

# 碳纳米管和镍共修饰 BDD 电极及其在非酶葡萄糖电化学传感器中的应用

赵婷<sup>a</sup>, 郑匡治<sup>a</sup>, 郑棋文<sup>a</sup>, 魏秋平<sup>a</sup>, 马莉<sup>b</sup>, 余志明<sup>a</sup>, 周科朝<sup>b</sup>

(中南大学 a.材料科学与工程学院 b.粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

**摘要:** **目的** 制备碳纳米管-镍/掺硼金刚石复合电极 (CNTs-Ni/BDD), 并用于非酶葡萄糖电化学检测。**方法** 采用热丝化学气相沉积 (HFCVD) 在硅基体上沉积 BDD, 然后采用物理气相沉积 (PVD) 技术在 BDD 上沉积 Ni 薄膜, 最后在管式炉中对 Ni/BDD 样品进行 900 °C 热催化处理, 调控热处理时间分别为 30、90 min, 得到不同微观结构的 CNTs-Ni/BDD 复合电极。采用扫描电子显微镜 (SEM)、Raman 光谱和电化学工作站分别表征电极的表面形貌、成分和电化学性能。**结果** 在 Ni 的高温催化作用下, BDD 作为基体和唯一碳源, 在其表面直接生长出 CNTs, 实现 Ni 纳米颗粒和 CNTs 共修饰 BDD。热处理时间由 30 min 增加到 90 min, CNTs 长度明显增加, 对 BDD 的覆盖程度增加, 且顶端的 Ni 颗粒消失。CNTs 和 Ni 的共修饰作用极大地提升了葡萄糖的电化学检测性能, 且 30 min-CNTs-Ni/BDD 复合电极性能更优异, 其灵敏度在葡萄糖浓度 0.005~0.02 mmol/L、0.02~1 mmol/L、1.0~5.5 mmol/L 线性范围内分别为 475、42、19  $\mu\text{A}/((\text{mmol/L})\cdot\text{cm}^2)$ , 检测限为 0.42  $\mu\text{mol/L}$  ( $S/N=3$ )。**结论** 热催化处理可以简单高效地实现 CNTs、Ni 共修饰 BDD, 该复合电极能够有效地提升葡萄糖电化学检测性能。

**关键词:** 碳纳米管; 镍纳米颗粒; 掺硼金刚石; 热催化处理; 非酶葡萄糖电化学检测

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)11-0026-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.11.004

## Carbon Nanotubes and Nickel Co-modified BDD Electrodes and Their Application for Non-enzymatic Glucose Electrochemical Sensor

ZHAO Ting<sup>a</sup>, ZHENG Kuang-zhi<sup>a</sup>, ZHENG Qi-wen<sup>a</sup>, WEI Qiu-ping<sup>a</sup>,  
MA Li<sup>b</sup>, YU Zhi-ming<sup>a</sup>, ZHOU Ke-chao<sup>b</sup>

(a.School of Materials Science and Engineering, b.State Key Laboratory of Powder Metallurgy,  
Central South University, Changsha 410083, China)

**ABSTRACT:** The work aims to prepare carbon nanotube-nickel/boron-doped diamond composite electrode (CNTs-Ni/BDD) and use it in non-enzymatic glucose electrochemical detection. Hot filament chemical vapor deposition (HFCVD) was adopted to deposit BDD on silicon substrate and physical vapor deposition (PVD) was used to deposit Ni film on BDD. Then the Ni/BDD samples were put into a tube furnace for heat treatment at 900 °C for 30 min and 90 min respectively, to obtain

收稿日期: 2018-08-19; 修订日期: 2018-10-18

Received: 2018-08-19; Revised: 2018-10-18

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YEB0301402)

Fund: Supported by the National Key Research and Development Program of China (2016YEB0301402)

作者简介: 赵婷 (1992—), 女, 硕士, 主要研究方向为薄膜材料和表面技术。

Biography: ZHAO Ting (1992—), Female, Doctor, Research focus: thin film materials, surface engineering.

通讯作者: 魏秋平 (1980—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为薄膜材料和表面技术。邮箱: qiupwei@csu.edu.cn

Corresponding author: WEI Qiu-ping (1980—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: thin film materials, surface engineering.  
E-mail: qiupwei@csu.edu.cn

CNTs-Ni/BDD electrodes with different microstructures. The surface morphology, composition and electrochemical performance of the films were characterized with scanning electron microscope (SEM), Raman spectroscopy and electrochemical workstation, respectively. Finally, the CNTs grew from BDD directly with BDD as the substrate and the only carbon source at the high-temperature catalyst of Ni to modify BDD by Ni nano-particles and CNTs. In addition, if the heating time was increased from 30 min to 90 min, the length of CNTs increased significantly, the coverage degree on BDD improved and the Ni nano-particles disappeared. The joint modification of CNTs and Ni significantly improved the electrochemical detection performance of glucose. The 30 min-CNTs-Ni/BDD composite electrode showed a superior electrochemical performance and the sensitivity in the linear ranges of glucose concentration of 0.005~0.02 mmol/L, 0.02~1 mmol/L and 1.0~5.5 mmol/L was 475, 42, and 19  $\mu\text{A}\cdot(\text{mmol/L})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ , correspondingly. In addition, the detection limit was 0.42  $\mu\text{mol/L}$  ( $S/N=3$ ). The heat treatment can simply and effectively prepare a CNTs-Ni/BDD composite electrode which can effectively improve the electrochemical detection performance of glucose.

**KEY WORDS:** carbon nanotubes; Ni nanoparticles; boron-doped diamond; heat treatment; non-enzymatic glucose detecting

硼掺杂金刚石 (BDD) 有低背景电流、耐酸碱腐蚀及抗生物分子污染等优异性能, 是具有广阔发展前景的生物传感电极材料之一<sup>[1-2]</sup>。较大的比表面积、良好的导电性以及较多的反应活性位点是电极具有优异电化学性能的重要条件, 而 BDD 电极因其化学反应惰性和平面结构, 在实际应用中存在检测灵敏度低的问题<sup>[3-4]</sup>。

目前, 对电极表面进行修饰<sup>[5]</sup>和增加电极的比表面积<sup>[4,6]</sup>是提升电极电化学性能最主要的两种手段。Fe、Ni、Co 等过渡金属具有 D 轨道不饱和、多个氧化价态等特性, 当其为纳米颗粒尺寸状态时, 更具有高表面积和表面能、高化学和催化活性等特点, 因此常用于修饰电极<sup>[7]</sup>。其中 Ni 纳米材料因低价、高效、无毒害的特点, 成为了研究的热点, 特别是 Ni 在碱性溶液中存在  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  氧化还原对, 能催化氧化葡萄糖, 因此 Ni 材料广泛应用于非酶葡萄糖电化学检测领域。Hutton L A 等<sup>[8]</sup>在 BDD 表面沉积了一层  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , 所得  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{BDD}$  复合电极催化氧化葡萄糖的能力进一步增强, 其灵敏度为 330  $\mu\text{A}/((\text{mmol/L})\cdot\text{cm}^2)$ 。Kathryn E. Toghill 等<sup>[9]</sup>采用电沉积的方法分别对 BDD 和镍箔电极进行 Ni 纳米颗粒的修饰, 两种电极的葡萄糖检测灵敏度分别提升到 1040、670  $\mu\text{A}/((\text{mmol/L})\cdot\text{cm}^2)$ 。

碳纳米管 (CNTs) 作为被广泛研究的纳米碳材料, 具有高比表面积、优良导电性和快速电子转移等诸多优势, 在传感器领域具有重要作用<sup>[10-12]</sup>。J. B. Raoof 等<sup>[13]</sup>将 CNTs 粘附在电极表面, 作为基体沉积 Cu/Pt 双金属, CNTs 提升了电极对甲醇的电催化氧化活性。Aili Sun 等<sup>[14]</sup>采用电沉积的方法将 Ni 纳米颗粒和 CNTs 共沉积在玻碳电极表面, 得到了葡萄糖检测上限达 17.5 mmol/L 的复合电极。因此, 实现 Ni 纳米颗粒和 CNTs 共修饰 BDD 电极, 构建比表面积大、电子迁移能垒低、活性位点多的电极表面, 可显著提高电极的电化学性能。但 Ni 纳米颗粒和 CNTs 作为纳米材料都具有易团聚、难转移、难附着的特点<sup>[15]</sup>, 实现两者共同修饰 BDD 较为困难, 因此寻找简单方

法实现两者的共修饰尤其重要。

CNTs 有诸多制备方法<sup>[16-18]</sup>, 其中催化剂辅助化学气相沉积 (CCVD) 以甲烷、乙醇、乙炔等为气态碳源, 以 Fe、Ni、Co 等溶碳型金属为催化剂生长 CNTs, 容易实现批量生产和调控, 成为制备 CNTs 最简单有效的方法之一<sup>[7,19]</sup>。另外, 采用固态基体作为固体碳源制备 CNTs 的方法也得到了一定的研究和进展, 但是 BDD 作为碳源的研究和应用仍较少。两者提供碳原子的方式不同, 气态碳源高温裂解为活性碳原子从 Ni 表面扩散进入 Ni 颗粒, 而 BDD 作为固态碳源, 利用高温固溶反应, 碳原子通过 Ni 颗粒和 BDD 界面扩散进入 Ni 的晶格内。Bokhonnv B. B. 等<sup>[20]</sup>对 Ni 纳米颗粒和 BDD 在无气态碳源情况下进行热处理, 证实热处理后两者界面处产生强价键作用, 增强了界面结合力<sup>[20]</sup>。另外 BDD 不断提供碳原子, 自身被刻蚀严重, Ni 颗粒会慢慢渗入薄膜内部, 并沿着基体表面逐渐下沉, 部分镶嵌在 BDD 内部, 生长出的 CNTs 稳定性增强<sup>[21]</sup>。若是采用气态碳源, 催化剂更多地和气态碳源反应, 基体被刻蚀较少, 不会产生这种效果。

文中提出以 BDD 为基体和固态碳源, Ni 为催化剂, 通过催化热处理的方式, 实现 CNTs 在 BDD 表面的直接生长, 简单高效地制备出了 CNTs-Ni/BDD 复合材料, 并用于非酶葡萄糖的电化学检测, 极大地提升了 BDD 电极的电极性能。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

基体为 p-型硅片 (100), 尺寸为 4 mm×4 mm。反应气体为纯度 99.999% 的高纯甲烷和氢气, 硼源是  $V(\text{B}_2\text{H}_6)$ :  $V(\text{H}_2)=5:95$  的混合气体。主要试剂有: 氢氧化钠 ( $\geq 96\%$ , 天津市光复科技发展有限公司), 葡萄糖 ( $\geq 99.5\%$  (GC), 阿拉丁工业公司, 天津市光复科技发展有限公司), 所用水均为电阻 18.2 M $\Omega$ /cm

的高纯水。

采用场发射 SEM(荷兰 FEI 公司 Nova Nano SEM 230)表征样品表面形貌和晶粒尺寸。采用激光显微 Raman 光谱仪(日本 HORIBA 公司生产的 LamRAM HR 800)检测样品的成分,其中光源为  $\text{Ar}^+$ ,波长为 532 nm。电化学检测采用电化学工作站(中国上海辰华公司 CHI660E)及三电极体系,其中样品电极为工作电极,铂片(10 mm×10 mm)为对电极,Ag/AgCl 为参比电极。

## 1.2 实验过程

利用 HFCVD 在硅基体上生长 BDD 薄膜,反应气氛为  $V(\text{CH}_4):V(\text{H}_2):V(\text{B}_2\text{H}_6)=2:98:0.4$ ,沉积温度为 800 °C,沉积气压为 3 kPa,沉积时间为 3 h。接着利用 PVD 在 BDD 表面沉积金属 Ni 薄膜,基体无加温,气压为 0.4 Pa,Ar 流量为 10 mL/min,溅射电流为 200 mA,溅射时间为 30 s。最后,将 Ni/BDD 样品放入管式炉中进行热处理,温度为 900 °C,气氛为  $V(\text{H}_2):V(\text{Ar})=70:70$  混合气体,压强为 10 kPa,加热与冷却速度分别约为 100、50 °C/min,控制热处理时间分别为 30、90 min,最终得到两种不同微观结构的 CNTs-Ni/BDD 复合电极。

## 2 结果及分析

### 2.1 形貌与物相分析

图 1 a—d 分别为纯 BDD、溅射 Ni 薄膜后的 Ni/BDD 及 Ni/BDD 分别热处理 30、90 min 得到的 CNTs-Ni/BDD 的 SEM 图。由图 1a 可知,BDD 为多晶结构,晶界清晰,晶面光滑,晶粒尺寸约 1~2  $\mu\text{m}$ 。沉积 Ni 薄膜后,BDD 表面变得粗糙,但没有明显 Ni 颗粒,说明 Ni 薄膜均匀致密,完全覆盖 BDD 表面(图 1b)。热处理 30 min 时(图 1c),Ni 薄膜通过表面迁移团聚成 Ni 纳米颗粒,同时有无序 CNTs 生长,可以看到部分 Ni 纳米颗粒分布于 CNTs 的顶端,BDD 晶界模糊可见,但晶面已被 CNTs 覆盖。热处理时间增加到 90 min(图 1d),CNTs 继续生长变长,长径比增加,无序性更加明显,顶端 Ni 颗粒很少,BDD 表面覆盖了一层更加致密的 CNTs,已无法辨认 BDD 晶界。可能的原因是随热处理时间增加,Ni 持续催化 CNTs 的生长,但过大长径比的 CNTs 无法支撑顶端 Ni 的重力,弯曲缠绕覆盖在 BDD 表面,顶端 Ni 颗粒沉降在 BDD 表面被管状物覆盖。

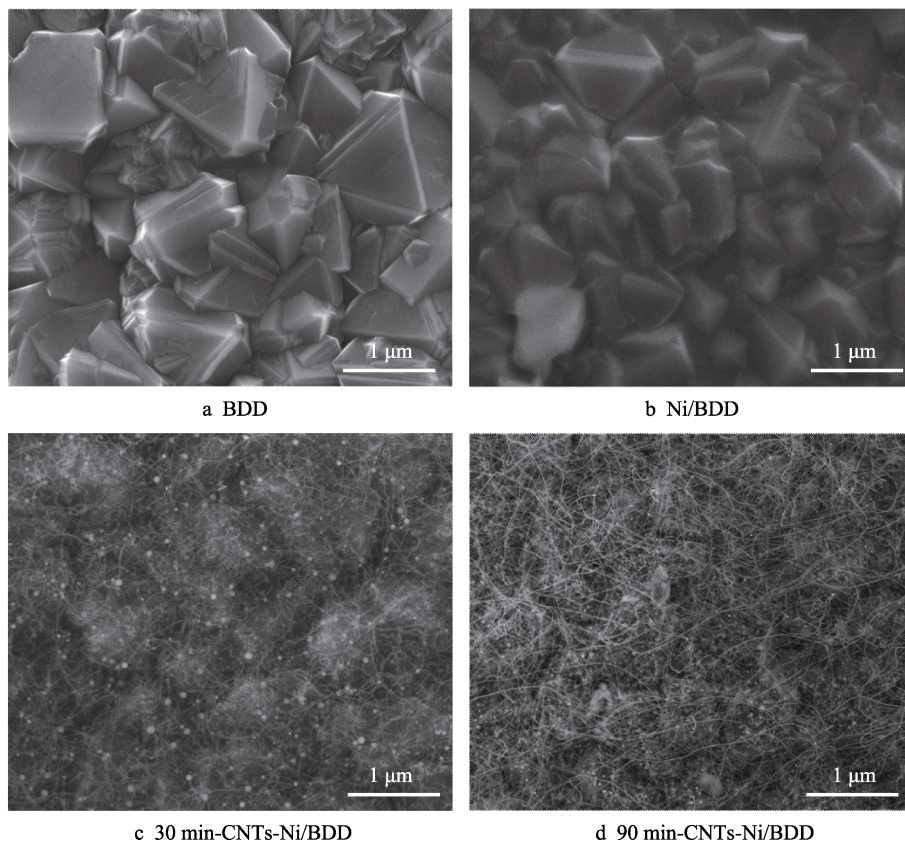


图 1 不同电极的 SEM 图

Fig.1 SEM images of the (a) BDD, (b) Ni/BDD, (c) 30 min-CNTs-Ni/BDD and (d) 90 min-CNTs-Ni/BDD electrodes

从图 1c 可以看出,在 Ni 的催化作用下,CNTs 直接从 BDD 生长出来,实现了 Ni 颗粒和 CNTs 共修饰 BDD 表面。分析 Ni 热催化 BDD 的反应原理如图 2

所示<sup>[16]</sup>,首先是 Ni 的溶碳析碳过程,Ni 作为溶碳型金属,BDD 提供碳原子,通过 Ni-BDD 界面扩散进入 Ni 颗粒,发生固溶反应,最终碳原子固溶在 Ni

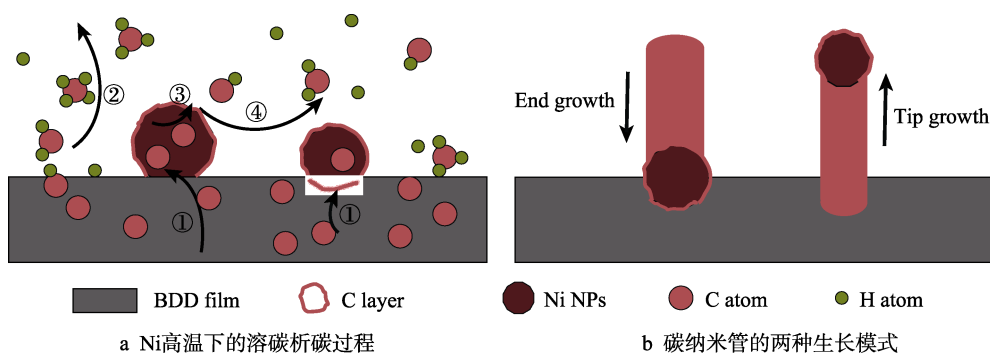


图 2 碳纳米管的生长机理

Fig.2 Growth mechanism of CNTs: a) Carbon atom's dissolving into and precipitating out from Ni at high temperature; b) End growth and tip growth modes of CNTs

的晶格中,如图 2a 中的反应过程①所示。碳原子的析出主要有两种方式:一种是当 Ni 和碳的固溶度达到饱和时,受原子振动和温度波动的影响, Ni 晶格中固溶的碳原子会以  $sp^2$  碳材料的形式析出<sup>[22-24]</sup>;另一种是在热处理降温过程中,碳在 Ni 中的固溶度随温度的降低而下降,过量的碳原子就会析出<sup>[24]</sup>(反应过程③)。另外,纯  $H_2$  气体进入管式炉,有一部分气体发生裂解,变为活性氢原子,这些氢原子会和 C 层的部分碳原子以及 Ni 周围的 BDD 碳原子发生结合,变为气态活性碳氢基团进入气氛,即活性氢原子可以刻蚀掉一部分的固态碳(反应过程②④)。因此, BDD 的碳原子不断向 Ni 颗粒内部扩散,一部分转化为  $sp^2$  相碳材料,一部分被活性氢原子刻蚀掉,最终镍颗粒会慢慢渗入薄膜内部,并沿着基体表面逐渐下沉。

控制反应条件可以催化出碳纳米管<sup>[25]</sup>、石墨<sup>[24]</sup>、石墨烯<sup>[22-23]</sup>等不同结构和形貌的碳材料,文中因 Ni 颗粒细小,以及热处理时间较短等条件,呈现 CNTs 的生长。CNTs 一般具有“顶端生长”和“底端生长”两种生长模式,这主要取决于催化剂颗粒的大小和颗粒/基体界面作用的强弱<sup>[7]</sup>。理论上来说,催化剂颗粒较小、界面结合力较弱,催化剂颗粒就更容易脱离基体,呈现“顶端生长”模式,相反,则为“底端生长”模式<sup>[25]</sup>,两种生长模式示意图如图 2b 所示。从图 1c 可以看出部分 Ni 纳米颗粒非常细小,较易克服重力和界面结合力,催化生长的 CNTs 呈现“顶端生长”模式。

图 3 为 Ni/BDD、30 min-CNTs-Ni/BDD、90 min-CNTs-Ni/BDD 的 Raman 光谱图。Ni/BDD 样品具有尖锐的  $1332\text{ cm}^{-1}$  峰,这是  $sp^3$  相金刚石的特征峰<sup>[26]</sup>,证明了金刚石的高结晶性。位于  $1200\text{ cm}^{-1}$  处较宽的峰(C—B 峰)是 B 杂原子掺入引起的声子散射<sup>[27]</sup>,该光谱为典型的 BDD Raman 光谱,说明仅沉积 Ni 膜在 BDD 表面,未进行热处理,不会改变 BDD 的成分和结构<sup>[28]</sup>。而热处理 30 min 和 90 min 的样品, Raman 光谱图出现了代表缺陷和乱序的  $sp^2$  相  $1350\text{ cm}^{-1}$  峰(D 峰)、代表结晶性良好的  $sp^2$  相  $1580\text{ cm}^{-1}$  峰(G 峰)<sup>[29-30]</sup>。和 Ni/BDD 样品相比,30 min 热处理后, G 峰明显说明 BDD 表面有结晶  $sp^2$  相生成<sup>[22-23]</sup>,

结合图 1c 可看出,表面覆盖的是碳纳米管。 $sp^2$  相碳比  $sp^3$  相碳对 Raman 激光的敏感度很高,但仍能表征出 BDD 的 C—B 峰和  $1332\text{ cm}^{-1}$  峰,说明生成的 CNTs 较少。而 90 min 热处理的样品, C—B 峰和金刚石峰消失,仅留有尖锐的 D 峰、G 峰,表明在  $H_2$  和 Ar 气氛高温热处理下,随退火时间的增加,催化产生的 CNTs 增加,石墨相碳覆盖 BDD 表面程度增加,这和 SEM 图得出的结论相符。

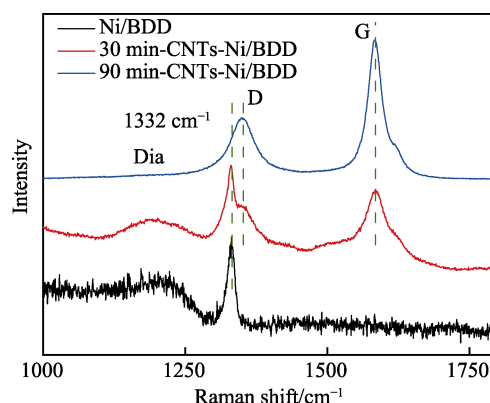


图 3 不同电极的 Raman 光谱图

Fig.3 Raman spectra of the Ni/BDD, 30 min-CNTs-Ni/BDD and 90 min-CNTs-Ni/BDD electrodes

## 2.2 电化学催化氧化性能

Ni 基电极用于催化氧化葡萄糖和  $NiOOH$  的形成密切相关,其形成和氧化作用受溶液中  $OH^-$  的浓度影响很大,且氧化峰电流随着 pH 的降低而下降。因此,根据大多数关于 Ni 基电极材料的报道,选择了  $0.1\text{ mol/L NaOH}$  溶液 ( $pH=13.0$ ) 作为支持溶液<sup>[31-32]</sup>。

图 4a—c 分别为纯 BDD、30 min-CNTs-Ni/BDD、90 min-CNTs-Ni/BDD 不同电极在  $0.1\text{ mol/L NaOH}$  支持溶液中,无葡萄糖和有  $1\text{ mmol/L}$  葡萄糖溶液时的循环伏安图(CV),扫描速率为  $50\text{ mV/s}$ 。图 4d 为不同电极 CV 图中的氧化峰电流柱形图,其中  $I_0$ 、 $I$  和  $\Delta I$  分别表示无葡萄糖、有  $1\text{ mmol/L}$  葡萄糖溶液时的氧化峰电流和两者的差值。图 4a 表明,纯 BDD 电极在 NaOH 溶液中没有氧化还原峰,同时电催化氧化葡萄

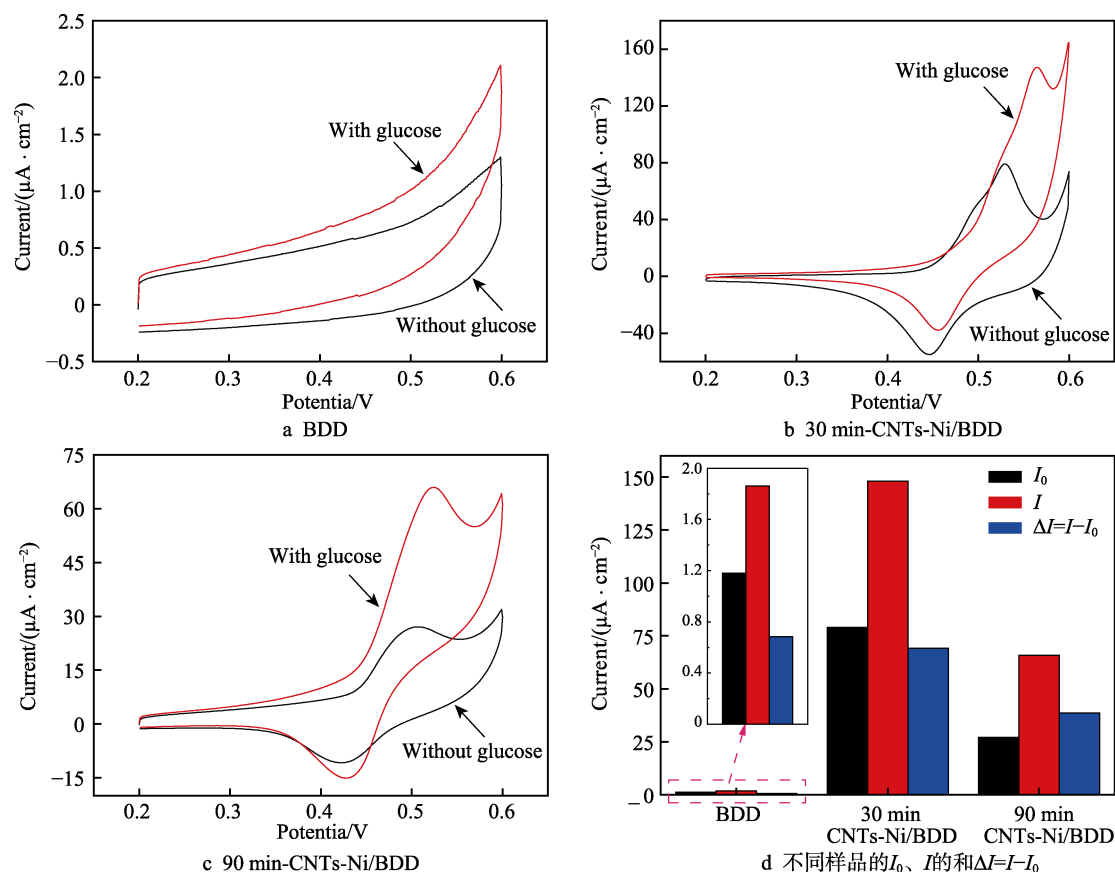
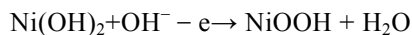


图4 有无葡萄糖时不同电极材料的循环伏安曲线以及氧化峰电流的比较

Fig.4 CVs and oxydation peak current of different electrodes with and without glucose: a) BDD; b) 30 min-CNTs-Ni/BDD; c) 90 min-CNTs-Ni/BDD; d) Oxidation peak current of different electrodes

糖的电流响应也很低。30、90 min 热处理的样品,在 0.1 mol/L NaOH 溶液中有一对明显的氧化还原峰,这和碱性溶液存在的  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiOOH}$  氧化还原对有关<sup>[33]</sup>。另外,当存在 1 mmol/L 葡萄糖溶液时,CV 曲线的峰电流有明显提升(图 3b、c)。这是由于  $\text{NiOOH}$  将葡萄糖氧化为葡萄糖内酯,本身被还原成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ <sup>[33]</sup>,导致生成物  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  增加,而反应物  $\text{NiOOH}$  减少,因此促进可逆反应  $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$  向正反应方向移动,表现为氧化峰电流的提升<sup>[34]</sup>,说明该复合电极对葡萄糖有显著的催化氧化作用。电极表面在 CV 循环过程中发生的化学反应和电子转移过程如图 5 所示,电极表面发生两个主要反应:一是在  $\text{OH}^-$  的参与下, $\text{Ni}(\text{OH})_2$  与电极发生电子转移,被氧化为  $\text{NiOOH}$ ;二是电极表面的活性物质  $\text{NiOOH}$  与吸附的葡萄糖分子发生电子转移,本身得电子被还原为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,葡萄糖被氧化为葡萄糖内酯。

循环伏安曲线测试过程中,电极表面发生的反应公式为:



比较不同热处理时间的样品,发现 BDD、30 min-CNTs-Ni/BDD、90 min-CNTs-Ni/BDD 电极的 CV 图中,1 mmol/L 葡萄糖引起的氧化峰电流提升值分别

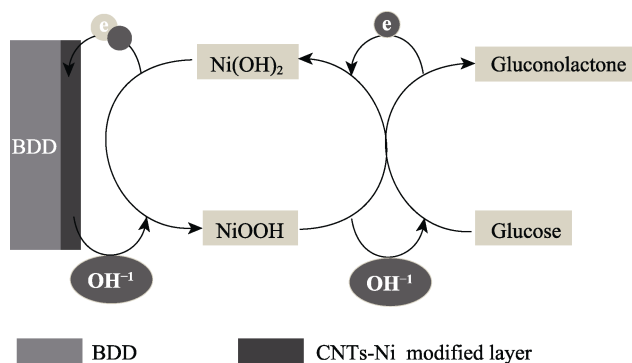


图5 复合电极催化氧化葡萄糖的反应机制

Fig.5 Reaction mechanism of catalytic oxidation of glucose on composite electrode

为 0.709、69.194、39.390  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。这说明 Ni 纳米颗粒和 CNTs 的共修饰对提升 BDD 电极的催化活性有极大的作用。这是由于 Ni 纳米颗粒对葡萄糖有良好的催化作用,并且复合 CNTs 增加了 BDD 电极的比表面积、电极活性位点,加之 CNTs 的存在增加了电子导电性,三者的“协同作用”使得复合电极对葡萄糖有良好的电催化性能。而 90 min-CNTs-Ni/BDD 电极的性能反而下降,原因是随着热处理时间的增加,变长的 CNTs 覆盖了 BDD 表面,同时也覆盖了具有催化活性的 Ni,使得 Ni 颗粒和葡萄糖溶液接触受限,

影响了催化效果。

## 2.3 葡萄糖的计时电流法测试

图 6 为不同电极在连续添加不同浓度葡萄糖溶液时的时间-电流曲线、电流响应与葡萄糖浓度关系的散点图、低浓度下时间-电流曲线的放大图以及对 30 min-CNTs-Ni/BDD 样品在不同葡萄糖浓度区间的线性拟合图。由图 6a 和图 6b 可知,不同电极的响应电流比较:30 min-CNTs-Ni/BDD>90 min-CNTs-Ni/BDD>> BDD,说明 30 min-CNTs-Ni/BDD 的催化氧化葡萄糖性能最好,这与电极的 CV 图展示的规律相符。

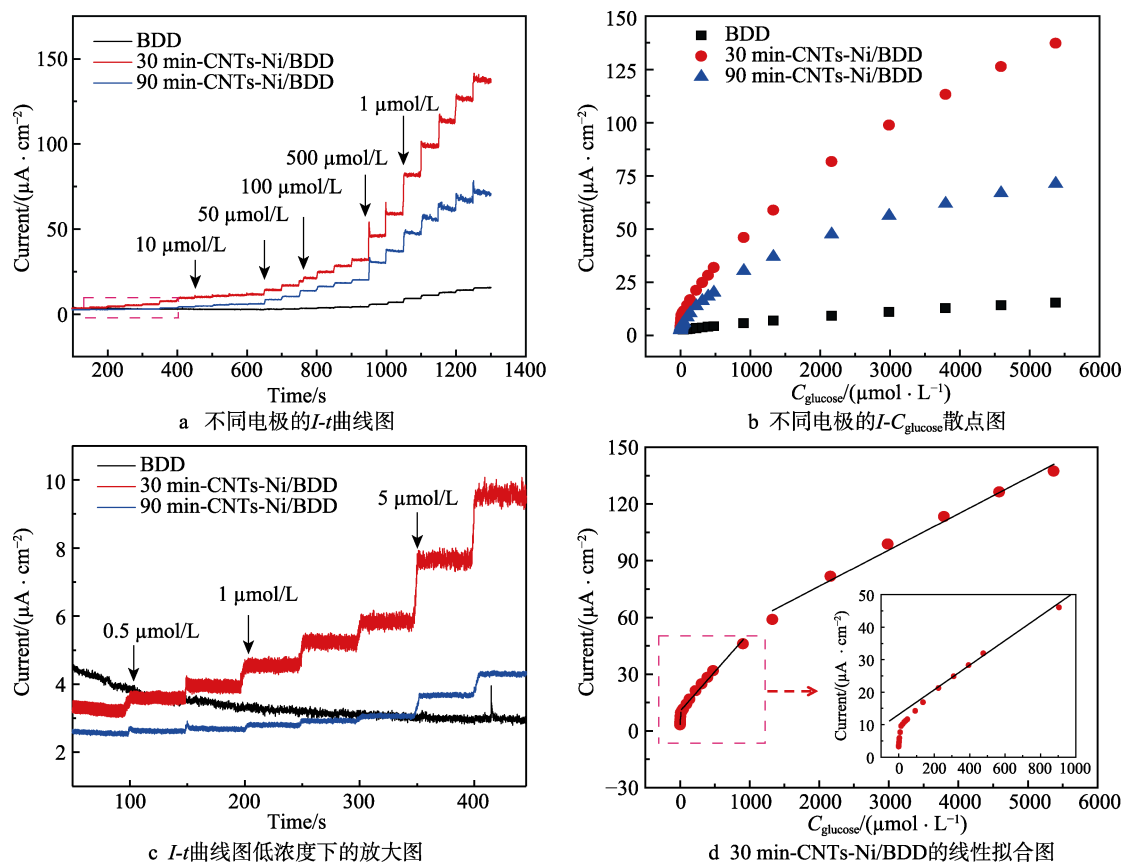


图 6 连续添加不同浓度葡萄糖时不同电极的电流响应

Fig.6 Amperometric response of the electrodes after being added with glucose in different concentrations: a)  $I-t$  curves; b)  $I-C_{\text{glucose}}$  scatter plot; c) Magnified images of  $I-t$  curves; d) Linear fitting curves of 30 min-CNTs-Ni/BDD electrode

2) 葡萄糖浓度范围为 0.020~1 mmol/L 时,线性方程为  $I=0.042\ 13c+10.255\ 89$ ,灵敏度为  $42\ \mu\text{A}/((\text{mmol/L})\cdot\text{cm}^2)$ ,线性相关系数为 0.984 76。

3) 葡萄糖浓度范围为 1.0~5.5 mmol/L 时,线性方程为  $I=0.019\ 12c+38.270\ 05$ ,灵敏度为  $19\ \mu\text{A}/((\text{mmol/L})\cdot\text{cm}^2)$ ,线性相关系数为 0.982 89。

根据电极在空白溶液中 11 次背景电流的信号,得出标准偏差为  $0.066\ 9\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,根据检测限计算公式  $\text{LOD}=3\sigma/S$  (其中  $\sigma$  为标准偏差,  $S$  为灵敏度),得  $\text{LOD}=0.42\ \mu\text{mol/L}$ ,信噪比  $S/N=3$ 。因此,在 0.005~0.02 mmol/L 浓度范围,灵敏度可达  $475\ \mu\text{A}/((\text{mmol/L})\cdot\text{cm}^2)$ ,LOD 为  $0.42\ \mu\text{mol/L}$ ,计算得到纯 BDD 的灵敏度为

对 30 min-CNTs-Ni/BDD 电极进行分析,当葡萄糖滴加入溶液后,该电极能在 5 s 内达到稳态电流,说明催化氧化葡萄糖速率很快。随着滴加浓度的增加,电流响应逐步增加。该复合电极对浓度低至  $0.5\ \mu\text{mol/L}$  的葡萄糖仍有明显的电流响应,表明其对低浓度的葡萄糖也具有非常优异的电催化活性。以浓度为横坐标,电流响应为纵坐标,拟合 30 min-CNTs-Ni/BDD 电极的散点图,得到如下线性方程:

1) 葡萄糖浓度范围为 0.005~0.02 mmol/L 时,线性方程为  $I=0.474\ 96c+3.574\ 04$ ,灵敏度为  $475\ \mu\text{A}/((\text{mmol/L})\cdot\text{cm}^2)$ ,线性相关系数为 0.981 82。

$5.3\ \mu\text{A}/((\text{mmol/L})\cdot\text{cm}^2)$ 。因此通过 Ni 和 CNTs 共修饰,极大地提升了 BDD 电极催化氧化葡萄糖的灵敏度。

## 3 结论

1) 以金刚石为固体碳源,在  $\text{H}_2$  和 Ar 混合气氛下,采用热催化处理表面沉积 Ni 的 BDD,催化生长了 CNTs,实现了 Ni 纳米颗粒和 CNTs 简单高效共修饰 BDD 电极,简化了 CNTs-Ni/BDD 复合电极的制备过程。

2) 热处理时间由 30 min 增加到 90 min, CNTs 长度变长, BDD 表面覆盖程度增加。但由于 Ni 沉降

在 BDD 表面, 被 CNTs 覆盖, 电化学性能反而下降。

3) 与热处理 90 min 相比, 热处理 30 min 的复合电极电化学性能更优异。30 min-CNTs-Ni/BDD 复合电极与热处理 90 min 相比, 在 0.005~0.02 mmol/L 浓度范围, 灵敏度可达到  $475 \mu\text{A}/((\text{mmol/L}) \cdot \text{cm}^2)$ , LOD 为  $0.42 \mu\text{mol/L}$ , 极大地提升了 BDD 电极的电化学性能, 为非酶葡萄糖电化学检测提供了一种可行的办法。

#### 参考文献:

- [1] ZHAO J, WU L, ZHI J. Non-enzymatic glucose detection using as-prepared boron-doped diamond thin-film electrodes[J]. *Analyst*, 2009, 134(4): 794-799.
- [2] MANSANO G R, EISELE A P P, DALL'ANTONIA L H, et al. Electroanalytical application of a boron-doped diamond electrode: Improving the simultaneous voltammetric determination of amlodipine and valsartan in urine and combined dosage forms[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2015, 738: 188-194.
- [3] LEE J, PARK S M. Direct electrochemical assay of glucose using boron-doped diamond electrodes[J]. *Analytica chimica acta*, 2005, 545(1): 27-32.
- [4] LUO D, WU L, ZHI J. Fabrication of boron-doped diamond nanorod forest electrodes and their application in nonenzymatic amperometric glucose biosensing[J]. *Acs nano*, 2009, 3(8): 2121-2128.
- [5] WEI D, LI M, GAO S, et al. Fabrication of nickel/nano-diamond/boron-doped diamond electrode for non-enzymatic glucose biosensor[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 187: 413-421.
- [6] ZANIN H, MAY P W, FERMIN D J, et al. Porous boron-doped diamond/carbon nanotube electrodes[J]. *ACS appl mater interfaces*, 2014, 6(2): 990.
- [7] PERALA S R K, KUMAR S. On the mechanism of metal nanoparticle synthesis in the Brust-Schiffrin method[J]. *Langmuir: The ACS journal of surfaces & colloids*, 2013, 29(31): 9863-9873.
- [8] HUTTON L A, VIDOTTI M, PATEL A N, et al. Electrodeposition of nickel hydroxide nanoparticles on boron-doped diamond electrodes for oxidative electrocatalysis[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2016, 115(5): 1649-1658.
- [9] TOGHILL 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 & actuators B chemical*, 2010, 147(2): 642-652.
- [10] LOURENCAO B C, SILVA T A, ZANIN H, et al. Promising electrochemical performance of high-surface-area boron-doped diamond/carbon nanotube electroanalytical sensors[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2016(9): 1-7.
- [11] SAINIO S, PALOMKI T, RHODE S, et al. Carbon nanotube (CNT) forest grown on diamond-like carbon (DLC) thin films significantly improves electrochemical sensitivity and selectivity towards dopamine[J]. *Sensors & actuators B chemical*, 2015, 211: 177-186.
- [12] YANG N, CHEN X, REN T, et al. Carbon nanotube based biosensors[J]. *Sensors & actuators B chemical*, 2015, 207(Pt A): 690-715.
- [13] RAOOF J B, OJANI R, HOSSEINI S R, et al. Fabrication of a bimetallic Cu/Pt particle-modified carbon nanotube paste electrode and its use for the electrocatalytic oxidation of methanol[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38(36): 16394-16401.
- [14] SUN A, ZHENG J, SHENG Q. A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on nickel and multi-walled carbon nanotubes nanohybrid films fabricated by one-step co-electrodeposition in ionic liquids[J]. *Electrochimica acta*, 2012, 65(1): 64-69.
- [15] TANG X, ZHANG B, XIAO C, et al. Carbon nanotube template synthesis of hierarchical NiCoO<sub>2</sub> composite for non-enzyme glucose detection[J]. *Sensors & actuators B chemical*, 2016, 222: 232-239.
- [16] HARRIS P J F. Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes[J]. *Carbon*, 2007, 45(2): 229-239.
- [17] GREEF N D, ZHANG L, MAGREZ A, et al. Direct growth of carbon nanotubes on carbon fibers: Effect of the CVD parameters on the degradation of mechanical properties of carbon fibers[J]. *Diamond & related materials*, 2015, 51: 39-48.
- [18] SETLUR A A, DOHERTY S P, DAI J Y, et al. A promising pathway to make multiwalled carbon nanotubes[J]. *Applied physics letters*, 2000, 76(21): 3008-3010.
- [19] AHMAD A, RAZALI M H, KASSIM K, et al. Synthesis of multiwalled carbon nanotubes supported on M/MCM-41 (M=Ni, Co and Fe) mesoporous catalyst by chemical vapour deposition method[J]. *Journal of porous materials*, 2017, 25: 1-9.
- [20] BOKHONOV B B, UKHINA A V, DUDINA D V, et al. Towards a better understanding of nickel/diamond interactions: The interface formation at low temperatures[J]. *RSC advances*, 2015, 5(64): 51799-51806.
- [21] HBERT C, RUFFINATTO S, EON D, et al. A composite material made of carbon nanotubes partially embedded in a nanocrystalline diamond film[J]. *Carbon*, 2013, 52(2): 408-417.
- [22] BERMAN D, DESHMUKH S A, NARAYANAN B, et al. Metal-induced rapid transformation of diamond into single

- and multilayer graphene on wafer scale[J]. *Nature communications*, 2016, 7: 12099.
- [23] GARC A J M, HE R, JIANG M P, et al. Multilayer graphene grown by precipitation upon cooling of nickel on diamond[J]. *Carbon*, 2011, 49(3): 1006-1012.
- [24] LI S, MA L, LONG H, et al. Enhanced electron field emission properties of diamond/microcrystalline graphite composite films synthesized by thermal catalytic etching[J]. *Applied surface science*, 2016, 367: 473-479.
- [25] SELLAM A, MISKA P, GHANBAJA J, et al. Catalytic growth of carbon nanowires on composite diamond/silicon substrates[J]. *Applied surface science*, 2014, 288(2): 702-709.
- [26] QI Y, LONG H, MA L, et al. Enhanced selectivity of boron doped diamond electrodes for the detection of dopamine and ascorbic acid by increasing the film thickness[J]. *Applied surface science*, 2016, 390: 882-889.
- [27] LIAO X Z, ZHANG R J, LEE C S, et al. The influence of boron doping on the structure and characteristics of diamond thin films[J]. *Diamond & related materials*, 1997, 6(2): 521-525.
- [28] DENG Z, LONG H, WEI Q, et al. High-performance non-enzymatic glucose sensor based on nickel-microcrystalline graphite-boron doped diamond complex electrode[J]. *Sensors & actuators B chemical*, 2016, 242: 825-834.
- [29] OBRAZTSOV A N, TYURNINA A V, OBRAZTSOVA E A, et al. Raman scattering characterization of cvd graphite films[J]. *Carbon*, 2008, 46(6): 963-968.
- [30] FERRARI A C, BASKO D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene[J]. *Nat nanotechnol*, 2013, 8(4): 235.
- [31] TOGHILL K E, COMPTON R G. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: A perspective and an evaluation[J]. *International journal of electrochemical science*, 2010, 5(9): 1246-1301.
- [32] YANG J, CHO M, LEE Y. Synthesis of hierarchical  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  hollow nanorod via chemical bath deposition and its glucose sensing performance[J]. *Sensors & actuators B chemical*, 2016, 222: 674-681.
- [33] CHOI T, KIM S H, LEE C W, et al. Synthesis of carbon nanotube-nickel nanocomposites using atomic layer deposition for high-performance non-enzymatic glucose sensing [J]. *Biosens bioelectron*, 2015, 63: 325-330.
- [34] BEGUM H, AHMED M S, JEON S. Ultra-fast and highly sensitive enzyme-free glucose biosensing on a nickel-nickel oxide core-shell electrode[J]. *RSC advances*, 2017, 7(6): 3554-3562.