [20] 田曼丽, 田亮亮. 片状  $\text{Co}_3\text{O}_4$  多孔材料的制备及其在葡萄糖电化学传感器中的应用 [J]. *化工新型材料*, 2020, 48(9): 264–268.
- [21] Dong Q C, Ryu H, Lei Y. Metal oxide based non-enzymatic electrochemical sensors for glucose detection [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 370: 137744.
- [22] 赵华敏. 铜基复合材料的电化学葡萄糖传感性能研究 [D]. 吉林: 东北电力大学, 2022.
- [23] Zhu Y Q, Zhou H, Dong J C, *et al.* Identification of active sites formed on cobalt oxyhydroxide in glucose electrooxidation [J]. *Angewandte Chemie*, 2023, 135(15): e202219048.
- [24] Luo Y M, Wang Q Y, Li J H, *et al.* Tunable hierarchical surfaces of CuO derived from metal-organic frameworks for non-enzymatic glucose sensing [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7(7): 1512–1525.
- [25] 何静. 一锅法制备  $\text{Au}@ \text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Cu}(\text{OH})_2$  微纳复合材料及其在无酶葡萄糖传感中的应用 [D]. 西安: 西安理工大学, 2023.
- [26] Ye J, Deng D, Wang Y, *et al.* Well-aligned Cu@C nanocubes for highly efficient nonenzymatic glucose detection in human serum [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 305: 127473.
- [27] Cheng D, Wang T, Zhang G Q, *et al.* A novel nonenzymatic electrochemical sensor based on double-shelled  $\text{CuCo}_2\text{O}_4$  hollow microspheres for glucose and  $\text{H}_2\text{O}_2$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 153014.
- [28] 张晨, 张景瑞, 韩超, 等. 基于刻蚀策略的多孔氧化铜的合成及其在葡萄糖电化学传感中的应用 [J]. *无机化学学报*, 2021, 37(12): 2249–2259.
- [29] Zhang C L, Li F S, Huang S Q, *et al.* In-situ facile preparation of highly efficient copper/nickel bimetallic nanocatalyst on chemically grafted carbon nanotubes for nonenzymatic sensing of glucose [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 557: 825–836. ■