

2015 年臺灣國際科學展覽會 優勝作品專輯

作品編號 030016

參展科別 化學

作品名稱 氧化亞銅奈米複合材料於非酵素型葡萄糖
感測器之應用

得獎獎項 大會獎：一等獎

美國 ISEF 正選代表：美國第 66 屆國際科
技展覽會

美國材料資訊協會獎

就讀學校 臺北市立第一女子高級中學

指導教師 張煥宗、陳祖望

作者姓名 王琳嘉、林依萱

關鍵字 氧化亞銅立方體、葡萄糖、奈米觸媒

作者簡介



大家好，我們是王琳嘉和林依萱。目前就讀於北一女中二年級，很高興能進入數理資優班，讓我們有這個機會接觸化學專題課程。我們憑著一顆喜愛科學的心和動手做實驗的熱忱，努力一同完成本次的實驗。

這次在眾多人的幫助下讓我們有這個難得的機會參加國際科展。從原本的甚麼都不懂到終於有些小成果，看似簡單的過程，實際上我們在其中的確花了不少的功夫。最後我們由衷的感謝教授、老師們、各位學長姊以及同學們的協助與鼓勵，讓我們在專題課程中獲益良多，大開眼界，並讓我們這段在實驗室的日子持為難能可貴的經驗及回憶。

摘要

本研究的方向是以利用抗壞血酸還原銅離子合成之氧化亞銅奈米立方體為基礎，進一步修飾上金屬以加強其氧化活性，並探討其用於葡萄糖檢測的效果。本研究中將藉由修飾不同的貴金屬於氧化亞銅奈米立方體，尋找不同變因下製備出的氧化亞銅奈米複合材料對催化效能的影響，透過循環伏安法及穿透式電子顯微鏡，以找出具有最高葡萄糖催化活性能力的反應條件。最後藉由此最佳化的奈米複合材料做為非酵素型葡萄糖感測器並探討其效果。

Synthesis of Cu₂O composites and application in non-enzymatic amperometric detection of glucose

Abstract

In this study, we demonstrated a simple strategy to prepare CuO/Cu₂O nanomaterial from cupric nitrate in alkaline aqueous solutions containing fructose and ascorbic acid at room temperature. The nanostructures were evidenced by the transmission electron microscope (TEM) images. By controlling the Cu₂O and copper ion molar ratios, different morphologies and sizes were prepared.

Herein, a facile method has been demonstrated to prepare the CuO/Cu₂O -modified electrodes for enzymeless glucose detection exhibited electrocatalytic activity for oxidation of glucose over the range 0-5 mM ($R^2 = 0.99$) at 0.6V vs. Ag/AgCl. The as-synthesized CuO/Cu₂O -modified electrode performed excellent glucose sensing capability, while the electroactive and interfering species were contained. The result shows that the as-prepared CuO/Cu₂O nanomaterial may be useful for the promising material in non-enzymatic biosensors.

壹、前言

一、研究動機：

現今葡萄糖感測器大多以生物酵素作為感測器的催化層，此種方法雖專一性及靈敏度較高，但由於生物酵素的活性有一定的生命週期，且只能在特定環境下反應。若以金屬奈米材料催化葡萄糖，則其穩定性較佳，且其活性受環境影響小。因此本研究欲利用實驗找出具有高專一性，高靈敏度，高穩定性，且成本低廉的金屬催化觸媒，以改善現今之葡萄糖感測器。

本研究以氧化亞銅奈米立方體作為研究材料是由於氧化亞銅對葡萄糖有其催化能力，價格也比貴金屬便宜，若利用氧化亞銅奈米材料作為基底，要在其上修飾其他金屬時不須另加還原劑，並可減少貴金屬的用量，進一步降低材料成本。

二、研究目的：

- (一)探討添加不同種金屬造成氧化亞銅奈米複合材料催化活性的差異。
- (二)探討不同濃度之金屬修飾氧化亞銅奈米複合材料對葡萄糖感測的效果。
- (三)應用在真實樣品上，並與市售的血糖測試機做比較。

貳、研究方法或過程

一、實驗原理

(一) 氧化亞銅的合成

於硝酸銅溶液中，提供鹼性環境，使銅離子還原，在不同反應條件下合成銅奈米立方體，在其上修飾貴金屬，提高其催化葡萄糖程度，以具有檢測葡萄糖的能力。

(二) 氧化亞銅對於葡萄糖之催化

由參考文獻(*Electrochimica Acta* 49, 2004, 4999 - 5006)得知，氧化亞銅於 +0.6V 具有 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}$ 之氧化銅氧化還原峰，此氧化峰會隨著添加葡萄糖而增加氧化電流值。由於氧化亞銅價數為一價，會傾向二價發生氧化還原，因此會伴隨反應放出電子。當此時若另外修飾金屬離子於氧化亞銅時，金屬離子還原於氧化亞銅立方體上，並且增加對於葡萄糖的催化活性位置。

(三) 葡萄糖濃度測量範圍之選取

一般健康者在空腹八小時後的血糖值約莫在 4~5 mM 而糖尿病患者是則是在 7mM 左右，本研究將待測樣品稀釋十倍後，以檢測 0~5mM 之葡萄糖濃度範圍為主。

二、實驗方法

(一) 氧化亞銅奈米立方體的製備

1. 取 0.3 克的果糖，5 毫升 0.788M 的抗壞血酸以及 2.5 毫升 1N 的氫氧化鈉溶液，加入 2.5 毫升的硝酸銅水溶液中，並以 90 毫升的二次去離子水稀釋，置於塑膠血清瓶中，維持 30°C 攝氏溫度，以磁攪拌子攪拌 60 分鐘。
2. 待反應完成後，將此溶液以高速離心機離心 15 分鐘以終止反應。
3. 將上層液體以微量吸量管抽取，並置換同等量的二次去離子水。
4. 重複離心-清洗步驟 4 次。
5. 最後再離心並以吸量管取出上層液，再將其回溶至 10 毫升二次水，即可得淡黃色的氧化亞銅奈米立方體溶液。

(二) 修飾不同金屬之氧化亞銅奈米複合立方體之反應條件探討

1. 改變修飾的金屬

(1) 分別改變修飾在氧化亞銅奈米立方體的貴重金屬材料，並以溴化十六烷基三甲銨作為穩定劑。

(2) 重複上述的離心-清洗步驟 4 次。

2. 改變修飾之金屬離子的濃度以調控複合奈米材料生成的結構

(1) 分別改變修飾之鉑離子的濃度為 1、5、10 μM ，銅離子濃度為 0.1、0.5、1、3、5、10 μM 。

(三) 分析不同反應條件合成之氧化亞銅奈米立方體的特性

1. 以紫外-可見光吸收光譜儀測定其吸收光譜。
2. 穿透式電子顯微鏡(TEM)分析，將金屬奈米滴於銅網上，自然乾燥後以 TEM 進行奈米粒子表面構型與大小的觀測。
3. 感應耦合電漿質譜分析，將複合材料溶於硝酸中，以檢測不同金屬材料間的莫耳比例。

(四) 葡萄糖感測的電化學測定

1. 將已製備之複合奈米材料滴定於玻璃探電極表面作為工作電極，以白金絲作為輔助電極，Ag/AgCl 做為參考電極，分別置入不同濃度葡萄糖的鹼性溶液，並探討其線性範圍及偵測極限。

(五) 電極穩定度測試

1. 將含 $1 \mu\text{M}$ $[\text{Cu}^{2+}]$ 的氧化亞銅複合奈米材料滴定於玻璃碳電極表面作為工作電極，以白金絲作為輔助電極，Ag/AgCl 做為參考電極，置入 5 mM 葡萄糖的鹼性溶液，進行 12 小時檢測，施加固定電壓，以電流與時間作圖。

(六) 血清製作

1. 將全血在條件 3000 g 、攝氏溫度 4°C 下，離心 20 分鐘。
2. 吸取上層澄清液，即為血清。

(七)真實樣品檢測方式

1. 將 1 mL 的血清加入 9 mL 0.2 M 氯化鈉和 0.1 M 氫氧化鈉的混和液當中，作為待測液。
2. 以含 $1 \mu\text{M}[\text{Cu}^{2+}]$ 的氧化亞銅複合奈米材料滴定於玻璃碳電極表面作為工作電極，以白金絲作為輔助電極，Ag/AgCl 做為參考電極，進行檢測，檢測完三次後，取其平均值。
3. 在市售血糖機上也以相同血清進行三次測試，並取其平均值，而本研究用來比較的血糖機為羅氏 ACCU-CHEK 所販售的 ACCU-CHEK Performa 血糖機。

參、研究結果與討論

本研究以氧化亞銅奈米立方體進一步修飾貴金屬做為非酵素葡萄糖感測的電化學觸媒。在複合材料的製備方面，藉由添加不同的貴金屬離子、調控修飾之金屬離子的濃度，來控制奈米顆粒的形狀及大小，再利用電化學的分析方法探討其催化葡萄糖的效能，並以 TEM、吸收進行特性分析佐證電化學分析結果。

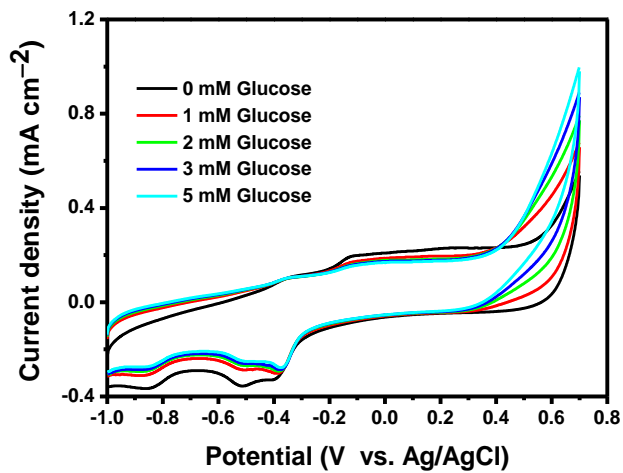
一、氧化亞銅

(一)吸收圖

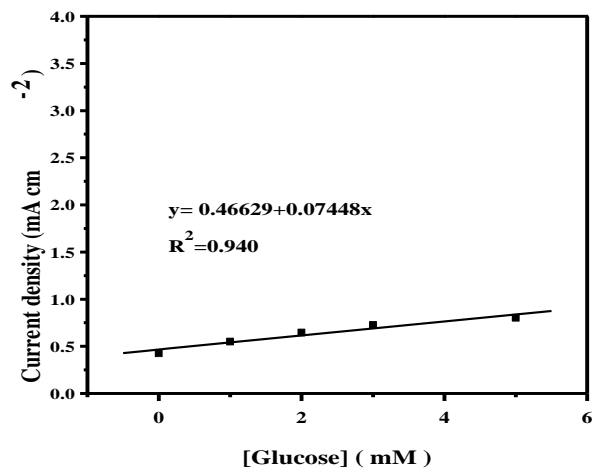
氧化亞銅吸收圖

氧化亞銅的吸收波峰約在 350 和 450 nm，之後本研究將以此圖來做為定性標準。

(二) 電化學 CV 圖



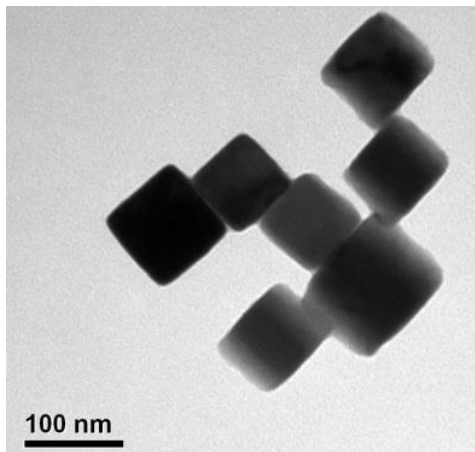
氧化亞銅於不同濃度葡萄糖溶液中催化之電流值



氧化亞銅於不同濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線

氧化亞銅對葡萄糖有一定的催化能力，但催化效果不佳，因此在其上修飾其他金屬。

(三) TEM



氧化亞銅 TEM 圖

本研究合成出的氧化亞銅是邊長為 100nm 的正立方體。

二、含鉑離子之氧化亞銅奈米複合物

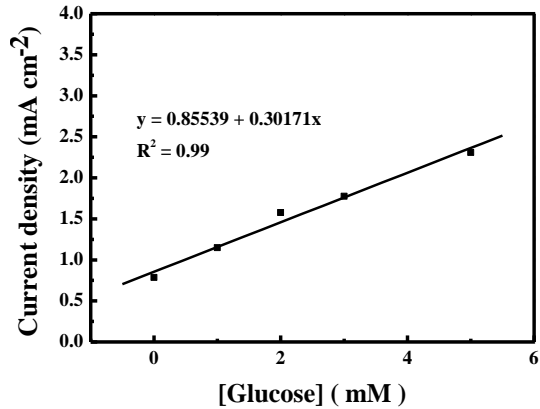
(一) 吸收圖

含鉑離子的氧化亞銅奈米複合材料之吸收圖

本研究將以此圖來做為含鉑離子的氧化亞銅奈米複合材料之定性標準。

(二) 電化學 CV 圖

1. $\text{Cu}_2\text{O} + 1 \mu\text{M} [\text{Pt}^{2+}]$

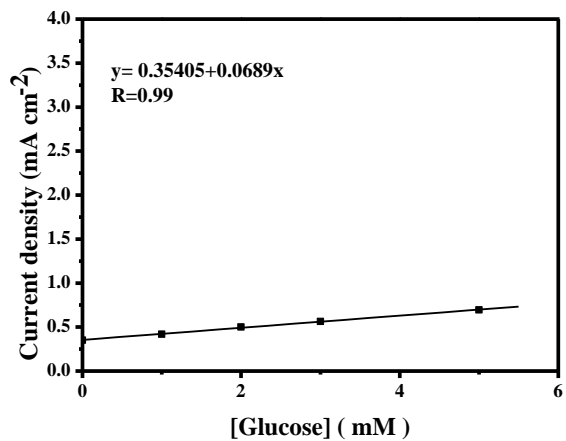
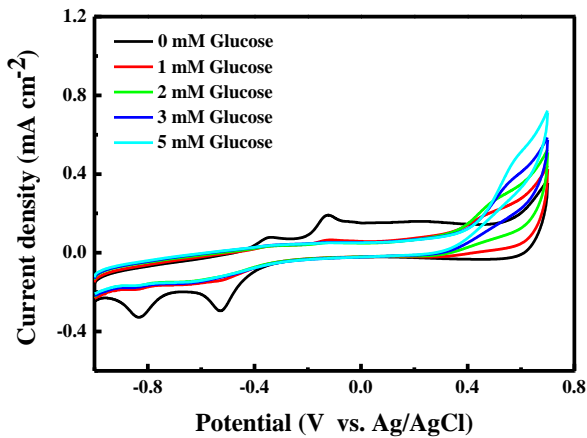


$1 \mu\text{M} [\text{Pt}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之電流值

$1 \mu\text{M} [\text{Pt}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線

可以看出在 0 到 5 mM 的葡萄糖溶液中電流值隨葡萄糖濃度上升呈線性關係。

2. $\text{Cu}_2\text{O} + 5 \mu\text{M} [\text{Pt}^{2+}]$

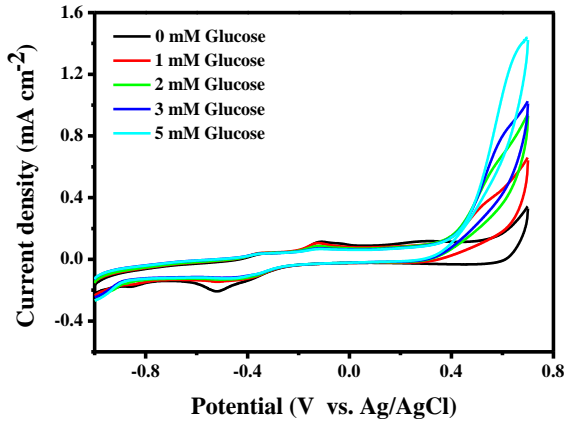


$5 \mu\text{M} [\text{Pt}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之電流值

$5 \mu\text{M} [\text{Pt}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線

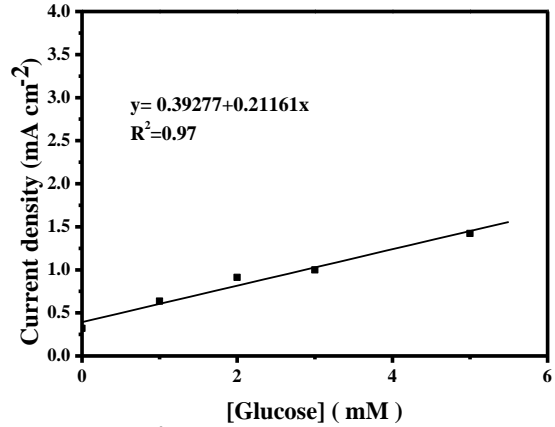
可以看出在 0 到 5 mM 的葡萄糖溶液中電流值隨葡萄糖濃度上升呈線性關係。

3. $\text{Cu}_2\text{O} + 10 \mu\text{M} [\text{Pt}^{2+}]$



10 $\mu\text{M}[\text{Pt}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同

濃度葡萄糖溶液中催化之電流值



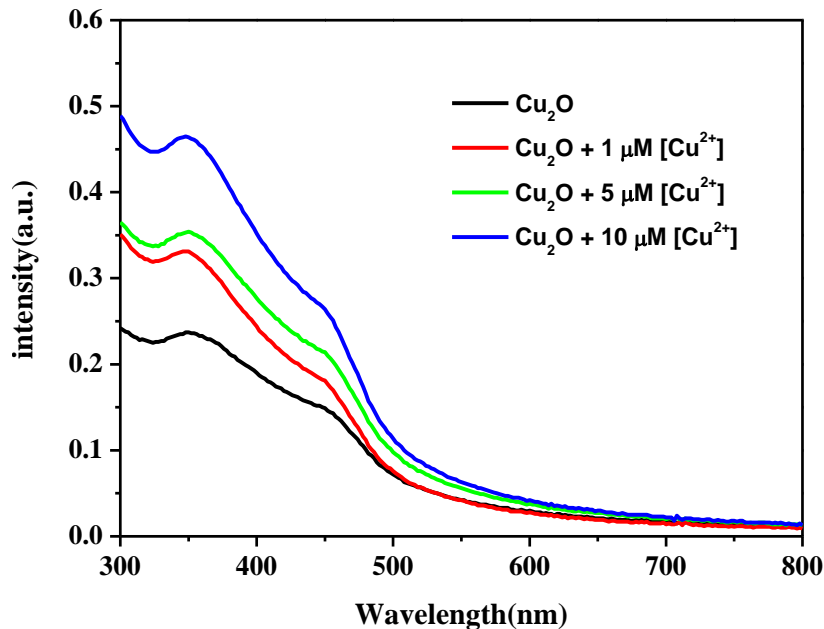
10 $\mu\text{M}[\text{Pt}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同

濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線

可以發現在 0 到 5 mM 的葡萄糖溶液中電流值呈線性關係。

三、含銅離子之氧化亞銅奈米複合物

(一) 吸收圖

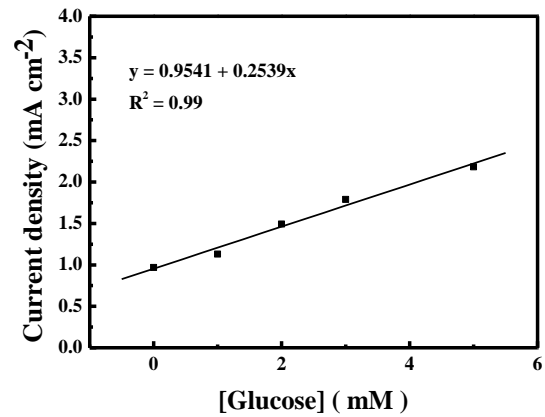


含銅離子的氧化亞銅複合材料的吸收圖

之後將以此圖來做為含銅離子的氧化亞銅複合材料的吸收圖之定性標準。

(一) 電化學 CV 圖

1. Cu_2O + 0.1 μM $[\text{Cu}^{2+}]$

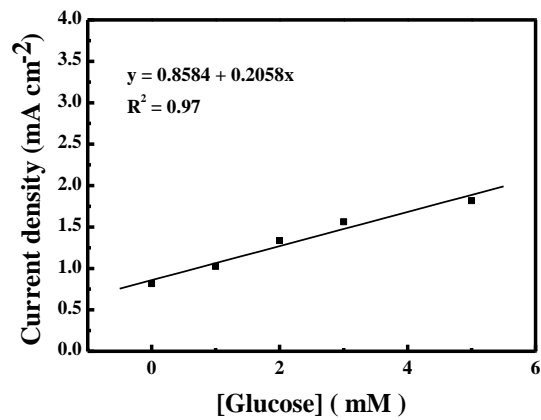


0.1 $\mu\text{M}[\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之電流值

0.1 $\mu\text{M}[\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線

可以發現在 0 到 5 mM 的葡萄糖溶液中電流值呈線性關係。

2. Cu_2O + 0.5 μM $[\text{Cu}^{2+}]$

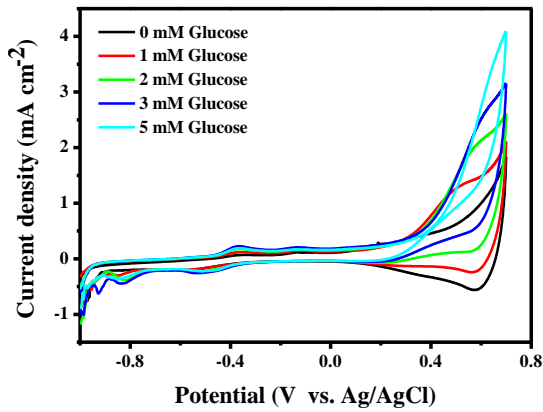


0.5 $\mu\text{M}[\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之電流值

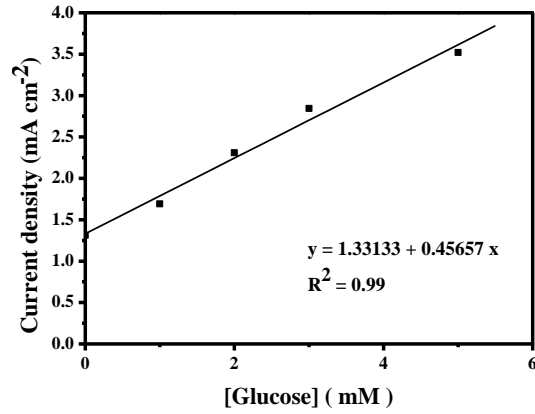
0.5 $\mu\text{M}[\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線

可以發現在 0 到 5 mM 的葡萄糖溶液中電流值呈線性關係。

3. $\text{Cu}_2\text{O} + 1 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$



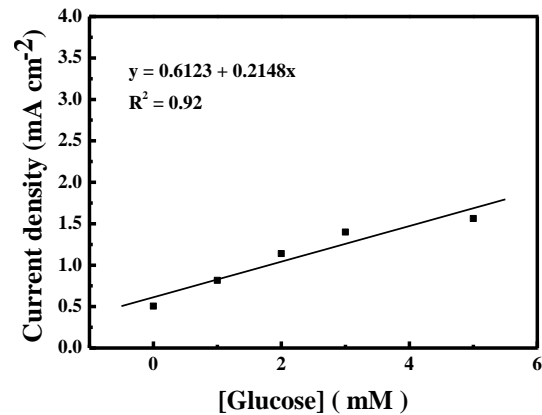
$1 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之電流值



$1 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線

可以發現在 0 到 5 mM 的葡萄糖溶液中電流值呈線性關係。

4. $\text{Cu}_2\text{O} + 1.5 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$

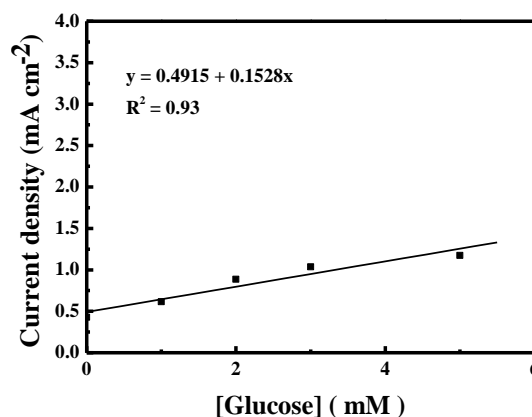


$1.5 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之電流值

$1.5 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線

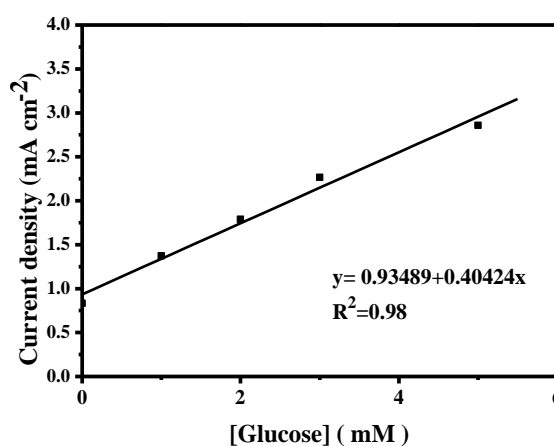
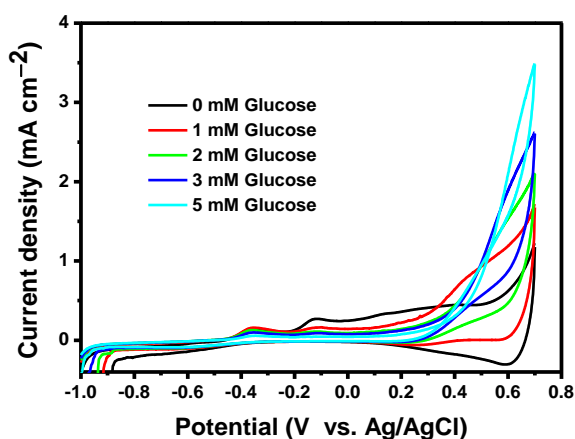
可以發現在 0 到 5 mM 的葡萄糖溶液中電流值呈線性關係。

5. $\text{Cu}_2\text{O} + 3 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$



$3 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之電流值
 $3 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線
 可以發現在 0 到 5 mM 的葡萄糖溶液中電流值呈線性關係。

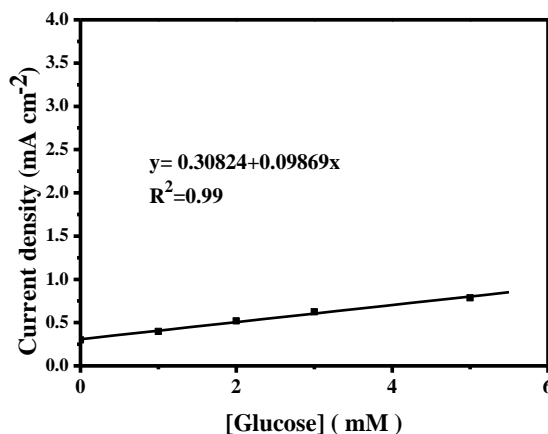
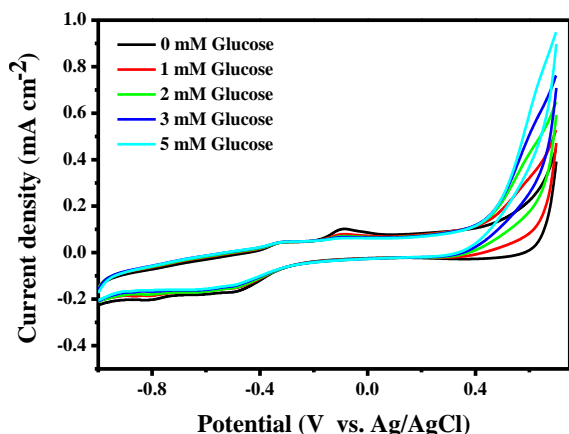
6. $\text{Cu}_2\text{O} + 5 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$



$5 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之電流值
 $5 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線

可以發現在 0 到 5 mM 的葡萄糖溶液中電流值呈線性關係。

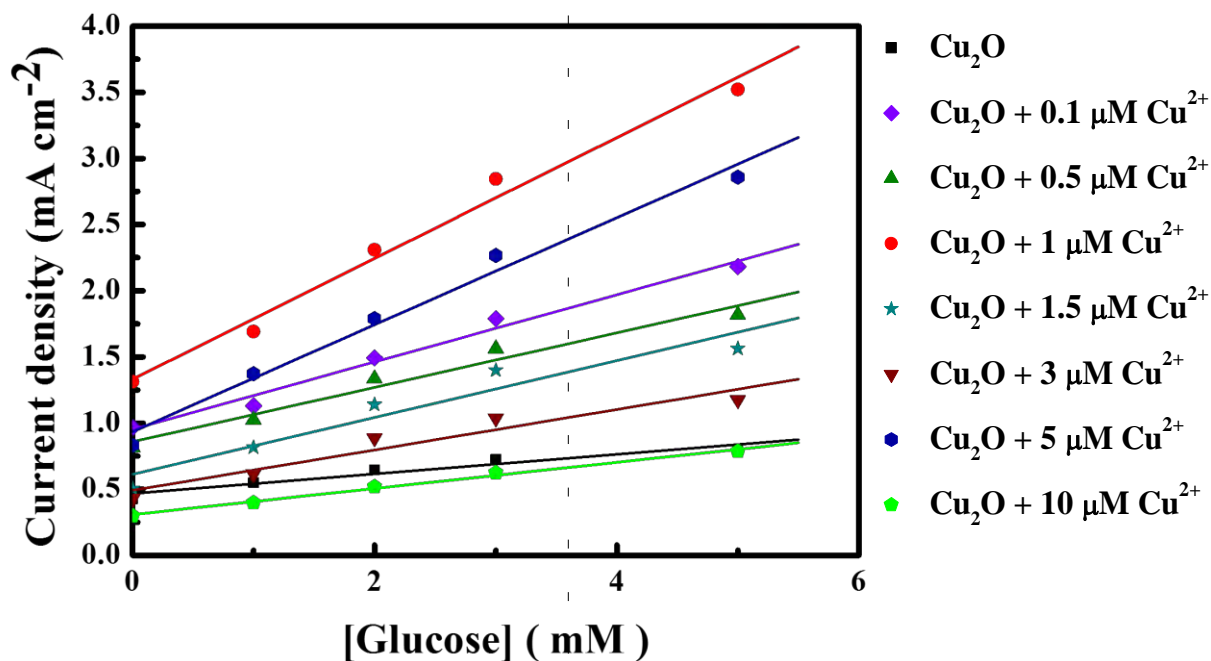
7. $\text{Cu}_2\text{O} + 10 \mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$



10 $\mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之電流值

10 $\mu\text{M} [\text{Cu}^{2+}]$ 和氧化亞銅複合物於不同濃度葡萄糖溶液中催化之檢量線

可以發現其雖有線性關係，但斜率小，靈敏度低。



修飾不同濃度 $[\text{Cu}^{2+}]$ 的氧化亞銅奈米複合材料

4 對不同濃度的葡萄糖濃度之催化靈敏度比較

[Glucose] (mM)

經上述研究成果發現，在氧化亞銅上修飾金屬離子能提升對葡萄

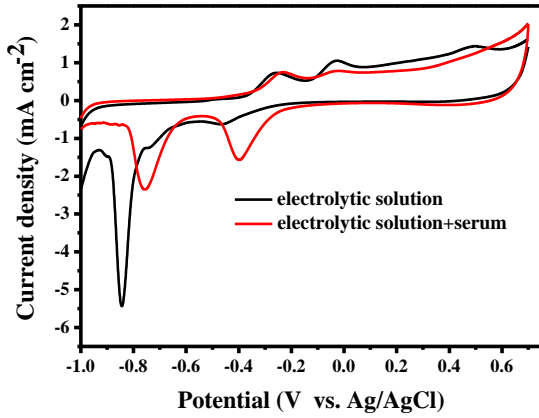
糖之催化能力，在本研究的實驗方式下，發現在氧化亞銅上修飾鉑離

子和銅離子兩者的催化能力以銅為佳，故本研究選擇以成本較低的銅離子來修飾氧化亞銅，而又以加入 $1\mu\text{M}[\text{Cu}^{2+}]$ 之氧化亞銅奈米複合物對葡萄糖催化之氧化電流值較高、靈敏度較高，故本研究將以其進行真實樣品(血清)檢測。

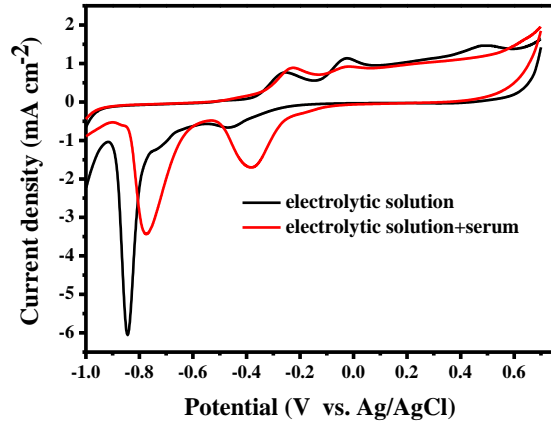
四、電極穩定度測試

修飾 $1\mu\text{M}[\text{Cu}^{2+}]$ 的氧化亞銅奈米複合材料
之玻璃碳電極於 5 mM 葡萄糖鹼性溶液之穩定度

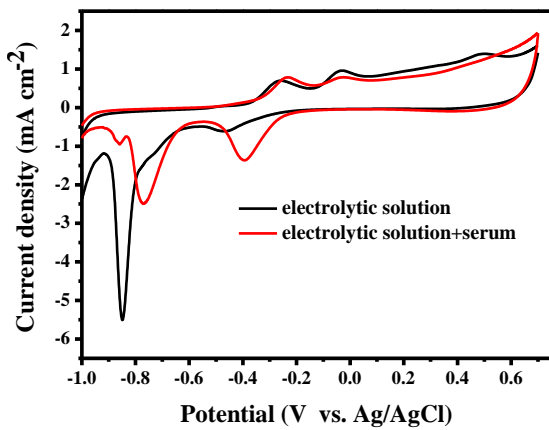
五、真實樣品（血清）檢測



第一次測試



第二次測試



第三次測試

	commercial method	Our method
	4.61	4.06
	4.67	5.51
	4.89	5.34
平均值	4.72	4.97
偏差值	0.15	0.79

以實驗結果可以看出， $T \text{ value} = 0.31 < 2.776 = t_{\text{crit}}$ ，我們所使用的檢測方法與市售血糖機無顯著差異

肆、結論與應用

本研究成功合成出氧化亞銅，又成功在氧化亞銅上修飾鉑金屬和銅金屬，並分別檢測其對於葡萄糖之催化能力，而因為金屬離子吸附在氧化亞銅奈米立方體上，使能進行催化的活性位置增加，故可以發現有修飾金屬的複合材料對於葡萄糖催化的靈敏度及催化能力都有提升。在本研究的實驗方式下，發現在氧化亞銅上修飾鉑離子和銅離子兩者的催化能力以銅為佳，價格亦較低，故本研究選擇以成本較低的銅離子來修飾氧化亞銅，並進行真實樣品(血清)檢測，與市售血糖機進行比較，發現本研究實驗方式的檢測結果與市售血糖機並無顯著差異，故以有修飾銅離子的氧化亞銅奈米複合材料來進行血糖檢測是可行且具有高靈敏度。

以本研究合成出的修飾銅離子的氧化亞銅奈米複合材料取代現今市售血糖機的檢測試片，即能降低成本價格，進而降低售價，因其合成方式簡單，無須加入其他還原劑，並相較於酵素型感測器不易變質，而與現今常用的貴金屬感測器相比，不僅沒有使用到貴金屬，且對血糖的偵測靈敏度也高，對於糖尿病之患者將可以選擇更低價而高準確度之血糖機。

伍、參考文獻

- 一、項燕君,發光金奈米點之生物應用,碩士論文,2009年
- 二、葉庭吟,螢光碳奈米複合材料之生物應用,碩士論文,2013年
- 三、Z Yang; C-K Chiang; H-T Chang, Synthesis of fluorescent and photovoltaic Cu_2O nanocubes, 2008.
- 四、P Roy; Z-H Lin; C-T Liang; H-T Chang, Synthesis of enzyme mimics of iron telluride nanorods for the detection of glucose, 2012.

Synthesis of Cu₂O/CuO nanomaterials for enzymeless amperometric detection of glucose

Abstract

A one-pot approach has been developed for the preparation of Cu₂O nanocubes from cupric nitrate in alkaline aqueous solutions containing fructose and ascorbic acid at 32 degrees Celsius. In the presence of cetyltrimethylammonium bromide, Cu₂O nanocubes and Cu²⁺ ions react to form CuO/Cu₂O nanomaterials. Relative to Cu₂O nanocubes, CuO/Cu₂O nanomaterials possess higher electrocatalytic activity for glucose oxidation. The enzymeless CuO/Cu₂O electrode allows sensitive detection of glucose, with linearity of the current at 0.6 V vs. Ag/AgCl against glucose concentration over the range of 0 to 5 mM (R² = 0.99). The Cu₂O/CuO nanomaterial modified electrode has been validated by determination of the concentrations of glucose in serum samples, with a result that is not significantly different from that obtained by a commercial glucose device. We have found that the stable and low-cost electrode can be used for at least 50 cycles of cyclic voltammetry measurements.

I. INTRODUCTION

Monitoring of blood glucose levels in diabetic patients is extremely important. Amperometric glucose biosensors are the most common devices; however, stability and cost of glucose oxidase are problematic. Alternatively, enzymeless sensors using high-cost Pt have become attractive. Herein, we prepared Cu₂O/CuO nanomaterials for glucose oxidation, with advantages of low cost, specificity and sensitivity.

II. Objectives

- A. Preparation of electrochemically catalytic Cu₂O nanocubes and Cu₂O/CuO nanomaterials.
- B. Fabrication of Cu₂O/CuO electrodes for glucose oxidation.
- C. Validation of Cu₂O/CuO electrodes for monitoring of glucose levels in blood samples.

III. EXPERIMENTAL

A. Synthesis of Cu₂O nanocubes

Double-distilled water (90.0 mL), 2.5 mL of 0.01 M Cu(NO₃)₂, 1.2 g of fructose, 5.0 mL of 0.08 M ascorbic acid and 2.5 mL of 1.00 M NaOH were mixed. The mixture reacted at 32 °C for 1 hour while stirring. The concentration of as-prepared Cu₂O nanocubes is presented as 1X.

B. Synthesis of Cu₂O/CuO/Pt and Cu₂O/CuO nanomaterials

Double-distilled water (50 μ L), 800 μ L of 1X as-prepared Cu₂O nanocubes, and 100 μ L of 0.50 M cetyltrimethylammonium bromide were mixed. After stirring for 30 min, 50 μ L of 0.05 μ M K₂PtCl₆ or CuSO₄ was added to the mixture. The mixture reacted for another 30 min.

C. Electrochemical Measurement

Electrochemical detection was carried out in a three-electrode voltammetric cell using 0.10 M NaOH aqueous solution (10 mL) containing 0.20 M NaCl as a supporting electrolyte against a standard Ag/AgCl reference electrode and a platinum auxiliary electrode. Cyclic voltammograms of glucose using as-prepared nanomaterial-modified electrodes were recorded over a potential range from -1.0 to 0.7 V. The anodic oxidation current of glucose was measured at 0.6 V.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. UV-visible absorption

Absorption bands at 380 and 450 nm indicate the existence of Cu_2O nanomaterials.

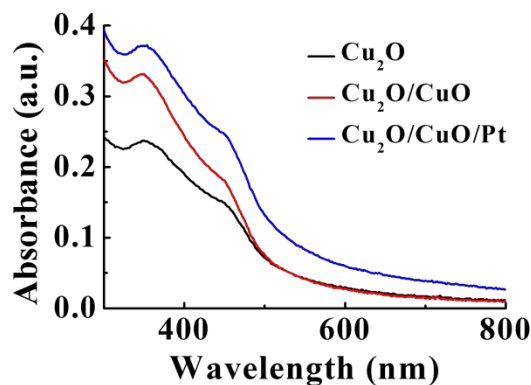


Fig. 1 UV-vis absorption spectra of Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Pt}$, and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ nanomaterials.

B. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

The peaks near 935 and 955 eV were assigned to Cu^+ . The peaks near 945 and 965 eV were assigned to Cu^{2+} . The increasing intensity of the two peaks reveal the formation of CuO .

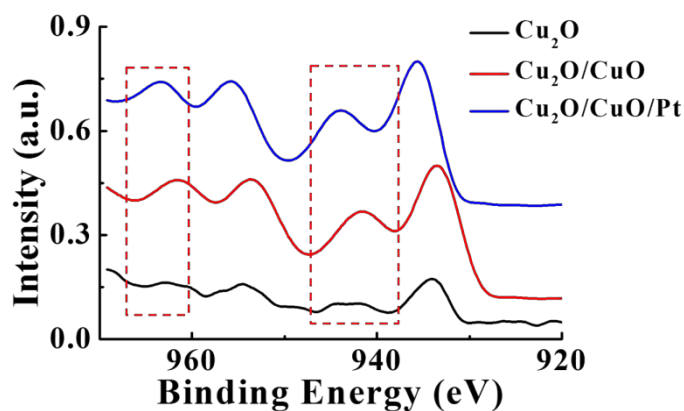


Fig. 2 XPS spectra of Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Pt}$, and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ nanomaterials.

C. Transmission electron microscopy (TEM) images

The transmission electrode microscopy images confirm that the Cu_2O , $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Pt}$, and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ nanomaterials all have cubic structures. Their morphologies are slightly different, but all have sizes around 70 nm.

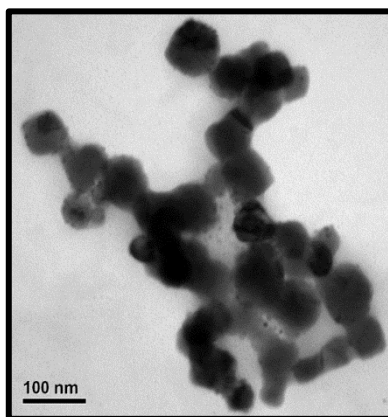


Fig. 3 TEM image of Cu_2O

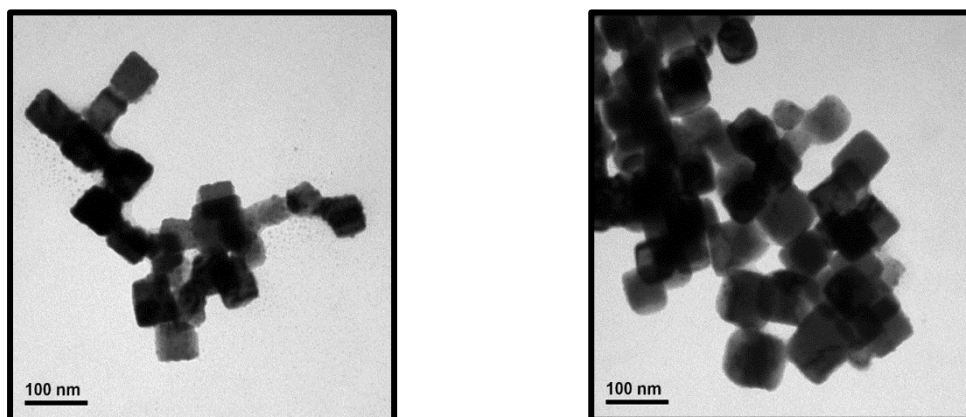


Fig. 4 TEM images of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Pt}$ (left) and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ (right)

D. Electrochemical analysis

Electrochemical detection of glucose was carried out employing cyclic voltammetry method. During this test glucose oxidation peak in the potential range from -1.0 to 0.7 V was observed at potential +0.6 V. Electrochemical

activities of the three nanomaterials increase in the order of Cu_2O ($75 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$), $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Pt}$ ($301 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$), $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ($568 \mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1}$).

a. Cu_2O nanocubes

Cu_2O nanomaterials have good electrochemical activity for glucose oxidation, with a sensitivity of $75 (\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1})$.

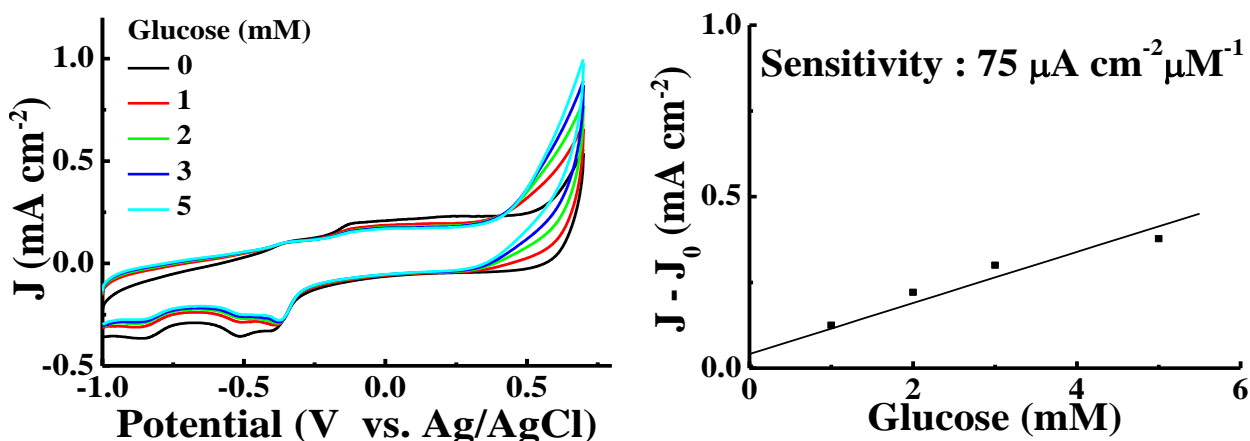


Fig. 5 Cyclic voltammograms (left) and sensitivity (right) of glucose using Cu_2O nanocube-modified glassy carbon electrodes (GCEs). Current density is represented as J . J_0 is the current obtained in the absence of glucose.

b. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Pt}$ nanomaterials

Platinum ions at $0.05 \mu\text{M}$ enhanced the activity of Cu_2O nanocubes for glucose oxidation. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Pt}$ nanomaterials are highly active for glucose oxidation, with a sensitivity of $301 (\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1})$.

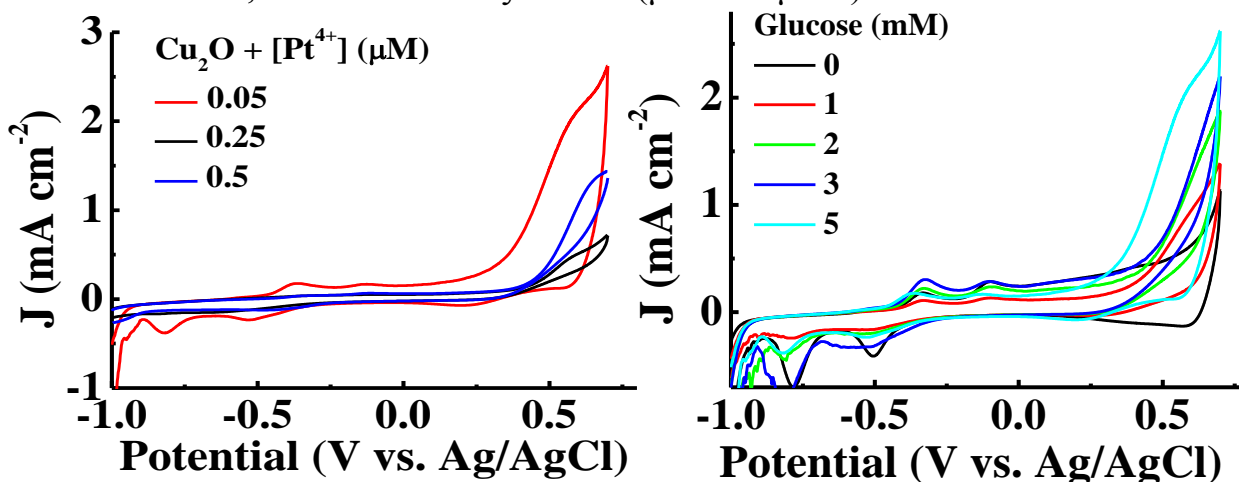


Fig. 6 Cyclic voltammograms of glucose using $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Pt}$ nanomaterial-modified

GCEs. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Pt}$ nanomaterials were prepared from Cu_2O nanocubes in the presence of $0.05 \mu\text{M Pt}^{4+}$ in the CV on the right.

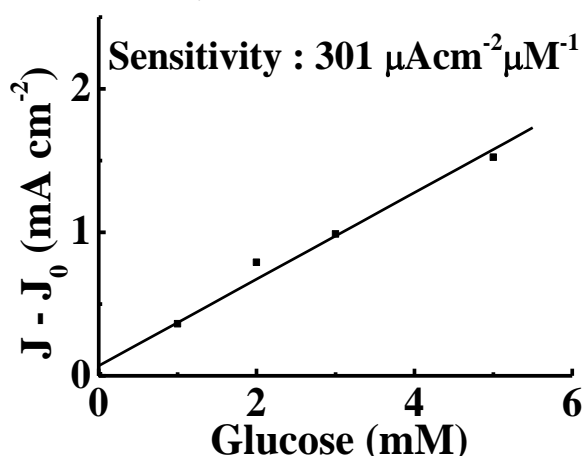


Fig. 7 Sensitivity of glucose using $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}/\text{Pt}$ nanomaterial-modified GCEs.

c. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ nanomaterials

Copper ions at $0.05 \mu\text{M}$ enhanced the activity of Cu_2O nanocubes for glucose oxidation. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ nanomaterials have a even higher electrochemical activity for glucose oxidation, with a sensitivity of $569 (\mu\text{A cm}^{-2} \mu\text{M}^{-1})$.

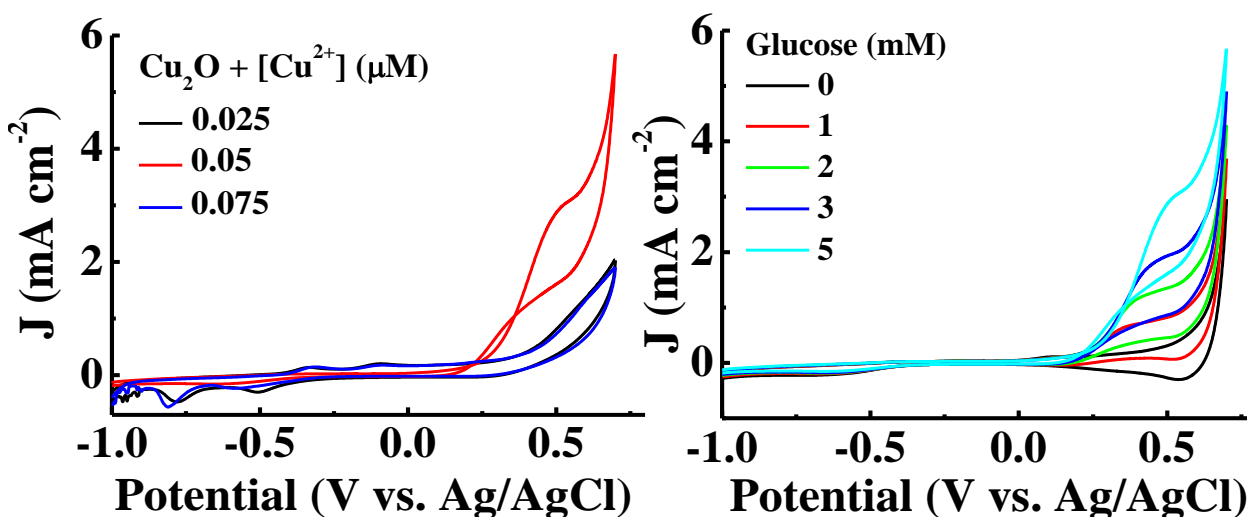


Fig. 8 Cyclic voltammograms of glucose using $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ nanomaterial-modified GCEs. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ nanomaterials were prepared from Cu_2O nanocubes in the presence of $0.05 \mu\text{M Cu}^{2+}$ in the CV on the right.

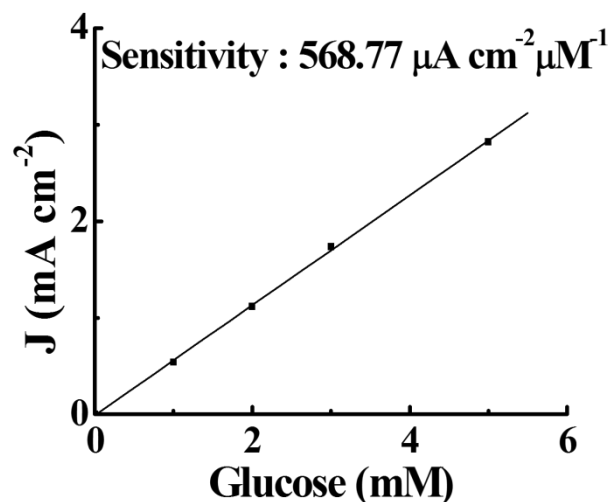


Fig. 9 Sensitivity of glucose using Cu₂O/CuO nanomaterial-modified GCEs.

E. Specificity of the electrode

The electrode is specific toward glucose.

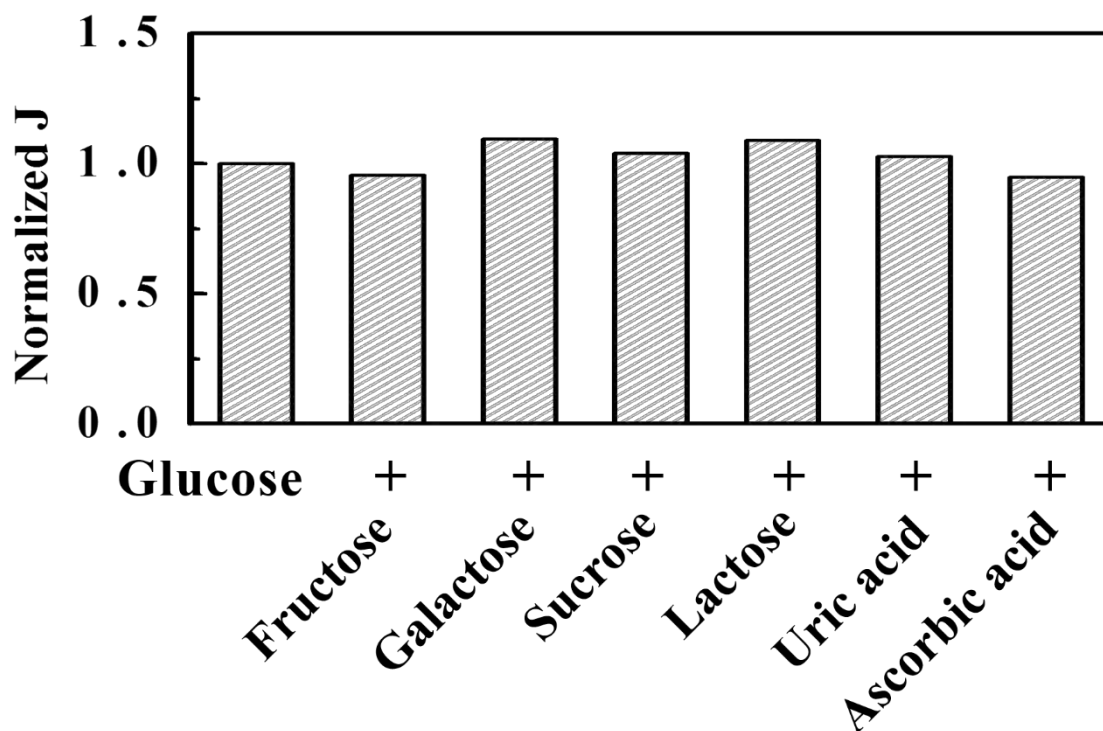


Fig. 10 Specificity of Cu₂O/CuO nanomaterial-modified GCE for glucose. Current densities obtained in sample solutions are normalized to that of the control (5 mM glucose). Sample solutions contained glucose (5 mM) and one of the potentially interfering substances (0.5 mM).

F. Stability of the electrode

The electrode is stable for at least 60 measurements.

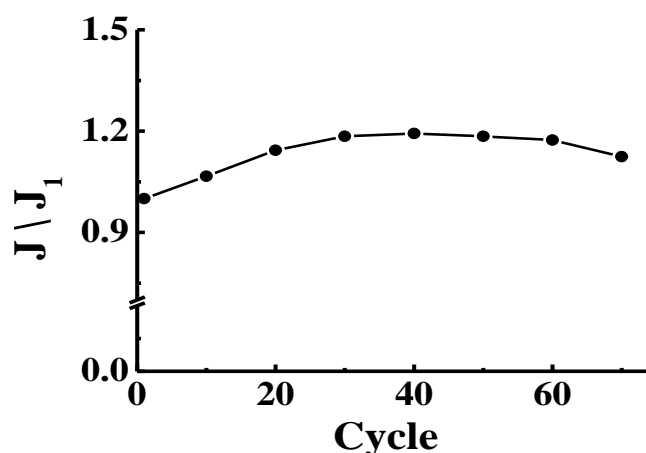


Fig. 11 Stability of Cu₂O/CuO nanomaterial-modified GCE for the detection of glucose (5 mM). Current densities (J) obtained at various CV cycles are normalized to that (J₁) obtained in the first CV cycle.

G. Comparison with a commercial device

The student t test was performed to compare the two methods. The t_{cal} value (1.61) was smaller than t_{table} (2.31), indicated that the difference between the two approaches was not significant. The Cu₂O/CuO modified electrode was found to be reproducible (relative standard deviation < 6%).

Sample \ Method	1	2	3	4	5	Mean
	Glucose (mM)					
A	5.00	4.88	4.77	4.72	4.88	4.85 ± 0.11
B	4.83	5.48	5.09	5.10	4.82	5.06 ± 0.27

Table 1 Quantitative determination of glucose in serum samples

Method A: Commercial electrode (enzyme based electrode)

Method B: Cu₂O/CuO nanomaterial-modified GCE (enzymeless electrode)

V. CONCLUSIONS

- A. A simple approach was developed for the preparation of Cu₂O/CuO nanomaterials.
- B. The low-cost Cu₂O/CuO electrode is highly active for glucose oxidation, mainly due to the presence of Cu⁺ and Cu²⁺.
- C. The Cu₂O/CuO nanomaterial-modified glassy carbon electrode (GCE) is stable and specific for the detection of glucose.
- D. The modified-electrode showed similar performance in comparison with a commercial device.

VI. REFERENCES

- A. Yang, Z. , Chiang, C. K. , Chang, H. T. Synthesis of fluorescent and photovoltaic Cu₂O nanocubes. *J. Nanotechnology* **2008**, *19*, 025604 1 (7 pp).
- B. Roy, P. , Lin, Z. H., Liang C. T. , Chang, H. T. Synthesis of enzyme mimics of iron telluride nanorods for the detection of glucose. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4079–4081.

【評語】 030016

1. 所開發的 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 奈米複合材料已可用於血糖的檢測且和商業化之血糖儀有近似之效果。
2. $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ 已有文獻報導，宜著重說明於本研究 and 文獻方法之差異性。