

米粒状氧化铜化学修饰电极的制备及其对葡萄糖的检测

邓敏, 江奇, 段志虹, 刘青青, 蒋理, 卢晓英

(西南交通大学 超导与新能源研发中心, 生命科学与工程学院, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031)

摘要: 采用水热合成法与原位分解法相结合, 在不使用软模板和强碱条件下制备得到了米粒状氧化铜(CuO)。将得到的CuO材料与Nafion溶液混合, 制作成化学修饰电极(CME), 开展葡萄糖的无酶检测。采用X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分别对所制备的材料和电极的结构、形貌进行表征、分析。采用线性扫描伏安法、循环伏安法、安培响应和交流阻抗技术对所制备电极进行电化学性能测试。研究表明: 所制备的CuO形貌在微观下酷似米粒, 长度为0.5~1.0 μm, 直径为250~320 nm。当CuO修饰量为0.35 mg (电极表面积为0.22 cm²)时, 修饰电极对葡萄糖具有较好的电化学检测性能。在0.0357~2.361 mmol/L浓度范围内存在良好的线性关系, 其线性方程为: $I_{pa}(\text{mA}) = -0.00187 + 0.05239c$ (mmol/L), $R^2 = 0.998$ 。检出限为0.0647 μmol/L, 灵敏度为950.36 μA·L/(mmol·cm²), 且具有良好的选择性和可靠性。

关键词: 米粒状CuO; 化学修饰电极; 葡萄糖; 检测

中图分类号: O657 文献标识码: A

Rice-like CuO Chemically Modified Electrode: Preparation and Detection for Glucose

DENG Min, JIANG Qi, DUAN Zhi-Hong, LIU Qing-Qing, JIANG Li, LU Xiao-Ying

(Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (Ministry of Education of China), School of Life Science and Engineering, School of Electrical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: A novel rice-like copper oxide (CuO) was synthesized without using soft template and alkali by hydrothermal and *in-situ* decomposition methods. This rice-like CuO material was made into the chemically modified electrode (CME) with Nafion solution for non-enzymatic glucose sensing. Structure and morphology of the prepared material and electrode were characterized by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Electrochemical performances of the obtained electrodes were investigated by linear sweep voltammetry, cyclic voltammetry, amperometric response, and electrochemical impedance spectroscopy. Results show that morphology of the obtained CuO particle is similar to rice grain. And its length and diameter are between 0.5–1.0 μm and 250–320 nm, respectively. The CME with 0.35 mg rice-like CuO (with 0.22 cm² electrode surface area) has an obvious current response for glucose with the linear range from 0.0357 to 2.361 mmol/L, the linear equation $I_{pa}(\text{mA}) = -0.00187 + 0.05239c$ (mmol/L) ($R^2 = 0.998$), the detection limit 0.0647 μmol/L, and the sensitivity 950.36 μA·L/(mmol·cm²). Therefore, the prepared CuO CME shows a promise selectivity and reliability for detecting glucose.

收稿日期: 2018-04-27; 收到修改稿日期: 2018-05-28

基金项目: 国家自然科学基金(50907056, 51602266); 四川省重点研发计划(2017GZ0109); 四川省科技支撑项目(2016GZ0273, 2016GZ0275); 四川省学术与技术带头人培养基金
National Natural Science Foundation of China (50907056, 51602266); Sichuan Key Research and Development Program (2017GZ0109); Sichuan Science and Technology Support Projects (2016GZ0273, 2016GZ0275); Sichuan Academic and Technical Leaders Training Fund

作者简介: 邓敏(1991-), 女, 硕士研究生. E-mail: 3105a@swjtu.cn

通讯作者: 江奇, 教授. E-mail: jiangqi66@163.com

Key words: rice-like CuO; chemically modified electrode; glucose; detection

近年来,在生物技术、临床诊断和食品工业领域,快速、灵敏和准确地实现葡萄糖检测已变得十分重要^[1-2]。现有电化学检测方法中,无酶葡萄糖传感器因具有较高的稳定性而受到了极大的关注^[3]。许多金属(如 Pt、Au、Ni、Cu 等)、金属合金(如 Pt-Au、Ni-Au、Au-Pd、Cu-Ni、Co-Cu 等)和金属氧化物(如 Co_3O_4 、NiO、CuO 等)都被用于制备无酶葡萄糖传感器。其中,基于 CuO 的无酶葡萄糖传感器在葡萄糖氧化过程中表现出优良的电化学活性和合适的表面电荷而备受关注^[4-5]。

目前,在无酶葡萄糖传感器中,CuO 的制备方法主要有前驱体固态热转化法^[6]、湿化学法^[7]和水热法^[8]等。其中由于水热法具有产物纯度高、分散性好、晶形可控、成本低等优点,而被广泛应用于 CuO 的制备。但水热法制备 CuO 时工艺复杂,规模化生产困难,所用的软模板(如聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基苯磺酸钠、聚乙二醇)和强碱(如 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH)又会造成环境污染等问题^[9-11]。为解决此问题,本研究将水热合成法与原位分解法相结合,在不使用软模板和强碱的条件下,通过控制反应物的配比、添加顺序和添加速度等来控制铜离子的络合、前驱体的生长与分解,在环保和简单条件下制备得到了 CuO 颗粒,实现了 CuO 的无模板和无强碱化水热法制备。将所得 CuO 颗粒与全氟化磺酸酯(Nafion 溶液)混合^[12-13],制作成化学修饰电极(Chemically Modified Electrode, CME),开展对葡萄糖的电化学检测,表现出良好的选择性和稳定性。

1 实验方法

1.1 CuO 的制备

按化学计量比 3 : 2,将 1 mol/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液以 90 mL/h 的速度,通过恒流泵滴加到 1 mol/L 的尿素溶液中。滴加完成后,磁力搅拌 20 min,使溶液混合均匀后移入反应釜中,130 °C 反应 5 h。所得样品经抽滤,分别用蒸馏水、无水乙醇洗涤,60 °C 真空下干燥后,在玛瑙研钵中研磨成粉末。最后在 450 °C 下煅烧 4 h,得到 CuO 粉末。

1.2 CME 的制备

将上面所得 CuO 粉末按 10 mg/mL 的浓度分散到无水乙醇中,再加入适量 Nafion 溶液($m_{\text{CuO}} : m_{\text{Nafion}} = 10 : 1.3$),超声分散 2 h,得到 CuO 修饰液。采用可调式移液器量取不同量修饰液(分别含

CuO 的量为 0.05、0.10、0.15、0.25、0.35、0.50 和 0.70 mg)滴涂于经打磨、抛光处理的石墨电极($\phi = 5.3$ mm,表面积为 0.22 cm^2 ,下同)表面,分 3 次滴涂,每次滴涂后红外干燥 5 min,得到 CuO/Nafion-CME。同时按上述相似方法,制得 Nafion-CME,作为对比电极。

1.3 结构与电化学表征

样品的形貌和结构采用 XRD (Oxford Phenix) 和 SEM (JSM-7001F) 进行表征分析。电化学测试采用三电极体系:饱和甘汞电极(Saturated Calomel Electrode, SCE)为参比电极,铂片电极为对电极,修饰电极为工作电极。线性扫描伏安法(Linear Sweep Voltammetry, LSV)、循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)、安培响应(Amperometric response, $I-t$)和电化学交流阻抗(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)均使用电化学工作站(CHI 660E)进行测试。LSV 和 CV 的测试范围为 0~1.0 V,扫描速率为 5 mV/s。 $I-t$ 的测试时间为 0~1300 s,电位为 0.6 V。EIS 的测试频率为 0.01 Hz~100 kHz。其中 0.1 mol/L NaOH 溶液(pH=13)作为空白溶液,含有 4 mmol/L 葡萄糖的 0.1 mol/L NaOH 溶液作为检测溶液。

2 结果与讨论

2.1 CuO 的结构及形貌分析

CuO 和 CME 的制备过程(图 1(a))中, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴加入尿素溶液中的速度和量对所获 CuO 颗粒具有重要的影响。控制滴入的顺序可保证溶液的碱性环境;控制滴加速度可保证反应初期(晶核形成期)的碱性强弱;控制两种溶液的配比可控制所得 CuO 前驱体的成分;控制铜离子与配体之间的络合反应和程度可控制 CuO 前驱体的生长。所制备的 CuO 的晶体结构和形貌(图 1(b)~(d))显示,在 2θ 为 32.475°、35.533°、38.723°、39.103°、46.492°、48.775°、51.453°、53.487°、58.330°、61.520°、65.851°、66.363°、68.265°、72.347°以及 75.025°处出现了明显的衍射峰(图 1(b)),分别对应于单斜晶系结构 CuO (PDF 89-5895)的(110)、(002)、(111)、(200)、($\bar{1}$ 12)、(202)、(112)、(020)、(202)、($\bar{1}$ 13)、($\bar{3}$ 11)、(310)、(220)、(311)以及(222)晶面。图中衍射峰峰强较大,表明所得 CuO 具有良好的结晶度^[14]。另外,通过 Jade 6 拟合精修,得到其晶胞参数分别为: $a=0.46811$ nm、

$b=0.34246$ nm 和 $c=0.51291$ nm。从图 1(c)~(d)中可以看出,所制备的 CuO 表面光滑,长度约 $0.5\sim 1.0$ μm ,直径约 $250\sim 320$ nm,似米粒。制作成 CME 后,可均匀地分散在电极表面(图 1(d)),仍然保持原有的米粒状结构,且米粒状结构具有向外生长的趋势,可为检测物质和修饰材料提供更多的接触位点。与 Rajkumar 等^[15]加入强碱获得的片状结构 CuO 和 Wang 等^[16]加入软模板制备得到的球状结构 CuO 相比,无模板和无强碱方法的操作更加简单和更加环保,且也能得到一定形貌的 CuO 颗粒。

2.2 葡萄糖的电催化氧化

图 2(a)为不同 CMEs 在空白溶液和检测溶液中的 CV 曲线。基于 Nafion-CME 的 CV 曲线,在空白溶液和检测溶液中,均未出现明显的氧化峰,说明单以 Nafion 修饰的 CME 对葡萄糖无响应,它的出现不会干扰 CuO 的检测结果。而基于 CuO/Nafion-CME 的 CV 曲线, $+0.6$ V 处出现了明显的氧化峰,这归因

于 Cu(II)/Cu(III)氧化还原电对参与葡萄糖的氧化过程,具体如下方方程所示^[11, 14]:

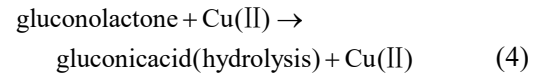
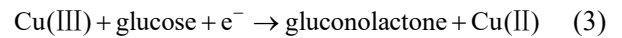
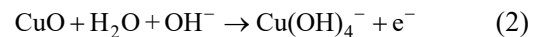


图 2(b)~(c)为 CuO 不同修饰量修饰电极在 10.0 mmol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 0.5 mol/L KCl 溶液中的 EIS 图谱。EIS 图谱一般由高频区的半圆、中频区的 45° 直线(Warburg 曲线)和低频区的斜线组成。其中高频区半圆与实轴的交点代表体系的欧姆电阻(R_s),半圆的半径代表电荷转移电阻(R_{ct}),Warburg 曲线代表离子的扩散能力,斜线代表电极表面的粗糙程度和比表面积^[17]。图 2(b)~(c)中的 7 条 EIS 曲线均由高频区的半圆和低频区的斜线组成。只有 0.15 、 0.25 和 0.35 mg CuO 的 EIS 曲线具有明显的 Warburg 曲线,说明离子扩散能力较好。其中 R_s 分别是: 76.6 、 77.3 、 81.8 、 87.6 、 189.8 、 241.4 和 395.0 Ω , 呈现不断上升趋势; R_{ct} 分别是: 27.1 、 230.4 、 482.8 、 639.9 、 655.4 、 2741.1 和 3896.5 Ω , 也呈现随 CuO 修饰量的增加,不断增大的趋势,这归因于 CuO 的半导体性质^[18]。斜率也呈上升趋势,表明电极表面粗糙度增加和比面积的扩大。同时,从图 2(d)的 R_{ct} 与 CuO 修饰量之间的关系曲线可知,在 CuO 修饰量为 0.35 mg 之后, R_{ct} 急剧增大。这对于修饰电极是不利的,因此最佳修饰量为 0.35 mg, 并且其 R_{ct} 远远低于文献报道的纳米颗粒状 CuO^[12]和纳米棒状 CuO^[19]。

图 3 为不同修饰量修饰电极在检测溶液中的 LSV 曲线(a)和所得峰电流、峰电位与 CuO 修饰量之间的关系图(b)。由图 3 可知,随着 CuO 修饰量从 0.05 增加到 0.35 mg,氧化峰峰电流不断增大;随着 CuO 修饰量继续从 0.35 增加到 0.70 mg,则出现不断减小的趋势。这一现象提示: CuO 修饰量从 0.05 增加到 0.35 mg 时的峰电流增加,是 CuO 催化位点增加的结果,在超过 0.35 mg CuO 修饰量后,峰电流的快速下降是 R_{ct} 增大的结果(图 2(d))^[20]。同时,随着 CuO 修饰量从 0.05 增加到 0.70 mg,氧化峰峰电位呈现先降后升的趋势。考虑到氧化峰电位越小、过电位越小、检测性能就越好,结合图 2 和图 3 的结果可知,本研究米粒状 CuO 的最佳修饰量为 0.35 mg,此时电极具有最大的氧化峰电流和较小的过电位。因此,将 0.35 mg 米粒状 CuO 制备的 CuO/Nafion-CME(命名为 S 电极)用于后续的葡萄糖检测。

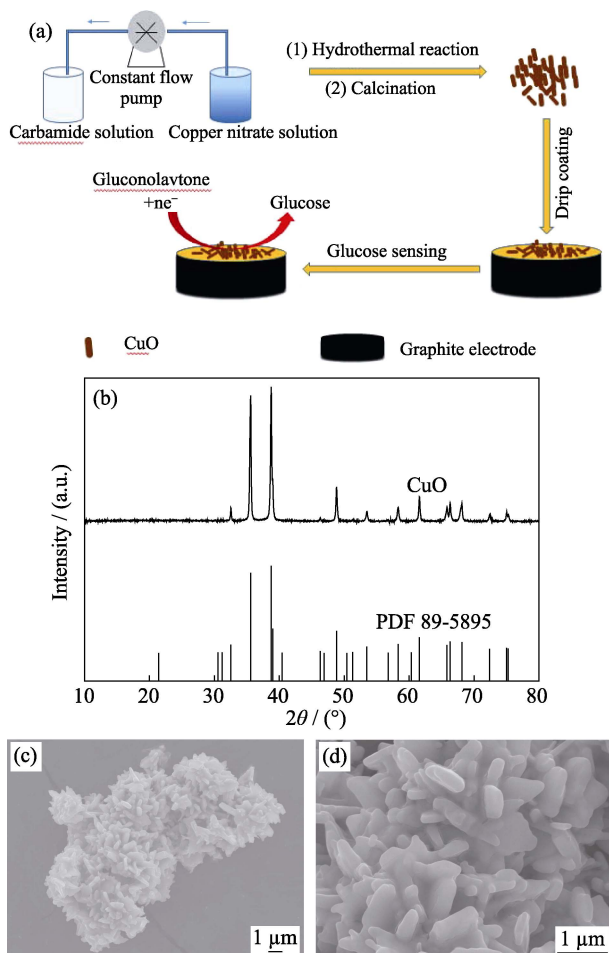


图 1 CuO 和 CME 的制备过程示意图(a)及 CuO 的 XRD 图谱(b)及其 SEM 照片(c)~(d)

Fig. 1 Schematic diagram of the CuO and CME preparation process (a), and XRD patterns of CuO (b) and SEM images of CuO (c~d)

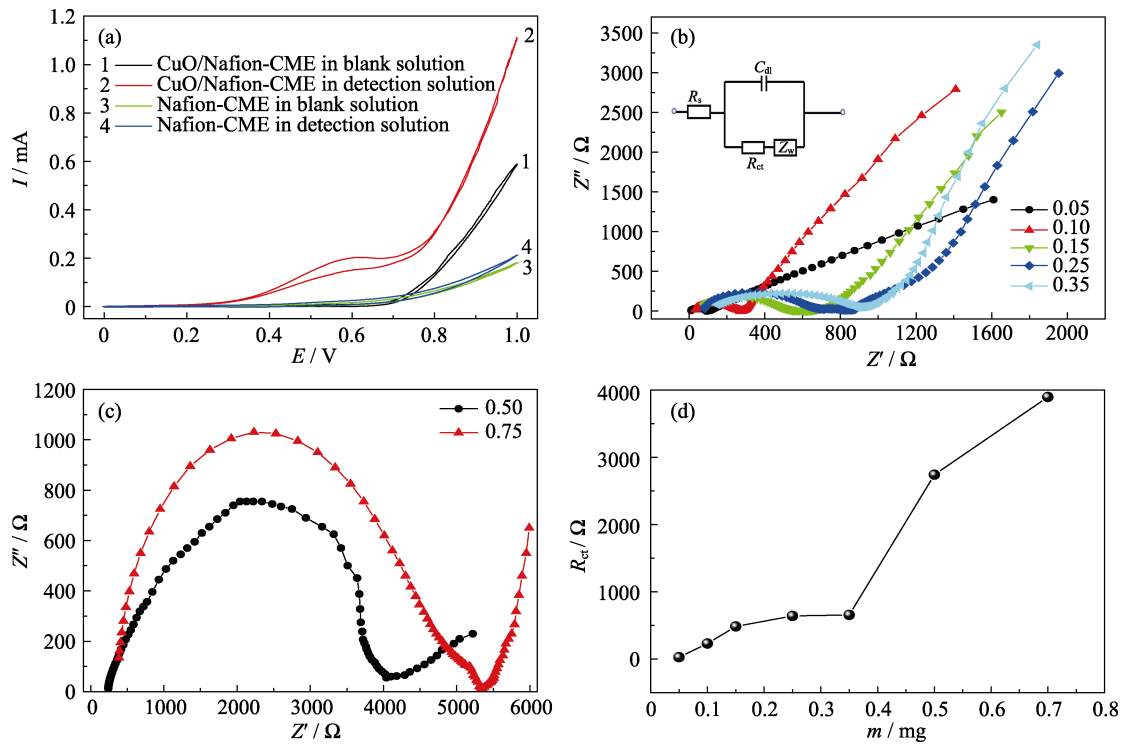


图 2 不同 CMEs 在空白溶液和检测溶液中的 CV 曲线(a); 不同修饰量 CuO/Nafion-CMEs 在 10 mmol/L $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 的 0.5 mol/L KCl 溶液中的 EIS 图谱(b, c, 插图为其等效电路图)和电荷转移电阻(R_{ct})与 CuO 修饰量之间的关系曲线(d)
 Fig. 2 CV curves of different CMEs in blank and samples (a), EIS curves of the different CuO/Nafion-CMEs in 0.5 mol/L KCl solution and 10 mmol/L $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ (b, c) with inset showing the equivalent circuit diagram, and the relationship between the electron transfer resistance (R_{ct}) and the CuO modified amount (d)

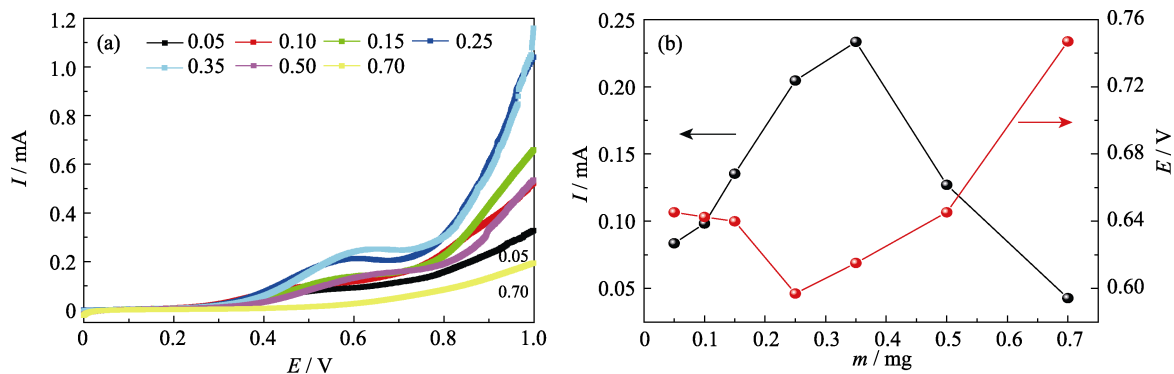


图 3 不同修饰量 CuO 修饰电极在检测溶液中的 LSV 曲线(a)和所得峰电流、峰电位与 CuO 修饰量之间的关系(b)
 Fig. 3 LSV curves of the different CuO/Nafion-CMEs in sample solution (a) and relationship between the peak current, the peak potential and the CuO modified amount (b)

图 4 为 S 电极在检测溶液中不同扫速下的 CV 曲线(a)以及所得氧化峰峰电流与扫速的关系曲线(b)。由图 4(a)可知, 在 5~250 mV/s 范围内, 氧化峰峰电流随扫速的增大而增加, 且峰电位也随之正移。由图 4(b)可知, 葡萄糖的峰电流与扫速之间存在良好的线性关系, 线性方程为: $I_{pa}(mA)=0.20901+ 0.00154 v(mV/s)$, $R^2=0.998$, 表明在 S 电极表面的此反应是一个表面吸附控制的电化学过程, 与文献报道的饼干状 CuO-CME 的电化学行为一致^[21]。

2.3 安培响应法检测葡萄糖

图 5(a)是 S 电极在空白溶液中加入不同量葡萄

糖的 $I-t$ 曲线, 工作电位为 0.6 V。由图可知, 向空白溶液中连续滴加入不同量的葡萄糖时, 随着葡萄糖浓度的增加, 氧化电流急剧增大, 并且该电极的电流在 4 s 内就能够达到稳定, 这是一个较快的响应过程, 说明该材料具有良好的电催化、传质和电子传递性能。图 5(b)为所得响应电流(I_{pa})与葡萄糖浓度(c)之间的关系曲线。由图可知, 随着葡萄糖浓度的增加, 响应电流也会增加, 并且在 0.0357~2.361 mmol/L 浓度范围内, 存在良好的线性关系, 其线性方程为: $I_{pa}(mA)=-0.00187+0.05239 c(mmol/L)$, $R^2=0.998$ 。从曲线斜率求得, 灵敏度为 $950.36 \mu A \cdot L/(mmol \cdot cm^2)$ 。

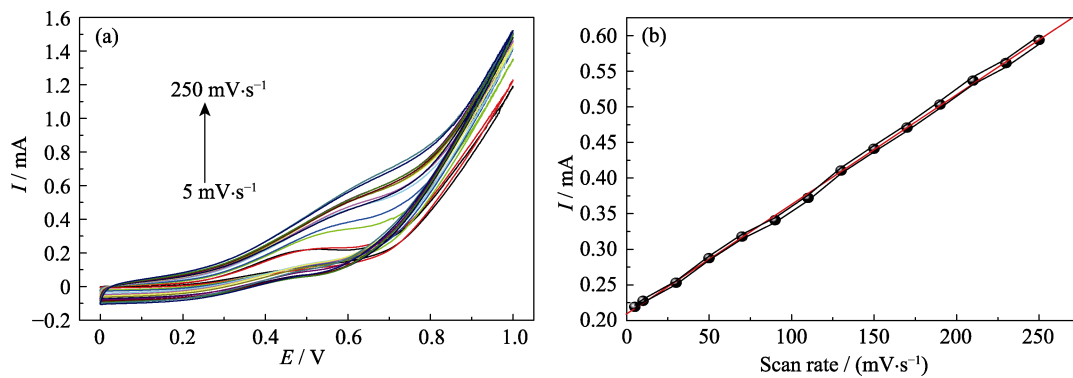


图 4 S 电极在检测溶液中不同扫速下的 CV 曲线(a)和所得氧化峰峰电流与扫速之间的关系曲线(b)
Fig. 4 CV curves of the S electrode in detection solution at different scan rates (a) and relationship between the oxidation peak current and the scan rate (b)

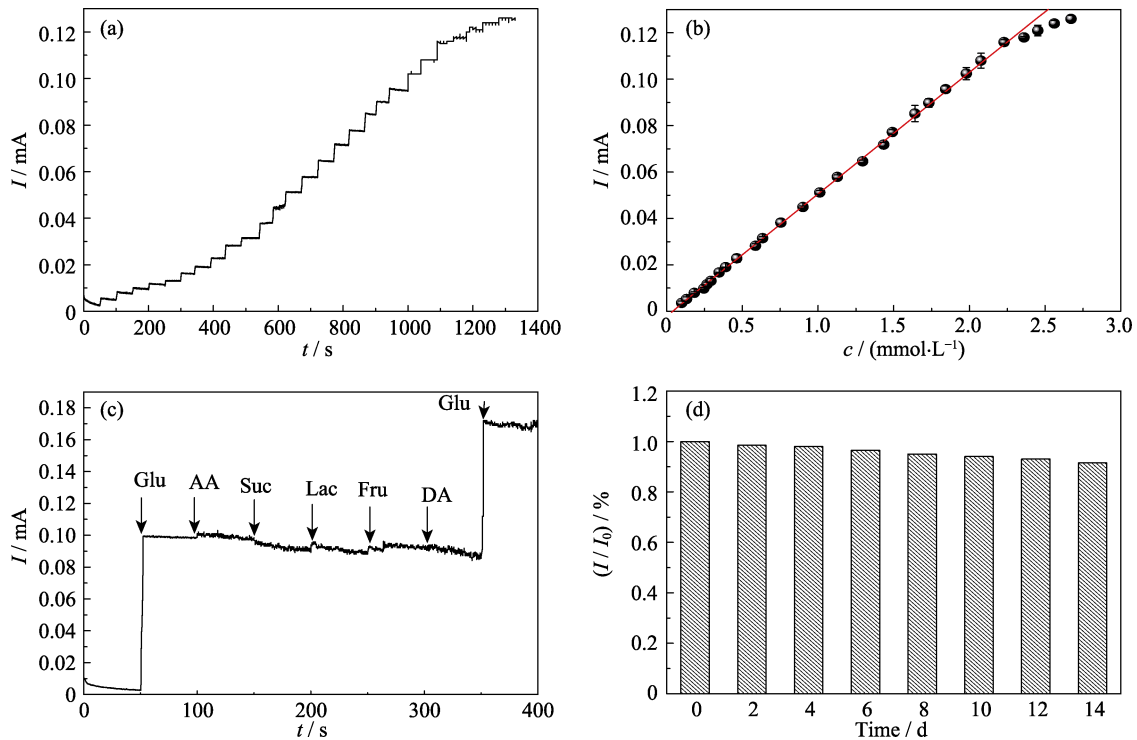


图 5 S 电极在空白溶液中连续加入葡萄糖的 $I-t$ 曲线(a), 所得响应电流与葡萄糖浓度之间的关系曲线(b), 抗干扰测试实验(c)和稳定性测试实验(d)结果

Fig. 5 $I-t$ curves of the S electrode in blank solution with continuous dropping glucose (a), the relationship between the response current and the glucose concentration (b), the results of anti-interference experiments (c), and the stability experiments (d)

当信噪比为 3 时, 检出限为 $0.0647 \mu\text{mol/L}$ 。将此电化学检测性能与其他基于水热法所制备 CuO 的无酶葡萄糖传感器进行比较, 结果见表 1。本研究的 S 电极表现出了远优于强碱条件下所制备花状 CuO ($0.5 \mu\text{mol/L}$)^[5]、牡丹状 CuO ($0.5 \mu\text{mol/L}$)^[24]和在软模板条件下制备的三明治状 CuO ($1.0 \mu\text{mol/L}$)^[14]的检出限, 体现出无强碱、无模板制备出米粒状 CuO 的优势(表面和边缘上易产生催化活性位点)。同时, S 电极还表现出远高于使用强碱制备的球状 CuO ($349.6 \mu\text{A}\cdot\text{L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm}^2)$)^[8]、花状 CuO ($383 \mu\text{A}\cdot\text{L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm}^2)$)^[10]和使用软模板制备的球状 CuO ($26.59 \mu\text{A}\cdot\text{L}/(\text{mmol}\cdot\text{cm}^2)$)^[22]

的灵敏度。这些结果都证明, 经无强碱、无模板所制备的米粒状 CuO 可以用于葡萄糖的无酶检测, 且在某些方面表现出更好的性能。但同时, 由于此法所得的米粒状 CuO 为微米级, 堆积密度较高, 影响了其线性响应范围, 因此下一步研究将集中于降低 CuO 颗粒的尺寸, 以扩大检测线性响应范围, 扩大无强碱、无模板制备方法的应用范围。

2.4 选择性、稳定性和可靠性

为验证所研制 S 电极的选择性, 进行了常见葡萄糖干扰物质如抗坏血酸(AA)、蔗糖(Sucrose)、乳糖(Lactose)、果糖(Fructose)和多巴胺(DA)等的干扰

表 1 S 电极与其他报道的无酶葡萄糖传感器检测性能的比较
Table 1 Comparison of detection performances of the S electrode and those non-enzymatic glucose sensors reported elsewhere

Electrode materials	Linear range/(mmol·L ⁻¹)	Sensitivity/(μA·L·mmol ⁻¹ ·cm ⁻²)	Detection limit/(μmol·L ⁻¹)	Ref.
Flower-structured CuO	0.01–0.20	1830	8	[5]
Microspheres-structured CuO	0.001–4.000	349.6	0.50	[8]
Microflowers-structured CuO	0.05–3.00	383	10	[10]
Sandwich-structured CuO	0–3.2	5342.8	1.0	[14]
Microspheres-structured CuO	2–9	26.59	20.6	[22]
Cob-like CuO	0.005–1.600	726.9	2	[23]
Peony-like CuO	0.001–4.000	1322	0.5	[24]
Rice-like CuO	0.0357–2.3610	950.36	0.0647	This work

表 2 S 电极对葡萄糖的回收率
Table 2 Data of recovery experiments of the S electrode for glucose

Samples	Detected/(mmol·L ⁻¹)	Added/(mmol·L ⁻¹)	Found/(mmol·L ⁻¹)	Recovery/%	RSD/(%, n=5)
1	0.893	0.200	1.088	97.50	1.9
2	0.893	0.400	1.279	96.50	2.3
3	0.893	0.600	1.482	98.17	1.5
4	0.893	0.800	1.672	97.38	2.5

测试^[25]。在电位+0.6 V 条件下, 向空白溶液中连续滴加 2 mmol/L 葡萄糖和 0.5 mmol/L 干扰物质, 进行干扰测试, 结果显示(图 5(c)), 这些干扰物质对修饰电极响应葡萄糖的能力几乎不受影响, 证明所得 S 电极对葡萄糖具有良好的选择性。

室温条件下, S 电极保存于干燥器中, 其稳定性实验每两天进行一次(图 5(d)), 14 d 后对葡萄糖的电化学响应能力可以保持在第一次测试数据的 91.5%, 显著优于文献报道中的花状和椭球状 CuO-CMEs^[26-27], 显示了较好的稳定性。

为验证所研制电极的可靠性, 本研究进行了样品加标回收实验(表 2)。该电极的葡萄糖回收率在 96.50%~98.17%之间, 同时每个浓度 5 个平行测试得到的相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)小于 2.5%。因此, 所得 S 电极对葡萄糖的检测结果具有良好的可靠性。

3 结论

通过水热合成和原位分解相结合的方法, 以尿素和硝酸铜为原料, 通过严格控制尿素和硝酸铜的滴加顺序、用量与速度, 可在不使用软模板和强碱的条件下, 制备得到米粒状 CuO 颗粒。以此米粒状 CuO 与 Nafion 溶液混合, 制作成的 CME, 可用于无酶葡萄糖的检测。得益于 CuO 的米粒状形貌和制作成 CME 时的外向生长模式, 此修饰电极对葡萄糖表现较好的检测性能: 在 0.0357~2.361 mmol/L 浓

度范围内, 存在良好的线性关系, 其线性方程为: $I_{pa}(\text{mA}) = -0.00187 + 0.05239 c(\text{mmol/L})$, $R^2 = 0.998$ 。检出限为 0.0647 μmol/L, 灵敏度是 950.36 μA·L/(mmol·cm²), 且具有良好的选择性、稳定性和可靠性。

参考文献:

- [1] LU N, SHAO C, LI X, *et al.* CuO/Cu₂O nanofibers as electrode materials for non-enzymatic glucose sensors with improved sensitivity. *RSC Adv*, 2014, **4**(59): 31056–31061.
- [2] ZHANG J, MA J, ZHANG S, *et al.* A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles decorated carbon spheres. *Sens. Actuators B*, 2015, **211**(7): 385–391.
- [3] WANG X, GE C, CHEN K, *et al.* An ultrasensitive non-enzymatic glucose sensors based on controlled petal-like CuO nanostructure. *Electrochim. Acta*, 2018, **259**(1): 225–232.
- [4] MONDAL S, MADHURI R, SHARMA P K. CuO nanostructure modified pencil graphite electrode for non-enzymatic detection of glucose. *AIP Conference Proceedings*, 2017, **1832**(1): 050011–1–3.
- [5] CHAWLA M, SHARMA V, RANDHAWA J K. Facile one pot synthesis of CuO nanostructures and their effect on nonenzymatic glucose biosensing. *Electrocatalysis*, 2017, **8**(1): 27–35.
- [6] GOU X, SUN S, YANG Q, *et al.* A very facile strategy for the synthesis of ultrathin CuO nanorods towards non-enzymatic glucose sensing. *New J. Chem.*, 2018, **42**(8): 6364–6369.
- [7] YUAN R, LI H, YIN X, *et al.* 3D CuO nanosheet wrapped nanofilm grown on Cu foil for high-performance non-enzymatic glucose biosensor electrode. *Talanta*, 2017, **174**(20): 514–520.
- [8] LIU X, YANG Y, LIU R, *et al.* Synthesis of porous CuO microspheres assembled from (001) facet-exposed nanocrystals with excellent glucose-sensing performance. *J. Alloy. Compd*, 2017, **718**(29): 304–310.
- [9] KHAYYAT S A, ANSARI S G, UMAR A. Glucose sensor based on copper oxide nanostructures. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2014,

- 14(5):** 3569–3574.
- [10] MAHMOUD B G, KHAIRY M, RASHWAN F A. Self-assembly of porous copper oxide hierarchical nanostructures for selective determinations of glucose and ascorbic acid. *RSC Adv.*, 2016, **6(18)**: 14474–14482.
- [11] KHAN R, AHMAD R, RAI P. Glucose-assisted synthesis of Cu₂O shuriken-like nanostructures and their application as nonenzymatic glucose biosensors. *Sens. Actuators B*, 2014, **203(14)**: 471–476.
- [12] ALIZADEH T, MIRZAGHOLIPUR S. A Nafion-free non-enzymatic amperometric glucose sensor based on copper oxide nanoparticles-graphene nanocomposite. *Sens. Actuators B*, 2014, **198(9)**: 438–447.
- [13] XIANG C L, ZOU Y J, XIE J J, *et al.* Nafion-modified glassy carbon electrode for trace determination of indium. *Anal. Lett.*, 2005, **38(13)**: 2045–2055.
- [14] MEHER S K, RAO G R. Archetypal sandwich-structured CuO for high performance non-enzymatic sensing of glucose. *Nanoscale*, 2013, **5(5)**: 2089–2099.
- [15] JANA R, DEY A, DAS M, *et al.* Improving performance of device made up of CuO nanoparticles synthesized by hydrothermal over the reflux method. *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **452(27)**: 155–164.
- [16] WANG D, YAN B, SONG C, *et al.* Synthesis of hierarchical self-assembled CuO and their structure-enhanced photocatalytic performance. *J. Electro. Mater.*, 2018, **47(1)**: 744–750.
- [17] LUO J, JIANG S S, ZHANG H Y, *et al.* A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode. *Anal. Chim. Acta*, 2012, **709(1)**: 47–53.
- [18] LI K, FAN G L, YANG L, *et al.* Novel ultrasensitive non-enzymatic glucose sensors based on controlled flower-like CuO hierarchical films. *Sens. Actuators B*, 2014, **199(10)**: 175–182.
- [19] WANG X, LIU E, ZHANG X. Non-enzymatic glucose biosensor based on copper oxide-reduced graphene oxide nanocomposites synthesized from water-isopropanol solution. *Electrochim. Acta*, 2014, **130(16)**: 253–260.
- [20] ZHANG Y, LIU Y, SU L, *et al.* CuO nanowires based sensitive and selective non-enzymatic glucose detection. *Sens. Actuators B*, 2014, **191(2)**: 86–93.
- [21] VELMURUGAN M, KARIKALAN N, CHEN S J. Synthesis and characterizations of biscuit-like copper oxide for the non-enzymatic glucose sensor applications. *Colloid Interf. Sci.*, 2017, **493(9)**: 349–355.
- [22] SARAF M, NATARAJAN K, MOBIN S M. Non-enzymatic amperometric sensing of glucose by employing sucrose templated microspheres of copper oxide (CuO). *Dalton T.*, 2016, **45(13)**: 5833–5840.
- [23] JI X, WANG A, ZHAO Q. Direct growth of copper oxide films on Ti substrate for nonenzymatic glucose sensors. *J. Nanomater.*, 2014, **2014(2)**: 287303–1–5.
- [24] MA X G, ZHAO Q, WANG H, *et al.* Controlled synthesis of CuO from needle to flower-like particle morphologies for highly sensitive glucose detection. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, **12**: 8217–8226.
- [25] YANG S, LI G, WANG D, *et al.* Synthesis of nanoneedle-like copper oxide on N-doped reduced graphene oxide: a three-dimensional hybrid for nonenzymatic glucose sensor. *Sens. Actuators B*, 2017, **238(1)**: 588–595.
- [26] ZHANG X, SUN S, LÜ J, *et al.* Nanoparticle-aggregated CuO nanoellipsoids for high-performance non-enzymatic glucose detection. *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2(26)**: 10073–10080.
- [27] VINOTH V, SHERGILIN T D, ASIRI A M, *et al.* Facile synthesis of copper oxide microflowers for nonenzymatic glucose sensor applications. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, 2018, **82(8)**: 31–38.