



柔性氧化亚铜基非酶葡萄糖传感器的制备及其传感行为

李 敏, 魏 磊, 李帅帅, 刘爱萍

(浙江理工大学理学院, 杭州 310018)

摘 要: 采用一步湿化学法制备立方氧化亚铜(Cu_2O)晶体, 通过磁控溅射技术在聚酰亚胺柔性衬底上沉积图案化的金薄膜, 构建以 Cu_2O 为工作电极、银/氯化银为参比电极, 金为对电极的电化学三电极结构, 并将该三电极结构作为非酶葡萄糖传感器。实验结果表明: 该柔性传感器可以承受弯曲、折叠、扭曲等多种变形; 对葡萄糖分子表现出良好的电催化活性, 可检测的葡萄糖浓度线性范围为 $10.0 \mu\text{mol/L} \sim 7.0 \text{ mmol/L}$, 灵敏度高达 $346.1 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$, 检出限低达 $10.0 \mu\text{mol/L}$; 对抗坏血酸、尿酸、多巴胺和其他离子等物质具有很强的抗干扰性, 并且传感器在弯曲达到 45° 时依然能够正常工作, 催化性能稳定。

关键词: 立方氧化亚铜晶体; 柔性电子器件; 非酶葡萄糖传感器; 催化活性

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2020) 01-0039-07

Fabrication and sensing behavior of flexible non-enzymatic glucose sensor based on cuprous oxide crystals

LI Min, WEI Lei, LI Shuaishuai, LIU Aiping

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The cubic cuprous oxide (Cu_2O) crystals were prepared by a simple one-step wet chemistry method. The patterned gold nanoparticle film deposited on the soft polyimide substrate with magnetron sputtering technology was used to construct the electrochemical three-electrode structure in which Cu_2O was used as the working electrode, Ag/AgCl as the reference electrode and gold as the counter electrode. And, the three-electrode structure was applied as the non-enzymatic glucose sensor. The results showed that flexible sensor could withstand bending, folding, twisting and other deformations. It presented excellent electrocatalytic activity for glucose oxidation. The linear range of detectable glucose concentration was from $10.0 \mu\text{mol/L}$ to 7.0 mmol/L ; the sensitivity was as high as $346.1 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ and the detection limit was low as $10.0 \mu\text{mol/L}$. The glucose sensor exhibited great anti-interference ability to ascorbic acid, uric acid, dopamine and other ionic chemicals. In addition, when the sensor was bended to 45° , it still could work normally and keep stable catalytic stability.

Key words: cubic cuprous oxide crystal; flexible electronic device; non-enzymatic glucose sensor; catalytic activity

收稿日期: 2019-04-18 网络出版日期: 2019-06-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(51572242)

作者简介: 李 敏(1994-), 女, 江苏扬州人, 硕士研究生, 主要从事柔性化学传感器方面的研究。

通信作者: 刘爱萍, E-mail: aipingwz@163.com

0 引言

糖尿病是一种慢性疾病,能引起多种并发症,给人类、社会和经济带来很多负面影响^[1-2]。目前,人类还无法根治糖尿病,只能监测血糖的变化并通过药物将其控制在合理范围。因此,开发灵敏度高、抗干扰性好、价格便宜、稳定性好的葡萄糖传感器,并将之用于糖尿病的监测,具有广阔的发展前景。酶基葡萄糖传感器具有灵敏度高和选择性好等优势,但由于酶固定过程复杂、易受环境因素影响、制作成本较高,酶基葡萄糖传感器的大规模应用受到限制^[3]。目前非酶葡萄糖传感器也引起广泛关注^[4-5],多种金属和金属氧化物已用于研制非酶葡萄糖传感器^[6-9]。其中,铜及其氧化物,特别是氧化亚铜(Cu_2O)对葡萄糖分子表现出较好的电催化活性,其可调的氧化还原电位、无毒和低成本等优势使其适于作为非酶葡萄糖传感器^[10]。基于 Cu_2O 的葡萄糖传感器是将 Cu_2O 催化剂附着在刚性电极载体中(玻碳电极和氧化铟锡 ITO 导电玻璃)并作为工作电极,以饱和甘汞电极或银/氯化银电极作参比电极、铂作对电极,整个三电极体系是独立分开的,且工作电极是刚性的,因此该传感器已经不能满足下一代传感器向着柔性、可穿戴的方向发展的需要^[11]。为了使传感器能更好的适应肢体形变的要求,柔性、可穿戴的新型葡萄糖传感器是未来的发展趋势。

本文采用一步水浴法制备立方 Cu_2O 晶体,结合磁控溅射技术在柔性聚酰亚胺(PD)衬底上沉积图案化金电极并作为导电底电极;构筑以 Cu_2O 为工作电极,Ag/AgCl 为参比电极,金为对电极的电化学三电极结构;分析柔性非酶葡萄糖传感器的灵敏度、线性范围、稳定性和抗干扰性等基本性能和弯曲变形条件下的传感行为。

1 实验

1.1 实验材料与仪器

实验材料:二水氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、尿酸($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)均为分析纯,由阿拉丁试剂有限公司生产。氢氧化钠(NaOH)、氯化钾(KCl)、氯化钙(CaCl_2)、多巴胺($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、甲醇(CH_3OH)、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)均为分析纯,以上试剂由杭州高晶精细化工有限公司生产。Ag/AgCl 浆料由英曼纳米科技徐州有限公司生产。ITO 导

电玻璃(电阻为 $5.0\ \Omega$)由武汉格奥化学技术有限公司生产。

实验仪器:H-1850 型高速离心机(湖南湘仪实验仪器开发有限公司),D8 Discover 型 X 射线衍射仪(XRD, Bruker 公司),S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM, Hitachi 公司),电化学工作站(CHI660D, 上海辰华仪器有限公司),原子力显微镜(AFM, XE-100E, 德国 Bruker 公司),磁控溅射仪(沈阳科仪股份有限公司),吉时利 2400 表(中检科电仪器有限公司)。

1.2 立方 Cu_2O 晶体的制备

采用 Wu 等^[12]改进的方法制备立方 Cu_2O 晶体,具体如下:将 $0.550\ \text{g}$ PVP、 $0.171\ \text{g}$ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 $100\ \text{mL}$ 去离子水中,之后转入 $250\ \text{mL}$ 的圆底烧瓶中,搅拌至溶解,逐步滴加 $10\ \text{mL}$ 浓度为 $2.0\ \text{mol/L}$ 的 NaOH 水溶液,在搅拌的条件下反应 $30\ \text{min}$;随后逐滴加入 $10\ \text{mL}$ 浓度为 $0.6\ \text{mol/L}$ 的抗坏血酸水溶液到反应液中,滴加结束后在搅拌条件下反应 $3\ \text{h}$ 。整个反应都是在恒温 $55\ ^\circ\text{C}$ 的水浴中进行。反应结束后,用去离子水和无水乙醇多次离心洗涤,最后将样品放在 $50\ ^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干备用。

1.3 Cu_2O /ITO 电极的制备

将 ITO 导电玻璃分别放入无水乙醇和去离子水中超声清洗 $20\ \text{min}$,放入真空干燥箱中烘干待用;再将 $5.0\ \text{mg}$ Cu_2O 粉末溶于 $1\ \text{mL}$ 的 30.0% 乙醇溶液中并滴加 $20\ \mu\text{L}$ 质量百分比浓度为 $5.0\ \text{wt}\%$ 的 Nafion 乙醇溶液,超声 $20\ \text{min}$ 分散均匀;取 $25\ \mu\text{L}$ 浓度为 $5.0\ \text{mg/mL}$ 的 Cu_2O 墨水滴涂在 ITO 导电玻璃上(滴涂面积约为 $0.3\ \text{cm}^2$);最后将 Cu_2O 修饰的 ITO 导电电极放入干燥箱中室温干燥 $3\ \text{h}$ 。

1.4 柔性非酶葡萄糖传感器的制备

柔性非酶葡萄糖传感器的制备流程如图 1 所示,具体方法如下:

a) 将 PI 膜裁剪成 $50\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ 的正方形,将图案化的三电极掩模版贴在 PI 薄膜上,使用磁控溅射技术在其表面镀金电极,溅射条件为真空度低于 $1.8 \times 10^{-3}\ \text{Pa}$,溅射功率 $80\ \text{W}$,溅射时间 $5\ \text{min}$ 。溅射完毕后取出衬底,小心地将掩模版剥离,得到金电极组成的三电极体系。

b) 参比电极的修饰。在上述制备的金电极表面的参比电极区域涂覆 Ag/AgCl 浆料,放置在 $90\ ^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥 $15\ \text{min}$,得到 Ag/AgCl 电极。之后在其上滴涂 PVB 溶液,室温干燥后得到 Ag/AgCl 参比电极。PVB 溶液的配制方法参考文献^[13],即

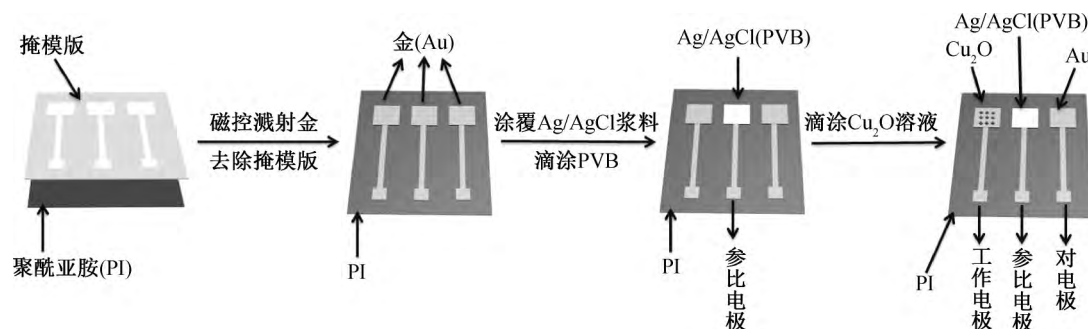


图 1 柔性非酶葡萄糖传感器的制备流程

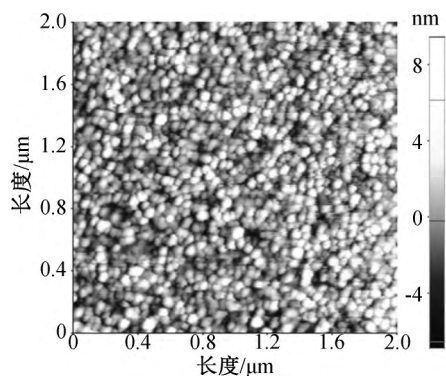
将 78.0 mg 的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)和 50.0 mg 的氯化钠溶解在 1 mL 的甲醇中,超声 20 min。

c) 工作电极的修饰。将 1.3 中制备的 5 mg/mL 的 Cu_2O 墨水滴涂在工作电极区域,放置在 50 °C 的烘箱中烘干。

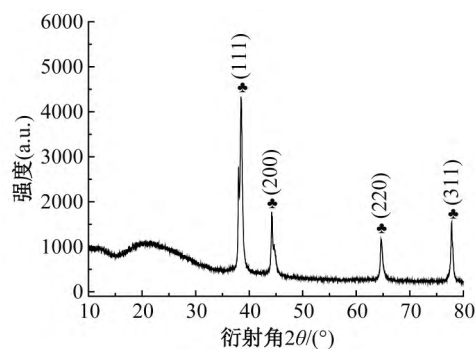
2 结果与分析

2.1 柔性金/聚酰亚胺(Au/PI)电极和 Cu_2O 晶体的形貌和微观结构

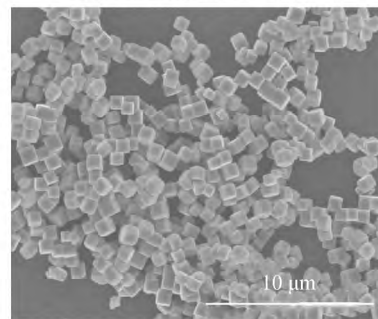
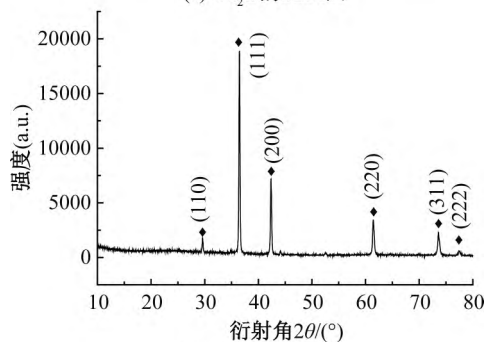
采用原子力显微镜(AFM)对柔性 Au/PI 电极的表面形貌进行分析,结果如图 2 所示。图 2(a)显示,PI 表面的金薄膜是由尺寸均一的纳米粒子构成,其直径约为 30.0 nm。金薄膜的均方根粗糙度为 2.1 nm。图 2(b)中的柔性 Au/PI 电极的 XRD 图表明,在 38.2°、44.3°、64.6°和 77.6°出现四个衍射峰,分别对应于金的(111)、(200)、(220)和(311)晶面(JCPDS No. 04-0784),因此本文制备的金是面心立方结构。图 2(c)是 Cu_2O 晶体的 SEM 图,结果显示: Cu_2O 呈现出立方体形状,大小在 1.0 μm 左右。图 2(d)是 Cu_2O 的 XRD 谱图,在 29.7°、36.6°、42.5°、61.6°、73.7°和 77.5°的位置出现衍射峰,分别对应于 Cu_2O 晶体的(110)、(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面,属于简单立方的 Cu_2O 单晶相(JCPDS No. 05-0667),且不存在其他衍射峰,表明该样品中没有其它杂质。



(a) Au/PI 电极的 AFM 图



(b) Au/PI 电极的 XRD 图

(c) Cu_2O 晶体的 SEM 图(d) Cu_2O 晶体的 XRD 图图 2 柔性 Au/PI 电极和 Cu_2O 晶体的形貌和 XRD 图

柔性 Au/PI 电极表面构筑的三电极体系图如图 3(a) 所示,从左到右的三个电极分别对应于 Cu_2O 修饰的工作电极,Ag/AgCl 参比电极和金对电极。该传感器是全柔性的,可以进行弯曲(图 3(b))、折叠(图 3(c))等变形,能满足下一代柔性、可穿戴传感器的基本要求。



图3 柔性非酶葡萄糖传感器的实物图

2.2 柔性 Au/PI 电极的电学性能

图4为柔性 Au/PI 电极在不同变形条件下小灯泡的发光情况。图4(a)和图4(b)对比表明,当导线连接后,灯泡发光,说明柔性 Au/PI 电极的导电性非常好。当柔性电极发生弯曲、折叠和扭曲变形时,小灯泡的发光情况未受到影响(图4(c)–(f)),表明该电极具有很好的柔性,能承受多种变形,且电学性能不受变形情况的影响。

图5为柔性 Au/PI 电极在平放和弯曲状态下电阻的变化曲线。由图5可知,当电极弯曲 60° 时,电阻略有增加,增幅很小,电阻保持在 $2.5\ \Omega$ 范围内,表明该电极的电学性能非常稳定,可满足制备柔性传感器时对柔性导电电极的要求。

2.3 柔性 Cu_2O 基非酶葡萄糖传感器的催化氧化行为

分别以 Cu_2O 修饰的 ITO 导电玻璃(刚性电

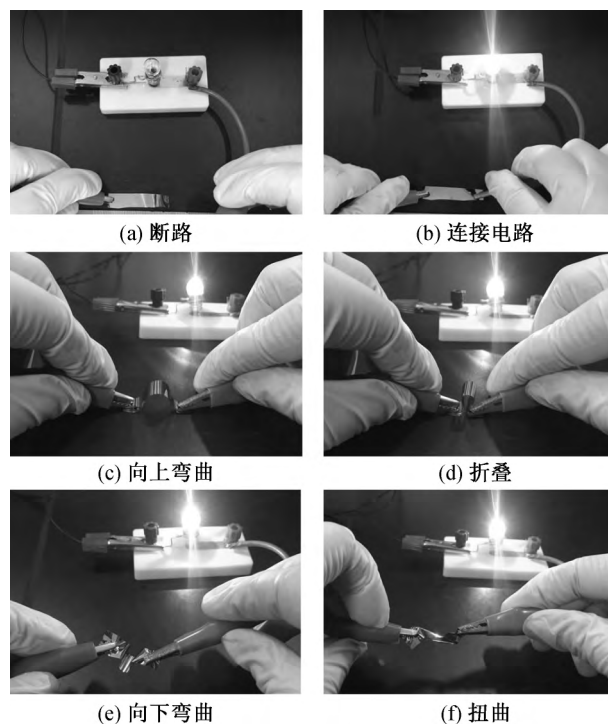


图4 柔性 Au/PI 电极在不同变形条件下小灯泡的发光状态

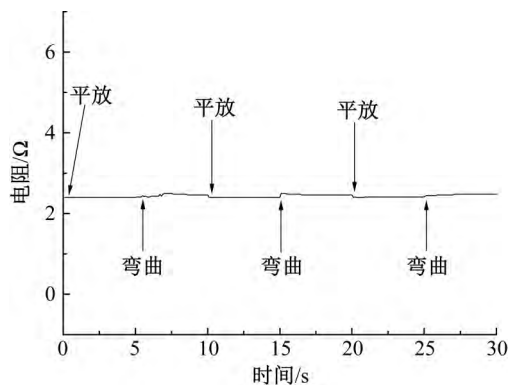
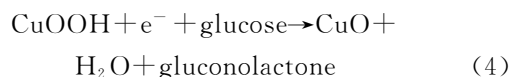
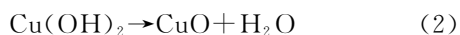
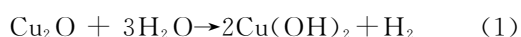


图5 柔性 Au/PI 电极在平放和弯曲状态下的电阻变化曲线

极)和 Cu_2O 修饰的柔性 Au/PI 电极为工作电极构筑非酶葡萄糖传感器,测试其在 $0.1\ \text{mol/L}$ 的 NaOH 溶液和 $2.0\ \text{mmol/L}$ 葡萄糖混合溶液中的循环伏安曲线,结果如图6(a)所示。图6(a)表明,在含有葡萄糖的混合溶液中,两种非酶葡萄糖传感器均在 $0.55\ \text{V}$ 附近呈现葡萄糖的催化氧化峰,说明两种非酶葡萄糖传感器都可用于葡萄糖检测。在 Cu_2O 修饰的柔性 Au/PI 电极上获得的电流强度明显更高,其原因可能是柔性 PI 膜上具有更高比表面积、更好导电性和更高催化活性的 Au 纳米颗粒,从而提高葡萄糖催化氧化反应过程中电子从活性物质到电极的转移速率,缩短对分析物的响应时间,提高传感器的灵敏度^[17-18]。在 NaOH 溶液中,立方 Cu_2O 晶体具有良好的电催化活性, Cu_2O 中的 Cu(I) 可以转化为 Cu(II) ,并在电极表面电化学氧化为

Cu(III);当葡萄糖分子吸附到电极表面时,在 Cu(III)的辅助下葡萄糖分子催化氧化成葡萄糖酸内酯^[19]。因此,Cu(III)的形成可以促进葡萄糖的催化氧化,具体的反应方程式^[19]如下:



本文进一步分析柔性 Au/PI 基底中 Cu_2O 基非酶葡萄糖传感器的检测范围和响应时间,结果如图 6(b) 所示。图 6(b) 表明,在 0.1 mol/L 的

NaOH 溶液中依次加入不同浓度的葡萄糖溶液时,电流强度呈台阶状上升,且上升台阶的高度与葡萄糖的浓度有关;由图 6(c) 显示:葡萄糖浓度和电流强度之间的线性方程为 $y = 0.3461x + 0.1107$ ($R^2 = 0.999$),柔性传感器的灵敏度为 $346.1 \mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$,线性范围为 $10.0 \mu\text{mol/L} \sim 7.0 \text{ mmol/L}$,最低检出限为 $10.0 \mu\text{mol/L}$ 。加入葡萄糖溶液后电极上电流可在 5.0 s 内达到稳定,说明传感器的响应很快,结果如图 6(d) 所示。与其他铜基葡萄糖传感器相比,本文所制备的柔性 Cu_2O 基非酶葡萄糖传感器表现出高灵敏度、更宽的线性范围和较低的检出限(表 1),具有很好的传感特性。

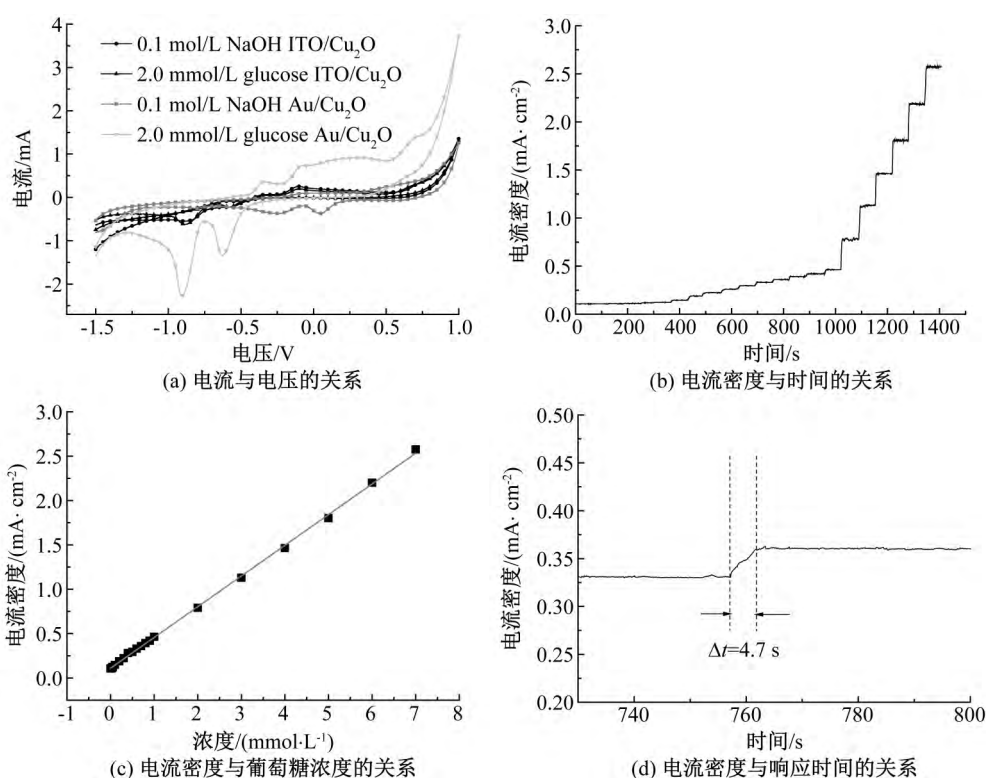


图 6 柔性 Cu_2O 基非酶葡萄糖传感器的性能

表 1 不同铜基材料催化氧化葡萄糖的性能对比

| 电极 | 线性范围/ $(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 灵敏度/ $(\mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$ | 检出限/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 文献 |
|--|---|--|--|------|
| 碳量子点/八面体 Cu_2O | 0.02~4.3 | 298.0 | 8.4 | [4] |
| $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ 纳米管 | 3.0~9.0 | 14.5 | 62.4 | [5] |
| 椭圆形 CuO | 0.05~12.0 | 19.9 | 36.5 | [14] |
| CuO/氧化石墨烯/玻碳 | 0.003~2.0 | 262.5 | 0.7 | [15] |
| Cu@ Cu_2O /石墨烯 | 0.005~7.0 | 145.2 | 0.5 | [16] |
| 柔性 Cu_2O 修饰电极 | 0.01~7.0 | 346.1 | 10.0 | 本文 |

图 7 是柔性非酶葡萄糖传感器在正常情况和弯曲 45° 下,连续滴加不同浓度的葡萄糖时测得的电流响应曲线。由图 7 可知,电极弯曲前后葡萄糖催化氧化的电流强度不明显传感器的灵敏度几乎保持不变,说明弯曲 45° 对传感器的线性度和灵敏度几

乎无影响,传感器的性能稳定。

2.4 柔性 Cu_2O 基非酶葡萄糖传感器的抗干扰性和稳定性测定

传感器的抗干扰性和稳定性是关乎传感器能否实际应用的重要因素,本文选择人体汗液和血液中存

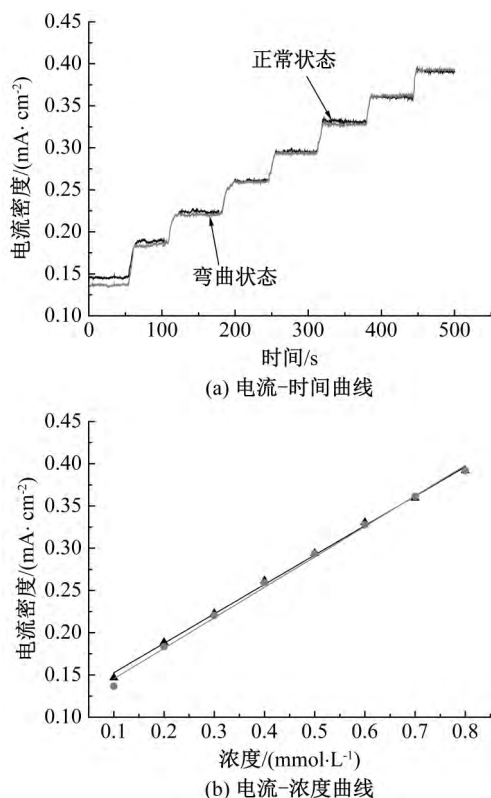


图7 柔性 Cu_2O 基非酶葡萄糖传感器在 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中发生弯曲变形前后的传感性能

在的 KCl、 CaCl_2 、NaCl、尿酸(UA)、抗坏血酸(AA)和多巴胺(DA)等会对葡萄糖检测造成影响的干扰物进行分析,结果如图8所示。图8(a)表明,在 0.7 mmol/L 葡萄糖溶液中,当加入 0.1 mmol/L 葡萄糖后,电流强度明显增大,而随后依次加入 1.0 mmol/L CaCl_2 、8.0 mmol/L KCl、50.0 $\mu\text{mol/L}$ AA、50.0 $\mu\text{mol/L}$ UA、50.0 $\mu\text{mol/L}$ DA 和 1.0 mmol/L NaCl 溶液时,电流强度几乎没有变化。而再次加入 0.1 mmol/L 葡萄糖后,电流强度又明显增大,表明该柔性非酶葡萄糖传感器对葡萄糖检测具有良好的选择性。图8(b)为环境温度变化对传感器性能的影响,当测试溶液温度升至 20、25、30、35 $^{\circ}\text{C}$ 和 40 $^{\circ}\text{C}$ 后,葡萄糖催化氧化的电流密度随温度变化不大,说明该传感器受环境温度的影响很小。图8(c)为传感器在 1 个月内传感性能的稳定性测定,其电流强度仍然保持在 90% 左右,说明该柔性传感器具有很好的长期稳定性。

3 结论

本文采用简单的一步湿化学法制备立方体 Cu_2O 晶体,并在柔性 Au/PI 衬底上构建以立方 Cu_2O 晶体为工作电极、Ag/AgCl 为参比电极、金为

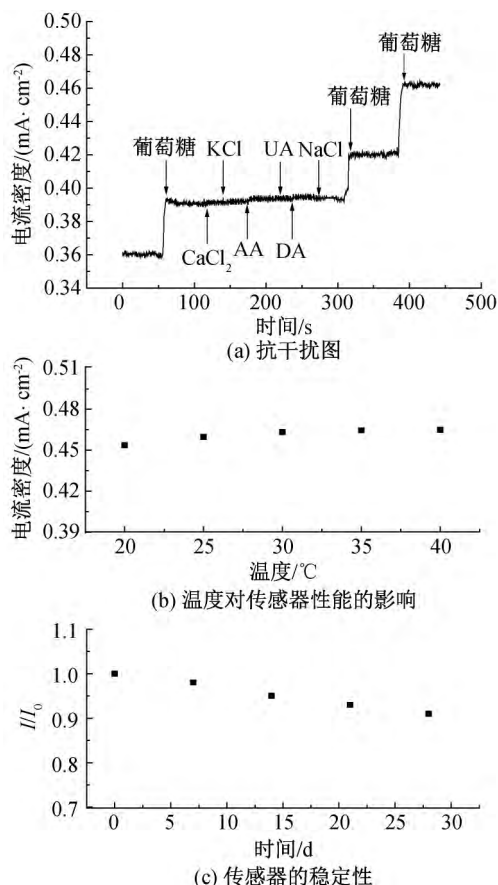


图8 柔性 Cu_2O 基非酶葡萄糖传感器的抗干扰和稳定性

对电极的柔性非酶葡萄糖传感器,探究该传感器检测葡萄糖的能力,主要的研究结果如下:

a) 该柔性传感器表现出很好的导电性和变形特性,且在多种变形条件下依然保持良好的导电性。

b) 柔性 Cu_2O 基非酶葡萄糖传感器对葡萄糖表现出很高的催化活性,呈现出较宽的线性范围 (10.0 $\mu\text{mol/L}$ ~ 7.0 mmol/L)、较高的灵敏度 (346.1 $\mu\text{A} \cdot (\text{mmol/L})^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)、较低的检出限 (10.0 $\mu\text{mol/L}$) 和较短的响应时间 (<5.0 s)。

c) 该传感器对人体汗液、血液中存在多种物质如 KCl、 CaCl_2 、NaCl、UA、DA 和 AA 等表现出良好的抗干扰性,环境温度 (20~40 $^{\circ}\text{C}$) 变化和弯曲变形对传感器的传感性能影响较小,室温长时间保存下传感器的电化学性能稳定。与传统的刚性传感器相比,该柔性传感器更能适应皮肤的变形要求,有望用于柔性、可穿戴的新型葡萄糖传感器件的开发和应用。

参考文献:

- [1] Wang H C, Lee A R. Recent developments in blood glucose sensors[J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2015, 23(2): 191-200.
- [2] Abellán-Llobregat A, Jeeran I, Bandodkar A, et al. A

- stretchable and screen-printed electrochemical sensor for glucose determination in human perspiration [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 91: 885-891.
- [3] Wang J. Electrochemical glucose biosensors [J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(2): 814-825.
- [4] Li Y, Zhong Y, Zhang Y, et al. Carbon quantum dots/octahedral Cu_2O nanocomposites for non-enzymatic glucose and hydrogen peroxide amperometric sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206(3): 735-743.
- [5] Long M, Tan L, Liu H, et al. Novel helical TiO_2 nanotube arrays modified by Cu_2O for enzyme-free glucose oxidation [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 59(9): 243-250.
- [6] Park S, Park S, Jeong R A, et al. Nonenzymatic continuous glucose monitoring in human whole blood using electrified nanoporous Pt [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 31(1): 284-291.
- [7] Ding L, Zhao M, Fan S, et al. Preparing Co_3O_4 urchin-like hollow microspheres self-supporting architecture for improved glucose biosensing performance [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 235: 162-169.
- [8] Xu H, Xia C, Wang S, et al. Electrochemical non-enzymatic glucose sensor based on hierarchical 3D $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Ni}$ heterostructure electrode for pushing sensitivity boundary to a new limit [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 267: 93-103.
- [9] 邓敏, 江奇, 段志虹, 等. 米粒状氧化铜化学修饰电极的制备及其对葡萄糖的检测 [J]. *无机材料学报*, 2019, 34(2): 152-158.
- [10] Wang Y, Ji Z, Shen X, et al. Facile growth of Cu_2O hollow cubes on reduced graphene oxide with remarkable electrocatalytic performance for non-enzymatic glucose detection [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(17): 9223-9229.
- [11] Bell C, Nammari A, Uttamchandani P, et al. Flexible electronics-compatible non-enzymatic glucose sensing via transparent CuO nanowire networks on PET films [J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(24): 245502.
- [12] Wu G S, Shen Q P, Yu H L, et al. Reduced graphene oxide encapsulated Cu_2O with controlled crystallographic facets for enhanced visible-light photocatalytic degradation [J]. *Functional Materials Letters*, 2017, 10(4): 1750034.
- [13] Parrilla M, Jordi Ferré, Tomàs Guinovart, et al. Wearable potentiometric sensors based on commercial carbon fibres for monitoring sodium in sweat [J]. *Electroanalysis*, 2016, 28(6): 1267-1275.
- [14] 吕希帆, 白红艳, 俞菲, 等. 氧化铜纳米材料的制备及其在无酶葡萄糖检测中的应用 [J]. *化工时代*, 2016, 30(11): 7-10.
- [15] Song J, Xu L, Zhou C, et al. Synthesis of graphene oxide based CuO nanoparticles composite electrode for highly enhanced nonenzymatic glucose detection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(24): 12928-12934.
- [16] Huo H, Guo C Y, Li G L, et al. Reticular-vein-like $\text{Cu}@\text{Cu}_2\text{O}$ /reduced graphene oxide nanocomposites for a non-enzymatic glucose sensor [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4(39): 20459-20465.
- [17] Pu Z, Wang R, Wu J, et al. A flexible electrochemical glucose sensor with composite nanostructured surface of the working electrode [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 230: 801-809.
- [18] Fan Z, Liu B, Liu X, et al. A flexible and disposable hybrid electrode based on Cu nanowires modified graphene transparent electrode for non-enzymatic glucose sensor [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 109(11): 602-608.
- [19] He J, Jiang Y, Peng J, et al. Fast synthesis of hierarchical cuprous oxide for nonenzymatic glucose biosensors with enhanced sensitivity [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(21): 1-9.

(责任编辑: 廖乾生)