

UOT 543.06, 543.08

**QEYRİ-FERMENTATİV QLÜKOZA SENSORLARI ÜÇÜN
NANOMƏSAMƏLİ ELEKTRODLARIN FUNKSIONAL
XARAKTERİSTİKASI****A.H.KƏRİMOVA, S.Q.NURİYEVA, A.M.RƏHİMLİ, H.A.ŞİRİNOVA***Bakı Dövlət Universiteti, Nanoaraşdırma Mərkəzi**aynurakarimova@bsu.edu.az*

Qeyri-fermentativ sensor sistemlərinin tibbdə tətbiqi ilə bağlı əldə edilmiş uğurlu nəticələr nanoməsaməli elektrodların işlənilib hazırlanması ilə reallaşdırılmışdır. Məlum olmuşdur ki, belə elektrodlarda nanoməsaməli layın qalınlığı və məsamələrin kiçik ölçüsü qeyri-fermentativ sensorların insan plazması və ya qanı durulaşdırılmadan ölçmələr aparmağa imkan verir.

Məqalə qeyri-fermentativ qlükoza sensorlarında nanoməsaməli quruluşa malik elektrodlardan istifadə zamanı sistemdə gedən elektrokimyəvi oksidləşmə prosesinin xüsusiyyətlərinin təhlilinə həsr edilmişdir.

Açar sözlər: qlükoza, sensor, nanoquruluşlu elektrodlar, elektrokataliz, elektrokimyəvi oksidləşmə

Qeyri-fermentativ sensorlar fermentativ sensorların malik olduğu çatışmazlıqların aradan qaldırılması baxımından alternativ kimi olduqca böyük maraq dairəsinə malikdirlər [1-5]. Belə hesab edilir ki, məhz qeyri-fermentativ sensorların quruluş və xassələrinin təkmilləşdirilməsi digər növ sensorların malik olduğu stabillik, kütləvi istehsalın mürəkkəbliyi və məhsuldarlığın kiçik qiyməti kimi problemlərin həllinə yardım edəcəkdir. Məhz bu, qeyri-fermentativ biosensorlar sahəsi ilə bağlı tədqiqat işlərinə həsr olunmuş məqalələrin sayının ilbəl artmasına səbəb olur. Nanotexnologiya və nanomateriallar istiqamətində əldə olunan nəticələrin sensorlar sahəsinə tətbiqi isə onun daha da mürəkkəbləşməsi və müxtəlifliyinə gətirib çıxarmışdır [6-8].

Müxtəlif nanoquruluşların–nanohissəcik, nanonaqıl, nanoçubuq, nanoboru, nano və mezoməsaməli hissəcik və təbəqələrin elektrokataliz [9-16], tətbiqi enerji [9, 11-20] və sensorlar [21-25] sahəsində geniş istifadə imkanları barədə ədəbiyyatda çoxsaylı tədqiqat işlərinə rast gəlmək olar. Nanoquruluşa malik materialların katalitik xüsusiyyətləri üç müxtəlif istiqamətdə xarakterizə oluna bilər ki, bura elektrokatalitik aktiv mərkəzlər, səth sahəsinin böyüməsi və keçirici səthlə əhatə olunmuş nano fəzanın formalaşması aiddir.

Məlumdur ki, qlükozanın oksidləşməsində səthi adsorbsiya mərkəzləri və yaxud reaksiyaya girmə qabiliyyətli OHads radikalları iştirak edir və hər iki

hal zəif kinetikaya malik qlükozanın elektrokimyəvi oksidləşmə prosesinin asanlaşmasında rol oynayır [26]. Səthin morfolojiyası ilə yanaşı, məsələn, kvant nöqtələri və plazmon qızıl nanohissəcikləri elektron zona quruluşu və ya səth enerjisinin qiymətinə görə kifayət qədər fərqli xüsusiyyətlər nümayiş etdirirlər [27]. Belə fərqli xüsusiyyətlər elektrod səthində elektrokatalitik aktiv mərkəzlər kimi özünü apararaq qlükozanın elektrokimyəvi oksidləşməsi prosesinin effektiv formada getməsinə səbəb ola bilər.

Digər tərəfdən nanomaterialın səthinin kələ-kötürlüyü elektrokimyəvi reaksiyalarda iştirak edəcək elektrod səthinin sahəsinin böyüməsinə səbəb olur. Bir çox nanoquruluşlu elektrodlar elektrokimyəvi aktiv səth sahəsinə malik olur ki, bu da müvafiq olaraq yüksək cərəyanın generasiyasına səbəb olur. Belə nanoquruluşlu elektrodlar həssaslıq xüsusiyyətlərinə görə üstünlüyə malik olurlar [28, 29]. Lakin həssaslıq xüsusiyyəti fon siqnallarının mütləq şəkildə yaxşı selektivliyə malik olması demək deyildir və bununla yanaşı, elektrod səth sahəsinin böyüməsi tutum cərəyanının qiymətinin də artmasına səbəb olur. Qlükoza sensorları üçün səthin nanoquruluşlu olması o zaman əhəmiyyətli sayılır ki, yaranan aktiv katalitik mərkəzlər və yaxud elektrokimyəvi aktiv səth sahəsi seçici olaraq qlükoza siqnallarını gücləndirə bilsin. Bu səbəbdən, adətən, qlükozanın təyini zamanı və xüsusən də bu prosesə maneə törədən səbəblərin aradan qaldırılması üçün köməkçi funksiya və ya metodlardan istifadə tələb olunur ki, elektrod səthində qlükozanın seçici oksidləşmə prosesi baş versin. Sadə nanoməsaməli elektrod ona aktiv mərkəzlər daxil edilmədən belə qlükozaya qarşı həssaslığını artırmaqla yanaşı onun seçicilik xüsusiyyətinin yaxşılaşmasına da təsir göstərə bilməsi maraqlı hal hesab edilir [30, 31].

Nanoməsamə daxilində qapalı sahə (boşluq) reagentin səthlə qarşılıqlı əlaqəsi və ya onun həllolması prosesinin dəyişməsinə təsir etməklə kataliz üçün əlverişli mühitin yaranmasına səbəb olur. Seolit və ya karbon nanoboruları kimi heterogen nanoməsamələrə malik quruluşlar bir çox üzvi molekullara qarşı göstərdikləri mükəmməl katalitik aktivliyi ilə seçilir [32, 33]. Elektrokatalizə gəldikdə isə nanoməsaməliyə malik elektroda tətbiq edilmiş elektrik sahəsi məsamənin daxilində sahə qradienti yaradır ki, onun miqyası ikiqat elektrik layının xarakterik qalınlığı hesab edilən Debay uzunluğunun qiyməti ilə müqayisə olunacaq səviyyədə olur. Belə sahə qradienti mezoməsaməli mühidə elektrolit qatılığının həssaslıq funksiyasıdır və bunu da oksigen molekulunun reduksiyası prosesində müşahidə etmək mümkündür [34].

Məsamələrin ölçüsü və elektrolitin qatılığı nanoməsaməli elektrodun bütün səthinin Faradey reaksiyasında iştirakını təmin edir. Qeyd etmək lazımdır ki, məhz bu xüsusiyyət elektrokatalitik aktiv səth sahəsinin görünən səthə nisbətinin maksimum qiymətinə əsasən məsamə ölçülərinin müəyyən edilməsini mümkün edir. Qlükozanın oksidləşməsinin baş verməsi üçün məsamələrinin ölçüsü ikiqat elektrik layının qalınlıq qiymətindən kiçik olan səthlərdə doymuş potensialın qiyməti kifayət qədər böyük olmalıdır. Qlükozanın oksidləşmə prosesinin həssaslığı məsamələrin ölçüsü azaldıqca artır və onların

müəyyən qiymətində maksimum olur. Elektrodun elektrokatalitik aktiv səth sahəsinin onun görünən səth sahəsinə nisbəti yalnız məsamələrin ölçüsündən deyil, həmçinin nanoməsaməli elektrodun özünün qalınlığından da asılı olur. Aydın ki, nanoməsaməli elektrodun qalınlıq qiyməti artdıqca onun elektrokatalitik aktiv səth sahəsinin görünən səthə nisbəti də artacaqdır. Belə ki, analiz zamanı maneə törədən askorbin turşusu və 4-asetamidofenol kimi molekullar qlükoza ilə müqayisədə daha sürətlə oksidləşdiyindən onların mühitdə kiçik qatılığı belə cərəyanın yüksək qiymətinin yaranmasına səbəb olacaqdır. Bu səbəbdən bir çox hallarda cərəyanın yüksək qiyməti qlükoza ilə deyil, analizə maneə törədən molekulların yüksək kinetikasi ilə bağlı olur. Qlükozanın oksidləşməsi elektrodun elektrokatalitik aktiv səth sahəsinin onun görünən səthə nisbətinin qiymətinin artması ilə artdığı halda, maneə törədən molekulların səbəb olduğu cərəyan elektrodla doyur. Qanda qlükoza qatılığının istənilən digər elektroaktiv reagentlərə nisbətən çox olması çıxış siqnalında qlükozaya aid cərəyan qiymətinin dominantlıq etməsinə səbəb olur ki, bu da onun təyin edilməsini mümkün edir.

Bir qrup tədqiqatçılar [30] qlükozanın oksidləşmə kinetikasını elektrodepozisiya olunmuş mezoməsaməli Pt elektrodu (kələ-kötürlük faktoru (RF)=72) və yaxşı cilalanmış (kələ-kötürlük faktoru (RF)=2,6) çubuq formalı Pt elektrodu ilə müqayisəli şəkildə öyrənmişdirlər. Nanoməsaməli elektrodun xarici səthi ilə qarşılıqlı əlaqədə olan bütün reagentlər oksidləşdiyindən hamar və nanoməsaməli elektrodlardan gələn cərəyan siqnalının qiymətləri birbirindən fərqlənməmişdir. Tədqiqatçılar tərəfindən sübut edilmişdir ki, yüksək elektrokinetikaya malik maneə törədən molekullarla bağlı yaranan Faradey cərəyanı isə elektrodun elektrokatalitik aktiv səth sahəsi ilə deyil, görünən həndəsi sahəsi ilə mütənasiblik təşkil etmişdir [31, 35]. Qeyd edilməlidir ki, təcrübələr xlor ionları saxlayan fosfat-duz bufer məhlullarında aparılmışdır ki, bunlar da Pt və Au kimi qiymətli metallar əsasında hazırlanmış elektrodlar iştirakında gedən elektrokataliz prosesinə maneə törədən əsas ionlardan sayılırlar. Beləliklə, bu tədqiqatlar, eyni zamanda, nanoməsaməli elektrodların istifadəsi zamanı maneələrin azaldılmasının mümkünliyünü sübut etmişdir.

Bu günə qədər nəşr olunan təcrübi nəticələrin heç də hamısı katalitik aktiv mərkəzlər və elektrodun elektrokatalitik aktiv səth sahəsinin onun görünən səthinə nisbəti kimi faktorlarla şərtlənməmişdir. Mikroməsaməli elektrodlardakı məsamə ölçülərinə yaxın mezoməsaməli elektrodlarla aparılmış qlükozanın oksidləşməsi üçün cərəyanının qiyməti elektrokatalitik aktiv səth sahəsinə görə müəyyən edilən qiymətindən yüksəkdir. Ola bilər ki, bu, qlükozanın oksidləşməsi kimi kiçik sürətlə gedən elektrokimyəvi reaksiyaları sürətləndirən bir başqa faktorun mövcudluğu ilə bağlı olsun [36-41]. Belə yaxşılaşdırılmış xüsusiyyətlər elektrod səthini əhatə edən nanofəzanın hesabına mümkün olur ki, bu da məsamə ölçüləri böyük olmayan mezoməsaməli elektrodlarla aydın müşahidə edilir. Belə mühitlərdə həlledicinin dielektrik xassələri, güclü elektrik sahəsinin qradiyenti, yüksək dərəcədə məhdud dinamik

diffuziya və s. xüsusiyyətlər vacib rol oynayır.

Qeyd olunanlar nanoquruluşlu elektrodların qlükozanın təyini ilə bağlı bəzi funksional məsələlərin izah edilməsində, qanunauyğunluqların müəyyən edilməsində rol oynasa da onların elektrokatalitik xüsusiyyətləri ilə bağlı çoxlu sayda müxtəlif fundamental tədqiqatların aparılmasına hələ də ehtiyac vardır.

ƏDƏBİYYAT

1. Wang, G.F., He X.P., Wang, L.L., Gu, A.X., Huang, Y., Fang, B., Geng, B.Y., Zhang X.J. 2013. Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose. *Microchim. Acta.*,180, 161–186.
2. Tian, H.F., Jia, M.Z., Zhang, M.X., Hu, J.B. 2013. Nonenzymatic glucose sensor based on nickel ionimplanted-modified indium tin oxide electrode. *Electrochim. Acta.*,96,285–290.
3. Si, P., Huang, Y.J., Wang, T.H., Ma, J.M. 2013. Nanomaterials for electrochemical non-enzymatic glucose biosensors. *RSC Adv.*,3, 3487–3502.
4. Babu, K.J., Kumar, T.R., Yoo, D.J., Phang, S.M., Kumar G.G. 2018. Electrodeposited nickel cobalt sulfide flowerlike architectures on disposable cellulose filter paper for enzyme-free glucose sensor applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.*,6,16982–16989.
5. Dong, C, Zhong, H, Kou, T, Frenzel, J, Eggeler G, Zhang, Z.2015.Three-Dimensional Cu Foam-Supported Single Crystalline Mesoporous Cu₂O Nanothorn Arrays for Ultra-Highly Sensitive and Efficient Nonenzymatic Detection of Glucose.*ACS Appl. Mater Interfaces*,7(36), 20215-23.
6. Guo, M.Q., Hong, H.S., Tang, X.N., Fang, H.D., Xu, X.H. 2012. Ultrasonic electrodeposition of platinum nanoflowers and their application in nonenzymatic glucose sensors. *Electrochim. Acta.*,63,1–8.
7. Huang, B.R., Wang, M.J., Kathiravan, D., Kurniawan, A., Zhang, H.H., Yang, W.L. 2018. Interfacial effect of oxygen-doped nanodiamond on CuO and micropyrarnidal silicon heterostructures for efficient nonenzymatic. *ACS Appl. Bio. Mater.*,1, 1579–1586.
8. Gou, X.F., Sun, S.D., Yang, Q., Li, P.J., Liang, S.H., Zhang, X.J., Yang, Z.M. 2018. A very facile strategy for the synthesis of ultrathin CuO nanorods towards non-enzymatic glucose sensing. *New J. Chem.*,42, 6364–6369.
9. Popczun, E. J., McKone, J. R., Read, C. G., Biacchi, A. J., Wiltrout, A. M., Lewis, N. S. and Schaak, R. E. 2013. Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 9267-9270.
10. Chen, J. Y., Lim, B., Lee, E. P. & Xia, Y. N. 2009. Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications. *Nano Today*, 4, 81-95.
11. Qu, L. T., Liu, Y., Baek, J. B. & Dai, L. M. 2010. Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano*, 4, 1321-1326.
12. Xie, J. F., Zhang, H., Li, S., Wang, R. X., Sun, X., Zhou, M., Zhou, J. F., Lou, X. W. and Xie, Y. 2013. Defect-rich MoS₂ ultrathin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution. *Adv. Mater.*, 25, 5807-5813.
13. Trogadas, P., Ramani, V., Strasser, P., Fuller, T. F. and Coppins, M. O. 2016. Hierarchically structured nanomaterials for electrochemical energy conversion. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 122-148.
14. Zhou, M., Wang, H. L. & Guo, S. J. 2016. Towards high-efficiency nanoelectrocatalysts for oxygen reduction through engineering advanced carbon nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.*, 45, 1273-1307.
15. Strasser, P. 2016. Free electrons to molecular bonds and back: closing the energetic oxygen reduction (ORR)-Oxygen evolution (OER) cycle using core-shell nanoelectrocatalysts. *Accounts Chem. Res.*, 49, 2658-2668.
16. Dasdelen, Z., Yildiz, Y., Eris, S. and Sen, F. 2017. Enhanced electrocatalytic activity and durability of Pt nanoparticles decorated on GO-PVP hybride material for methanol

- oxidation reaction. *Appl. Catal. B Environ.*, 219, 511-516.
17. Giraldo, J. P., Landry, M. P., Faltermeier, S. M., McNicholas, T. P., Iverson, N. M., Boghossian, A. A., Reuel, N. F., Hilmer, A. J., Sen, F., Brew, J. A. and Strano, M. S. 2014. Plant nanobionics approach to augment photosynthesis and biochemical sensing. *Nat. Mater.*, 13, 400-408.
 18. Abrahamson, J. T., Sempere, B., Walsh, M. P., Forman, J. M., Sen, F., Sen, S., Mahajan, S. G., Paulus, G. L. C., Wang, Q. H., Choi, W. & Strano, M. S. 2013. Excess thermopower and the theory of thermopower waves. *ACS Nano*, 7, 6533-6544.
 19. Li, Y. M. & Somorjai, G. A. 2010. Nanoscale advances in catalysis and energy applications. *Nano Lett.*, 10, 2289-2295.
 20. Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L. C., Kloo, L. and Pettersson, H. 2010. Dyesensitized solar cells. *Chem. Rev.*, 110, 6595-6663.
 21. Iverson, N. M., Barone, P. W., Shandell, M., Trudel, L. J., Sen, S., Sen, F., Ivanov, V., Atoia, E., Farias, E., McNicholas, T. P., Reuel, N., Parry, N. M. A., Wogan, G. N. and Strano, M. S. 2013. In vivo biosensing via tissue-localizable near-infrared-fluorescent single-walled carbon nanotubes. *Nat. Nanotechnol.*, 8, 873-880.
 22. Koskun, Y., Savk, A., Sen, B. and Sen, F. 2018. Highly sensitive glucose sensor based on monodisperse palladium nickel/activated carbon nanocomposites. *Anal. Chim. Acta*, 1010, 37-43.
 23. Baskaya, G., Yildiz, Y., Savk, A., Okyay, T. O., Eris, S., Sert, H. and Sen, F. 2017. Rapid, sensitive, and reusable detection of glucose by highly monodisperse nickel nanoparticles decorated functionalized multi-walled carbon nanotubes. *Biosens. Bioelectron.*, 91, 728-733.
 24. Yang, C., Denno, M. E., Pyakurel, P. and Venton, B. J. 2015. Recent trends in carbon nanomaterial-based electrochemical sensors for biomolecules: a review. *Anal. Chim. Acta*, 887, 17-37.
 25. Zhu, C. Z., Yang, G. H., Li, H., Du, D. & Lin, Y. H. 2015. Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures. *Anal. Chem.*, 87, 230-249.
 26. Kathryn E. T., Richard G. C. 2010. Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensors: A Perspective and an Evaluation. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5, 1246 – 1301.
 27. Philippot, K. and Serp, P. 2013. Concepts in nanocatalysis. In: *Nanomaterials in Catalysis* (Ed. by K. Philippot and P. Serp), pp. 1-54. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 28. Wang, G., He, X., Wang, L., Gu, A., Huang, Y., Fang, B., Geng, B., Zhang, X. 2012. Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose. *Microchimica Acta*, 180 (3-4), 161-186.
 29. Patolsky, F., Gabriel, T., & Willner, I. 1999. Controlled electrocatalysis by microperoxidase-11 and Au-nanoparticle superstructures on conductive supports. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 479(1), 69-73.
 30. Park, S., Chung, T. D. and Kim, H. C. 2003. Nonenzymatic glucose detection using mesoporous platinum. *Anal. Chem.*, 75, 3046-3049.
 31. Park, S., Song, Y. J., Han, J. H., Boo, H. and Chung, T. D. 2010. Structural and electrochemical features of 3D nanoporous platinum electrodes. *Electrochim. Acta*, 55, 2029-2035.
 32. Christenson, H. K. 2001. Confinement effects on freezing and melting. *J. Phys. Condens. Matter*, 13, R95-R133.
 33. Pan, X. and Bao, X. 2013. Confinement effects in nanosupports. In: *Nanomaterials in Catalysis* (Ed. by K. Philippot and P. Serp), pp. 415-441. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
 34. Boo, H., Park, S., Ku, B. Y., Kim, Y., Park, J. H., Kim, H. C. and Chung, T. D. 2004. Ionic strength-controlled virtual area of mesoporous platinum electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 4524-4525.
 35. Bard, A. J. and Faulkner, L. R. 2001. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Second Ed. New York: Wiley.
 36. Bae, J. H., Han, J. H., Han, D. and Chung, T. D. 2013. Effects of adsorption and

- confinement on nanoporous electrochemistry. Faraday Discuss, 164, 361-376.
37. Bae, J. H., Kim, Y. R., Kim, R. S. and Chung, T. D. 2013. Enhanced electrochemical reactions of 1,4-benzoquinone at nanoporous electrodes. Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 10645-10653.
 38. Han, J. H., Bae, J. H., Han, D. and Chung, T. D. 2016. Confined molecular dynamics for suppressing kinetic loss in sugar fuel cell. Electrochim. Acta, 187, 457-464.
 39. Seo, M., Bae, J. H., Hwang, D. W., Kwak, B., Yun, J., Lim, S. Y. and Chung, T. D. 2017. Catalytic electron transfer at nanoporous indium tin oxide electrodes. Electrochim. Acta, 258, 90-97.
 40. Kim, S. H., Choi, J. B., Nguyen, Q. N., Lee, J. M., Park, S., Chung, T. D. and Byun, J. Y. 2013. Nanoporous platinum thin films synthesized by electrochemical dealloying for nonenzymatic glucose detection. Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 5782-5787.
 41. Park, S., Kim, H. C. and Chung, T. D. 2012. Electrochemical analysis based on nanoporous structures. Analyst, 137, 3891-3903.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ НЕФЕРМЕНТАТИВНЫХ СЕНСОРОВ ГЛЮКОЗЫ

А.Г.КАРИМОВА, С.Г.НУРИЕВА, А.М.РАГИМЛИ

РЕЗЮМЕ

Успешное применение неферментативных сенсорных систем в медицине для определения концентрации глюкозы связано с разработкой нанопористых электродов. Установлено, что малые размеры пор этих электродов и определенные значения толщины нанопористых слоев позволяют добиться эффективных результатов в концентрированной плазме или кровяной среде человека.

Статья посвящена анализу процесса электрохимического окисления глюкозы в неферментативных сенсорных системах с использованием нанопористых электродов.

Ключевые слова: глюкоза, сенсор, наноструктурированные электроды, электрокатализ, электрохимическое окисление.

FUNCTIONAL CHARACTERISTICS OF NANOPOROUS ELECTRODES FOR NON-ENZYMATIC GLUCOSE SENSORS

A.H.KARIMOVA, S.G.NURIYEVA, A.M.RAHIMLI

SUMMARY

Successful application of the non-enzymatic glucose sensor systems in medicine is related to the development of nanoporous electrodes. It is found that the small pore size of these electrodes and the certain thickness values of the nanoporous layers allow achieving effective results in concentrated human plasma or blood medium.

The article is devoted to the analysis of the electrochemical oxidation process of glucose that occurs in the non-enzymatic sensor systems via using nanoporous electrodes.

Keywords: glucose, sensor, nanostructured electrodes, electrocatalysis, electrochemical oxidation