

백금 나노입자가 분산된 3차원 산화구리 나노구조체 기반의 글루코스 검출용 비효소적 전기화학 센서 개발

송민정[†]

서경대학교 나노융합공학과
02713 서울시 성북구 서경로 124
(2018년 2월 23일 접수, 2018년 3월 13일 수정본 접수, 2018년 3월 16일 채택)

Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on a Copper Oxide Nanoflowers Electrode Decorated with Pt Nanoparticles

Min-Jung Song[†]

Department of Nano Convergence Engineering, Seokyeong University, 124, Seokyeong-ro, Sungbuk-gu, Seoul, 02713, Korea
(Received 23 February 2018; Received in revised form 13 March 2018; accepted 16 March 2018)

요 약

본 연구에서는 백금 나노입자가 분산된 산화구리 나노구조체 기반의 비효소적 글루코스 센서를 개발하였다. 3차원 구조의 산화구리 나노구조체는 hydrothermal method를 통해 Cu foil 위에 직접 합성되었으며, 합성된 나노구조체 표면 위에 전기화학적 증착법으로 백금 나노입자들을 분산시켜 전극을 제작하였다. 준비된 전극 샘플의 표면 구조는 주사 전자 현미경(SEM)과 에너지분산형 분광기(EDS)을 이용하여 분석하였으며, 전기화학적 특성 및 센싱 성능은 알칼리 상태에서 시간대전류법(CA)과 순환전압 전류법(CV)을 통하여 조사하였다. 개발된 비효소적 글루코스 센서는 산화구리 나노구조체와 백금 나노입자의 접목에 의한 시너지 효과 덕분에 높은 감도와 넓은 선형 구간, 빠른 감응 속도 등의 향상된 센싱 특성을 보였다.

Abstract – An electrochemical glucose sensor with enzyme-free was fabricated using Pt nanoparticles (Pt NPs) decorated CuO nanoflowers (CuO NFs). 3-D CuO nanoflowers film was directly synthesized on Cu foil by a simple hydrothermal method and Pt NPs were dispersed on the petal surface of CuO NFs through electrochemical deposition. This prepared sample was noted to Pt NPs-CuO NF. Morphology of the Pt NPs-CuO NFs layer was analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The electrochemical properties and sensing performances were investigated using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA) under alkaline condition. The sensor exhibited a high sensitivity, wide liner range and fast response time. Its excellent sensing performance was attributed to the synergistic effect of the Pt NPs and CuO nanostructure.

Key words: CuO nanoflowers, Pt nanoparticles, non-enzymatic glucose sensor, Electrochemical deposition, Hydrothermal method

1. 서 론

전기화학 센서는 의료, 환경, 군사, 식품 등의 다양한 분야에서 널리 사용되고 있으며, 의료 분야 중에서도 진단용 센서가 주류를 이루고 있는 실정이다. 가장 대표적인 진단용 센서의 예로는 혈액 내 글루코스를 검출할 수 있는 혈당 센서이며 현재 시판되고 있는 대부분의 혈당 센서들은 효소 기반의 전기화학 센서이다. 효소와 같은 바이오

물질들은 전기 전열적 특성에 따라 전기화학적 신호의 검출이 어렵고[1] 열적, 화학적으로 매우 불안정하며, 쉽게 변이 및 활성 저하에 따라 시간이 지나면서 효소 기반 센서들의 성능에 심각한 문제들을 야기하기도 한다. 또한, 이런 효소 센서들은 오랜 시간 보관이 어려우며 냉장 보관을 해야 하는 등 보관상의 어려움이 있을 뿐 아니라, 센서의 불안정성의 문제도 발생하기도 한다. 따라서, 효소 센서들의 이런 문제들을 해결하기 위해 최근에는 효소를 사용하지 않는 비효소적 고성능 전기화학 센서에 대한 관심이 증가하는 추세이며 많은 연구자들은 센서의 성능을 향상시키기 위해 높은 비표면적과 우수한 electrocatalytic activity를 갖는 금속[2]이나 금속 산화물(또는 산화물 반도체)[3], CNTs[4], 전도성 고분자[5] 등을 이용하여 나노구

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mjsong@skuniv.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

조체 기반의 비효소적 센서 개발을 위해 노력 중이다.

산화구리(CuO)은 1.2~1.8 eV 정도의 좁은 밴드갭을 갖는 p-타입 반도체 물질로서, Cu(II)/Cu(III) redox couple 기반하여 알칼리 상태에서 글루코스 산화 및 전자 전달이 우수하며, 높은 안정성과 향상된 electrochemical property 등 유용한 특성을 갖고 있기 때문에 [6] 비효소적 전기화학 센서 개발에 다양한 나노구조체 형태로 널리 이용되고 있다. 또한, 백금(Pt) 나노입자 역시 넓은 비표면적과 높은 electrocatalytic activity, 우수한 biocompatibility, 빠른 전자 전달 등의 향상된 특성들 덕분에 센서의 성능 개선에 크게 기여할 수 있으며, 특히 혈액 내 글루코스 산화에 대한 response는 향상시키고 그 외 타 성분들 간의 간섭 효과를 낮추는 역할을 한다 [7].

본 연구에서는 3차원 구조의 백금 나노입자가 분산된 산화구리 나노구조체를 합성하고, 이를 비효소적 전기화학 글루코스 센서에 적용하여 전기화학적 특성을 확인하고자 한다. Pt NPs-CuO NF 나노구조체는 hydrothermal method와 전기화학 증착법을 이용하여 합성하였으며, 백금(Pt) 나노입자와 산화구리(CuO)의 결합에 의한 시너지 효과로 인해 개발된 센서는 글루코스의 산화에 대한 우수한 electrocatalytic properties와 고성능 센싱 성능을 보일 것으로 기대된다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

글루코스(D-glucose)와 아스코르브산(L-ascorbic acid), 도파민염산염(dopamine hydrochloride), 염화백금산칼륨(Hexachloroplatinum (IV) potassium; K_2PtCl_6), 과황산암모늄(ammonium persulfate; $(NH_4)_2S_2O_8$)는 Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, USA)에서 구매하였으며, 수산화나트륨(sodium hydroxide; NaOH)과 에탄올(ethanol; C_2H_5OH), 황산(sulfuric acid; H_2SO_4)은 덕산약품(Duksan Pure Chemicals, Gyeonggi-do, Korea)을 통해 얻었다. 모든 시약은 analytical grade이며, 고순도 copper foils (Cu, 99.96%)는 Nilaco Co. (Tokyo, Japan)에서 구입하여 사용하였다.

2-2. 백금 나노입자가 분산된 산화구리 나노구조체 합성

산화구리(CuO) 나노구조체는 hydrothermal method를 이용하여 copper foil 위에 직접성장시킨다. 좀더 구체적인 방법은 Fig. 1과 같다 [8]. 구리 조각(5 mm×5 mm×0.3 mm)을 5 mL의 10 M NaOH 용

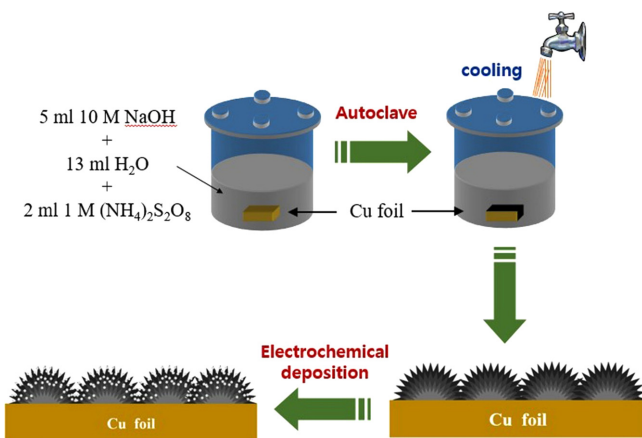


Fig. 1. Schematic processing for preparation of Pt NPs-CuO NF electrode.

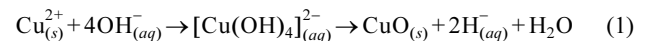
액과 13 mL H_2O 로 구성된 혼합 용액이 담긴 Teflon-line stainless steel autoclave에 넣고 이 혼합 용액에 2 mL의 1 M $(NH_4)_2S_2O_8$ 용액을 첨가하여 용기를 밀폐한 후, 100 °C에서 12시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 수돗물을 이용하여 냉각시킨다. 합성된 샘플을 회수하여 증류수와 에탄올로 세척하고 80 °C의 오븐에서 건조하여 준비한다. 이렇게 준비된 산화구리 나노구조체 표면을 백금 입자로 표면처리하기 위해 전기화학적 증착 방법을 이용한다. 2.0 mM K_2PtCl_6 과 0.5 M H_2SO_4 가 포함된 혼합용액 안에 산화구리 나노구조체 샘플을 넣고 50 mv/s의 주사 속도로 +0.4 ~ -0.25 V의 전압 범위 내에서 Cyclic voltammetry 방법으로 산화구리 나노구조체 표면에 나노입자를 합성함으로써 최종 전극물질을 제작하였다. 이 논문에서 앞으로 백금 나노입자가 분산된 산화구리 나노구조체 전극을 Pt NPs-CuO NF 전극이라고 표현한다.

2-3. 분석방법

제작된 산화구리 기반의 나노구조체 전극 물질의 표면은 필드 방사 주사 전자 현미경(field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM; Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)과 에너지분산형 분광기(Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS; Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)을 이용하여 분석하였다. 전기화학적 센서 특성을 확인하기 위해서 시간대전류법(chronoamperometry, CA)과 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)을 수행되었다. 측정하기 위해 VersaSTAT III instrument (Princeton Applied Research, USA)와 3전극 시스템을 사용하여 시간대전류법(chronoamperometry, CA)과 순환전압 전류법(cyclic voltammetry, CV)을 수행되었다. 모든 전기화학적 측정은 3 전극 시스템과 연결된 VersaSTAT III instrument (Princeton Applied Research, USA)를 이용하여 수행되었으며, 이 때, 3전극 시스템은 백금(Pt) 와이어 상대전극과 Ag/AgCl 기준전극, 그리고 산화구리 기반의 나노구조체 작업전극으로 구성되었다.

3. 결과 및 고찰

산화구리 나노구조체는 hydrothermal method를 통한 구리 foil의 산화 반응에 의해 직접 합성되어지며, 이런 나노구조체의 생성 메커니즘은 다음 식 (1)과 같다 [9].



합성된 산화구리 나노구조체는 구리 foil 위에 검정색의 막(film) 형태로 생성되어진다. Fig. 2은 산화구리 기반의 나노구조체의 SEM 이미지들(a-c)과 Pt NPs-CuO NF 전극의 EDS 스펙트럼(b)이다. Fig. 2(a)에서 보여지는 것처럼 산화구리 나노구조체는 3차원 고밀도의 꽃 형태의 산화구리 나노크리스탈 구조로, 꽃잎 형태의 얇은 막(sheet)들이 모여 봉우리를 형성하고 있으며 그 크기가 균일하지 않지만, 봉우리 하나의 크기는 대략 4~5 μm 이다. 선행 연구에서 TEM 분석과 XRD 분석 등 결정학적 분석을 통해 합성된 산화구리 나노구조체가 single crystal임을 확인하였으며, 이런 3차원 나노꽃(nanoflowers) 구조체가 나노선(nanowires) 구조체보다 비표면적이 넓고 전기화학적 센싱 성능도 크게 향상시킨 연구 결과를 보고하였다 [10].

Fig. 2(b)는 산화구리 나노구조체의 고배율 SEM 이미지로, 하나의

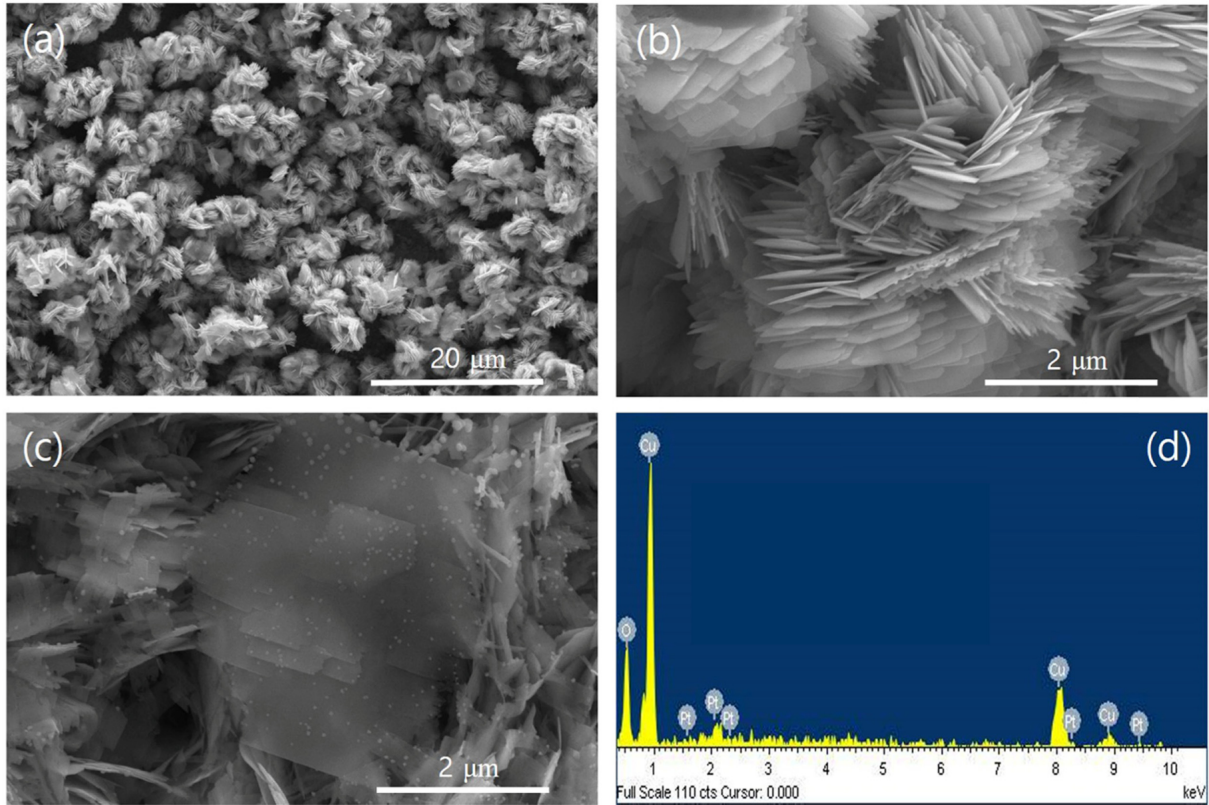


Fig. 2. (a) SEM image showing high density CuO NFs grown on Cu foil. (b-c) Higher magnification SEM images of CuO NF and Pt NPs-CuO NF, respectively. (d) EDS spectrum of Pt NPs-CuO NF.

꽃잎은 200~1000 nm 정도의 폭과 10 nm 정도의 두께를 가진다. Fig. 2(c)는 Pt NPs-CuO NF의 고배율 SEM 이미지로 전기화학적 증착을 통해 합성된 백금 나노입자들(20~100 nm의 크기)이 산화구리 나노구조체 표면에 분산되어 있으며, Fig. 2(d)의 EDS 스펙트럼 결과에서도 이 구조체의 구성 성분이 오직 구리(Cu)와 산소(O), 백금(Pt)만으로 이루어진 것을 확인되었다. 이는 산화구리 나노구조체 위에 백금 나노입자가 잘 생성된 것을 의미한다.

산화구리 기반의 물질에서 글루코스의 전기적 산화에 대한 메커니즘은 아직 명확하게 밝혀지지 않았지만, 일반적으로 Fig. 3처럼 염

기 조건 하에서 CuO의 Cu(III)가 Cu(II)로 전환에 의해 글루코스 산화를 촉진한다고 알려져 있다[11].

글루코스 산화에 대한 Pt NPs-CuO NF 전극의 electrocatalytic activity를 조사하기 위해 CV를 실행하였다. Fig. 4는 0.1 M NaOH 용액에서 1 mM 글루코스 유무에 따른 주사속도 10 mV/s에서의 Pt NPs-CuO NF 전극에 대한 CV 그래프이다. 글루코스를 첨가하지 않은 경우에는 명확한 산화 피크는 보이지 않으며, 오직 +0.3 V 주변에서 하나의 넓은 환원 피크가 관찰된다. 이 환원 피크는 알칼리 용액에

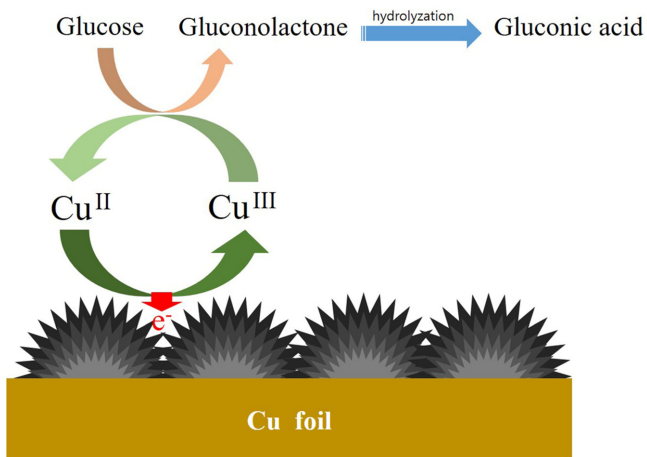


Fig. 3. Schematic illustration of the electrocatalytic mechanism of CuO NFs for the oxidation of glucose.

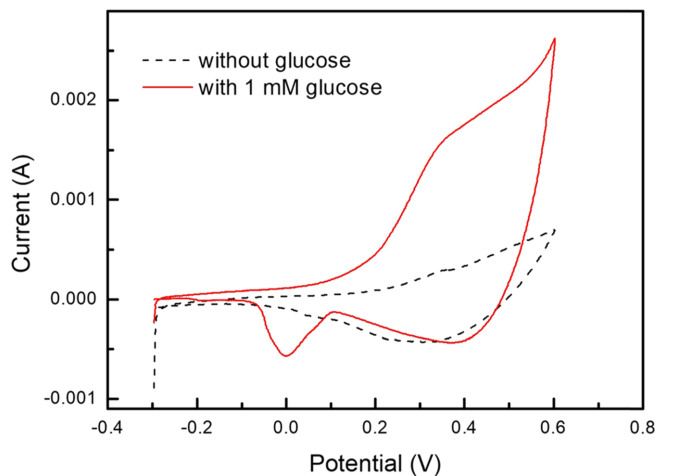
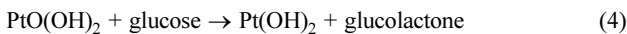
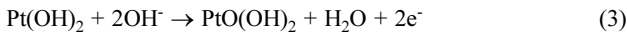


Fig. 4. Cyclic voltammograms of the Pt NPs-CuO NF electrode in 0.1 M NaOH solution at a scan rate of 50 mV/s in the presence and absence of 1 mM glucose.

서 Cu(II)/Cu(III) redox couple에 해당되며, 산화 피크가 관찰되지 않는 것은 water-splitting의 산화 피크에 의한 overlay 때문이라 사료된다[12]. 반면에 1 mM 글루코스가 들어있을 때, 뚜렷한 산화 피크가 크게 증가하는 것이 관찰된다. 이것은 Pt NPs-CuO NF가 글루코스의 직접적인 산화에 강한 electrocatalytic effects를 보이며, Cu(II)/Cu(III) surface species가 관련되고 있음을 의미한다[13]. 이런 결과는 산화구리 나노구조체 기반의 글루코스 센서에서도 비슷한 경향을 보인다는 것은 이미 알려져 있다[12]. 뿐만 아니라, 다음 반응식들(2-4)에서 보여지듯이 백금 나노입자들 역시 mediator로써 효율적인 전자 전달을 이루고 글루코스의 산화를 촉진하기 때문에 센서의 electrocatalytic performance를 향상에 크게 기여한다[14].



글루코스의 산화에 주사 속도가 미치는 영향을 알아보기 위해 3 M KCl을 포함한 5 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 용액에서 주사 속도를 변화시켜 CV를 측정하였다. Fig. 5에 삽입된 CV 그래프에서 보듯이, 주사속도가 증가함에 따라 current가 증가하고 산화-환원 피크가 조금씩 shift되는 것을 볼 수 있다. 이 CV 데이터로부터 글루코스의 anodic peak current (i_{pa})와 주사속도(scan rate; v) 간의 상관 관계를 plot한 결과, anodic peak current는 10-100 mV/s의 범위 내에서 주사속도의 제곱근($v^{1/2}$)에 비례하는 것을 볼 수 있다. 즉, $I_{pa} [\text{mA}] = 0.5953 \times v^{1/2} - 0.1668$ ($R=0.9927$)인 관계에 있다. 이 결과는 Pt NPs-CuO NF 전극에서의 글루코스 산화 반응에 대한 전기화학적 반응속도는 주로 표면 확산에 의해 결정된다는 것을 의미한다[15]. 전극의 effective surface area 알아보기 위해 Randles-Sevcik equation (식 5)을 도입하여 계산하였다[16].

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} C_0^* v^{1/2} \quad (5)$$

여기서 I_p 는 redox couple의 peak current; n 은 산화-환원 반응에 참여하는 전자의 수; v 는 주사속도; A 는 전극의 유효면적; D 는 용액 내에서 분자의 확산계수; C_0^* 는 bulk solution에서 probe molecules의

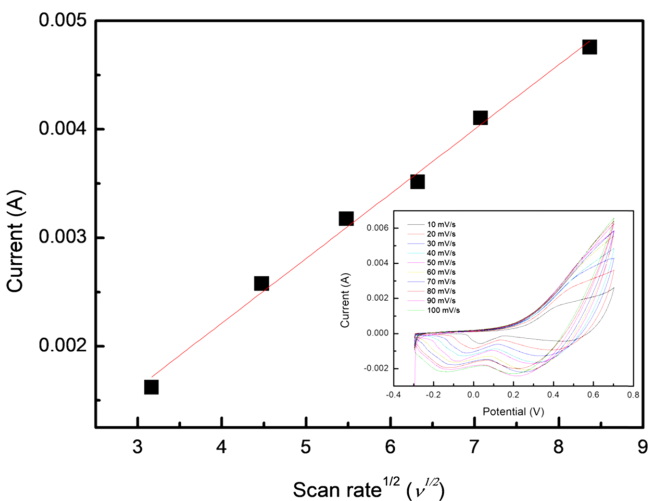


Fig. 5. Peak currents as a function of scan rate for Pt NPs-CuO NF electrode. Inset: its CV diagram in 5 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ solution containing 3 M KCl at various scan rates.

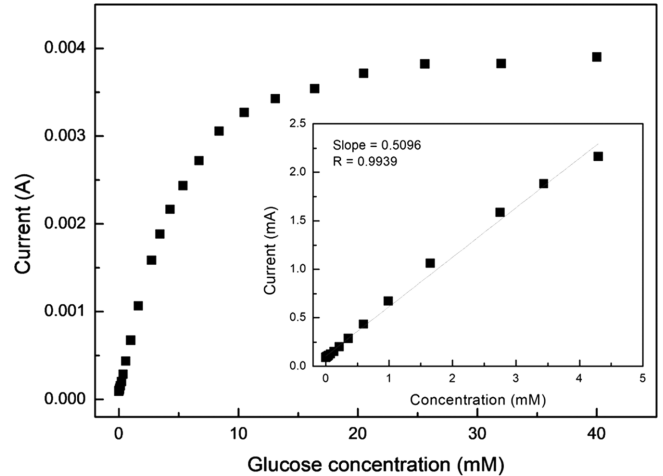


Fig. 6. Amperometric current response of the Pt NPs-CuO NF electrode. Inset: its calibration curve with current against glucose concentration.

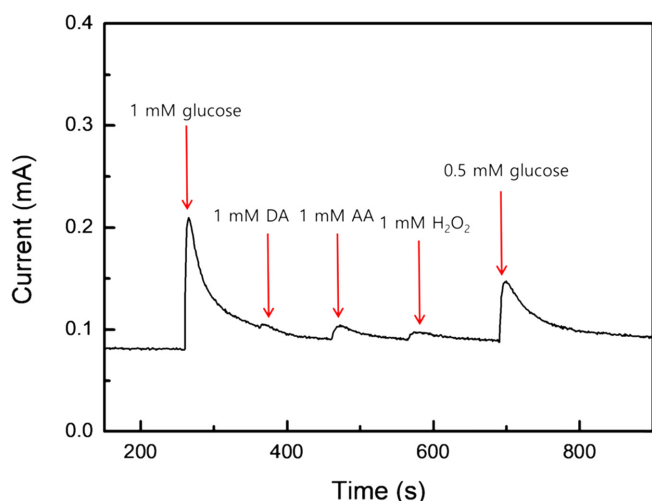
농도를 나타낸다. 이 식으로부터 전극의 유효면적 (A)는 peak current 대 scan rate의 제곱근의 비($I_p/v^{1/2}$)에 비례하며, $I_p/v^{1/2}$ 값은 Fig. 5에서 직선의 기울기(slope)에 해당된다. 실험에 사용된 Pt NPs-CuO NF 구조체의 겉보기 면적(physical area)은 0.25 cm^2 ($0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$)이며, Randles-Sevcik equation으로부터 계산된 Pt-CuO NF 구조체의 유효면적은 대략 2.54 cm^2 으로 약 10배 정도의 면적이 증가하였으며, 이것은 3차원 구조의 산화구리 나노구조체와 백금 나노입자들의 접목에 따른 비표면적 증가에 의한 것이라 할 수 있다. 이 실험을 통해 Pt NPs-CuO NF 구조체의 유효면적 증가와 전자 전달 향상 효과를 확인할 수 있었다.

센서의 검출 성능을 확인하기 위해 다양한 농도에 대한 센서의 response를 전기화학적 chronoamperometry 방법으로 일정한 전압 +0.5 V를 가하여 측정하였다. Fig. 6에서는 글루코스 농도에 대한 response curve와 그에 따른 calibration plot을 삽입하여 보여준다. 그래프에서 보는 것처럼, 개발된 센서의 선형 구간은 $0.28 \mu\text{M} - 4.3 \text{ mM}$ 이고, $I [\text{mA}] = 0.1064 + 0.5096 \times C_{\text{glucose}} [\text{mM}]$ ($R=0.9939$)의 관계를 보인다. 즉, 이 센서의 감응시간(response time)은 약 5초 이내이며, 감도(sensitivity)는 약 $2.0384 \text{ mA/mM} \cdot \text{cm}^2$ 이다. Table 1에서는 문헌에서 보고되고 있는 산화구리 나노구조체 기반의 비효소적 글루코스 센서들에 대한 센서 성능을 비교하였다. 특히, Pt NPs-CuO NF 센서는 CuO NF 센서에 비해 약 2.58배 감도 향상 효과를 보였다. 이것은 산화구리 나노구조체 표면 위에 분산된 백금 나노입자에 의한 전극 유효면적 증가와 electrocatalytic activity 향상에 기인한 결과이며, 결과적으로 본 연구에서 개발된 센서는 넓은 선형 구간과 높은 감도, 낮은 검출 한계 등 우수한 특성을 보인다. 이런 향상된 성능은 산화구리 나노구조체와 백금 나노입자의 접목에 의한 시너지 효과에 의한 것이라 판단된다.

혈액 안에는 글루코스와 함께 아스코르브산이나 요산, 도파민 등 여러 간섭 성분들이 들어 있기 때문에, 개발된 센서의 글루코스에 대한 특이성을 확인하기 위해 글루코스과 동일한 농도의 도파민과 아스코르브산, 과산화수소를 0.1 M NaOH 용액에 첨가함으로써 선별성 테스트를 시행하였다. 실제 혈액 내에는 글루코스가 다른 간섭 성분들에 비해 약 30배 이상의 훨씬 높은 농도로 존재한다[20]. Fig. 7에서 보는 것처럼, 글루코스에 비해 도파민과 아스코르브산, 과산화수소의

Table 1. Sensing performances of non-enzymatic sensors based on CuO nanocomposites for detection of glucose

Electrode	Linear range [mM]	Sensitivity [$\mu\text{A}/\text{mM}\cdot\text{cm}^2$]	Detection limit [μM]	Ref.
CuO NF	0.000095~3.113	789.3	0.007	[8]
CuO NPs-MWCNTs	0.01~0.3	714.4	0.5	[17]
CuO/graphene	0.002~0.06	1480	0.29	[18]
Ni-doped CuO@Cu/g-C ₃ N ₄ NS/ITO	0.0005~2.0	225	0.2	[19]
Pt-CuO/Nf/GCE	0.002~1.0	1681.7	11	[15]
Pt NPs-CuO NF	0.00028~4.3	2038.4	0.04	This work

**Fig. 7. Selectivity profile of the Pt NPs-CuO NF electrode over the interfering agents of DA, AA, H₂O₂ and glucose in 0.1 M NaOH. Applied potential : +0.5 V.**

간섭 성분들에 대한 response가 상대적으로 매우 낮은 것으로 나타났다. 이런 간섭 성분들은 알칼리 용액 내에서 쉽게 산화되기 때문에 CuO와의 반응성이 거의 없기 때문에, 개발된 본 센서의 글루코스에 대한 좋은 특이성을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구는 백금 나노입자가 분산된 산화구리 나노구조체를 합성하고 이를 적용한 비효소적 글루코스 센서 개발에 대한 것이다. 백금 나노입자와 산화구리 나노구조체의 접목을 통한 electrocatalytic activity 향상 및 효과적인 전자 전달, 전극의 유효면적 증가 등의 시너지 효과 덕분에 개발된 비효소적 글루코스 센서는 넓은 선형 구간과 낮은 검출한계, 높은 감도 및 고특이성의 우수한 전기화학적 센싱 성능을 보였다. 따라서, 본 연구에서 제작된 고성능의 3차원 산화구리 기반의 나노구조체 전극 물질은 전기화학 센서 뿐 아니라, 산화물 반도체 기반의 가스 센서 등 여러 분야의 센서 소재로 활용 가능하며, 이 구조체의 합성 기술은 다양한 구조의 나노 소재 합성에도 응용 가능할 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 2018년도 서경대학교 교내연구비 지원에 의하여 이루어졌음.

References

- Chung, Y. and Kwon, Y., "A Study on Performance Improvement of Glucose Sensor Adopting a Catalyst Using New Cross Linker," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(6), 802-807(2015).
- Jena, B. K. and Raj, C. R., "Enzyme-free Amperometric Sensing of Glucose by Using Gold Nanoparticles," *Chem. Eur. J.*, **12**, 2702-2708(2006).
- Myung, Y., Jang, D. M., Cho, Y. J., Kim, S. H., Park, J., Kim, J.-U., Choi, Y. and Lee, C. J., "Nonenzymatic Amperometric Glucose Sensing of Platinum, Copper Sulfide, and Tin Oxide Nanoparticle-carbon Nanotube Hybrid Nanostructures," *J. Phys. Chem. C*, **113**, 1251-1259(2009).
- Li, X., Zhu, Q. Y., Tong, S. F., Wang, W. and Song, W. B., "Self-assembled Microstructure of Carbon Nanotubes for Enzymeless Glucose Sensor," *Sens. Actuators B*, **136**, 444-450(2009).
- Çiftçi, H. and Tamer, U., "Functional Gold Nanorod Particles on Conducting Polymer Poly(3-octylthiophene) as Non-enzymatic Glucose Sensor," *Reactive & Funct. Polymers*, **72**, 127-132(2012).
- Yoon, S. S., Ramadoss, A., Saravanakumar, B. and Kim, S. J., "Novel Cu/CuO/ZnO Hybrid Hierarchical Nanostructures for Non-enzymatic Glucose Sensor Application," *J. Electroanal. Chem.*, **717-718**, 90-95(2014).
- Yang, Y., Fu, R., Wang, H. and Wang, C., "Carbon Nanofibers Decorated with Platinum Nanoparticles: a Novel Three-dimensional Platform for Non-enzymatic Sensing of Hydrogen Peroxide," *Microchim. Acta.*, **180**, 1249-1255(2013).
- Song, M. J., Lee, S. K., Kim, J. H. and Lim, D. S., "Non-enzymatic Glucose Sensor Based on Cu Electrode Modified with CuO Nanoflowers," *J. Electrochem. Soc.*, **160**(4), B43-B46(2013).
- Liu, Y., Chu, Y., Zhuo, Y., Li, M., Li, L. and Dong, L., "Anion-controlled Construction of CuO Honeycombs and Flowerlike Assemblies on Copper Foils," *Cryst. Growth Des.*, **7**(3), 467-470(2007).
- Song, M. J., Hwang, S. W. and Whang, D., "Non-enzymatic Electrochemical CuO Nanoflowers Sensor for Hydrogen Peroxide Detection," *Talanta*, **80**, 1648-1652(2010).
- Marioli, J. M. and Kuwana, T., "Electrochemical Characterization of Carbohydrate Oxidation at Copper Electrodes," *Electrochim. Acta*, **37**, 1187-1197(1992).
- Luo, S., Su, F., Liu, C., Li, J., Liu, R., Xiao, Y., Li, Y., Liu, X. and Cai, Q., "A New Method for Fabricating a CuO/TiO₂ Nanotube Arrays Electrode and Its Application as a Sensitive Nonenzymatic Glucose Sensor," *Talanta*, **86**, 157-163(2011).
- Kang, X., Mai, Z., Zou, X., Cai, P. and Mo, J., "A Sensitive Nonenzymatic Glucose Sensor in Alkaline Media with a Copper Nanocluster/multiwall Carbon Nanotube-modified Glassy Carbon Electrode," *Anal. Biochem.*, **363**(1), 143-150(2007).

14. Hoa, L. T., Sun, K. G. and Hur, S. H., "Highly Sensitive Non-enzymatic Glucose Sensor Based on Pt Nanoparticle Decorated Graphene Oxide Hydrogel;" *Sensors and Actuators B*, **210**, 618-623(2015).
15. Felix, S., Chakkravarthy, B. P., Jeong, S. K. and Grace, A. N., "Synthesis of Pt Decorated Copper Oxide Nanoleaves and Its Electrochemical Detection of Glucose;" *J. Electrochem. Soc.*, **162**, H392-H396(2015).
16. Bard, A. J. and Faulkner, L. R., "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications;" John Wiley and Sons., New York, Chichester, Brisbane, Toronto(1980).
17. Wu, H. X., Cao, W. M., Li, Y., Liu, G., Wen, Y., Yang, H. F. and Yang, S. P., "In situ Growth of Copper Nanoparticles on Multi-walled Carbon Nanotubes and Their Application as Non-enzymatic Glucose Sensor Materials;" *Electrochim. Acta*, **55**(11), 3734-3740 (2010).
18. Li, Y., Huang, F., Chen, J., Mo, T., Li, S., Wang F., Feng, S. and Li, Y., "A High Performance Enzyme-free Glucose Sensor Based on the Graphene-CuO Nanocomposites;" *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 6332-6342(2013).
19. Liu, L., Qi, W., Gao, X., Wang, C. and Wang, G., "Synergistic Effect of Metal Ion Additives on Graphitic Carbon Nitride Nanosheet-templated Electrodeposition of Cu@CuO for Enzyme-free Glucose Detection;" *J. Alloy. Compd.*, In press (2018).
20. Meng, L., Jin, J., Yang, G., Lu, T., Zhang, H. and Cai, C., "Non-enzymatic Electrochemical Detection of Glucose Based on Palladium-single Walled Carbon Nanotube Hybrid Nanostructures;" *Anal. Chem.*, **81**, 7271-7280(2009).