



**POLITECHNIKA POZNAŃSKA**  
**WYDZIAŁ TECHNOLOGII CHEMICZNEJ**

**Instytut Chemii i Elektrochemii Technicznej**  
**Zakład Chemii Fizycznej**



## **ROZPRAWA DOKTORSKA**

### **Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy**

mgr inż. Monika Figiela

Praca doktorska wykonana w ramach  
Studium Doktoranckiego i przedłożona  
Radzie Dyscypliny Nauki Chemiczne  
w celu uzyskania stopnia doktora

Promotor:

dr hab. Maciej Galiński, prof. PP

Poznań 2021

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

Badania realizowane w ramach grantu  
z Narodowego Centrum Nauki (2015/17B/ST8/00365)

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

*Nauczyciel ma wpływ na wieczność.*

*Nie jest bowiem w stanie określić,  
gdzie kończy się jego oddziaływanie.*

*(H. B. Adams)*

Dziękuję **Pani dr hab. inż. Izabeli Stępnia**k,  
za życzliwą pomoc, przekazaną wiedzę, cenną  
krytykę i wskazówki w trakcie prowadzenia  
badań i pisania niniejszej pracy doktorskiej.



*Praca dedykowana pamięci dr hab. inż. Izabeli Stępnia*k

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

*Piękno naukowej przygody polega na tym,  
że nigdy nie zabraknie dalszych znaków zapytania.*

*(M. Heller)*

**Panu dr hab. Maciejowi Galińskiemu, prof. PP**  
składam serdeczne podziękowania za poświęcony  
czas oraz wartościowe wskazówki.

**Panu prof. Aleksandrowi Ciszewskiemu**  
składam serdeczne podziękowania za fachową  
i życzliwą pomoc w powstaniu niniejszej pracy.

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

Dziękuję **Rodzicom** za wiarę we mnie,  
pomoc i motywację w dążeniu do celu.

Dziękuję mojej **Siostrze** za wsparcie,  
okazane zrozumienie i pomoc.

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

## **SPIS SKRÓTÓW I SYMBOLI**

- AA – kwas askorbinowy (z ang. *Ascorbic Acid*)
- AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa (z ang. *Atomic Absorption Spectrometry*)
- AC – węgiel aktywny (z ang. *Activated Carbon*)
- AD – chronoamperometria (z ang. *Amperometric Detection*)
- Alb – albumina (z ang. *Albumin*)
- CLGNs – złote nanorurki (z ang. *Caterpillar-Like Gold Nanotubes*)
- CNFs – nanowłókna węglowe (z ang. *Carbon Nanofibers*)
- CNT – nanorurki węglowe (z ang. *Carbon Nanotubes*)
- CON – nanocząstki tlenku kobaltu (z ang. *Cobalt Oxide Nanoparticles*)
- CS – chitozan (z ang. *Chitosan*)
- CV – woltamperometria cykliczna (z ang. *Cyclic Voltammetry*)
- D – współczynnik dyfuzji (z ang. *Diffusion Coefficient*)
- DA – dopamina (z ang. *Dopamine*)
- DD – stopień deacetylacji (z ang. *Deacetylation Degree*)
- DGNs – dendrytopodobne nanostruktury złota (z ang. *Dendrite-like Gold Nanostructures*)
- EUCHIS – Europejskie Towarzystwo Chitynowe (z ang. *The European Chitin Society*)
- FAD – dinukleotyd flawinowo-adeninowy (z ang. *Flavin Adenine Dinucleotide*)
- FTIR – spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (z ang. *Fourier – Transform Infrared Spectra*)
- GCE – elektroda z węgla szklanego (z ang. *Glassy Carbon Electrode*)
- GF – grafen (z ang. *Graphene Sheets*)

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

GFE	–	elektroda z folii złotej (z ang. <i>Gold Film Electrode</i> )
Glc	–	glukoza (z ang. <i>Glucose</i> )
GO	–	tlenek grafenu (z ang. <i>Graphene Oxide</i> )
GOx	–	oksydaza glukozowa (z ang. <i>Glucose Oxidase</i> )
HMS	–	mikrokule (z ang. <i>Hollow Microsphere</i> )
$k_{kat}$	–	stała szybkości reakcji katalitycznej (z ang. <i>Catalytic Reaction Rate Constant</i> )
LOD	–	granica wykrywalności (z ang. <i>Limit of Detection</i> )
LOQ	–	granica oznaczalności (z ang. <i>Limit of Quantification</i> )
MTs	–	mikrorurki (z ang. <i>Microtubes</i> )
MWCNT	–	wielościennie nanorurki węglowe (z ang. <i>Multi-Walled Carbon Nanotubes</i> )
NAE	–	nanopręty (z ang. <i>Nanowire Array</i> )
NBs	–	nanobelki (z ang. <i>Nanobelts</i> )
NC	–	Ni(II)-kurkuma (z ang. <i>Ni(II)-Curcumin</i> )
NCS	–	nanokoraliki (z ang. <i>Nanocorals</i> )
NEG	–	nieenzymatyczne czujniki glukozy (z ang. <i>Non-enzymatic Glucose Sensors</i> )
NF	–	nanokwiaty (z ang. <i>Nanoflowers</i> )
NGA	–	aerożel grafenowy z domieszką azotu (z ang. <i>Nitrogen-Doped Graphene Aerogel</i> )
NP	–	nanoporowaty (z ang. <i>Nanoporous</i> )
NPG	–	nanoporowate złoto (z ang. <i>Nanoporous Gold</i> )
NPIts	–	nanopłatki (z ang. <i>Nanoplatelets</i> )
NPs	–	nanocząstki (z ang. <i>Nanoparticles</i> )
NRs	–	nanopręty (z ang. <i>Nanorods</i> )

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

Ns	–	nanostruktury (z ang. <i>Nanostructures</i> )
NTAEs	–	elektrody w postaci nanorurek (z ang. <i>Nanotube Arrays Electrodes</i> )
NTs	–	nanorurki (z ang. <i>Nanotubes</i> )
NWs	–	nanodruty (z ang. <i>Nanowire</i> )
PANI	–	polianilina (z ang. <i>Polyaniline</i> )
rGO	–	redukowany tlenek grafenu (z ang. <i>Reduce Graphene Oxide</i> )
SEM	–	skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
TCQN	–	tetracyanochinodimetan (z ang. <i>Tertracyanoquinodimethane</i> )
TTF	–	tetratiafulwalen (z ang. <i>Tertrathiafulvalene</i> )
UA	–	kwasy moczowy (z ang. <i>Uric Acid</i> )
WHO	–	Światowa Organizacja Zdrowia (z ang. <i>World Health Organization</i> )
XRD	–	dyfrakcja rentgenowska (z ang. <i>X – ray Diffraction</i> )



*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

## **SPIS TREŚCI**

I. WSTĘP .....	12
II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA .....	14
1. Polimery naturalne .....	14
1.1. Celuloza .....	15
1.2. Chityna .....	16
2. Chitozan .....	18
2.1. Proces deacetylacji chityny .....	18
2.2. Stopień deacetylacji chitozanu .....	19
2.3. Metody wyznaczania stopnia deacetylacji .....	21
2.4. Właściwości i zastosowanie chitozanu .....	21
2.5. Wiązanie kationów metali z chitozaniem .....	24
3. Cukrzyca – nieprawidłowości związane z poziomem glukozy .....	26
4. Czujniki glukozy .....	29
4.1. Glukoza .....	34
4.2. Enzymatyczne czujniki glukozy .....	35
4.3. Nieenzymatyczne czujniki glukozy .....	40
4.3.1. Utlenianie glukozy na powierzchni elektrody .....	40
4.3.2. Osiągnięcia w dziedzinie nieenzymatycznych czujników glukozy .....	42
III. HIPOTEZA BADAWCZA .....	69
IV. CEL I ZAKRES BADAŃ .....	69
V. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	70
5. Metodyka badań .....	70
5.1. Odczynniki .....	70
5.2. Określenie stopnia deacetylacji chitozanu techniką miareczkowania konduktometrycznego .....	71
5.3. Synteza hydrotermalna materiałów hybrydowych .....	72
5.4. Przygotowanie elektrod z węgla szklanego .....	74
5.4.1. Przygotowanie powierzchni elektrody .....	74
5.4.2. Modyfikacja elektrody .....	75
5.4.3. Elektrochemiczna aktywacja modyfikowanej elektrody GC .....	76
5.5. Stosowane techniki pomiarowe .....	77
5.5.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa .....	77

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

5.5.2.	Dyfrakcja rentgenowska .....	77
5.5.3.	Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera.....	77
5.5.4.	Oznaczanie miedzi w próbkach poddanych obróbce termicznej techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej .....	78
5.6.	Badania elektrochemiczne .....	79
5.6.1.	Woltamperometria cykliczna.....	79
5.6.2.	Chronoamperometria .....	80
VI.	WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE .....	88
6.	Dobór podstawowych warunków syntezy hydrotermalnej.....	88
7.	Porównanie właściwości CuO–CS i CuO.....	95
7.1.	Charakterystyka strukturalna .....	95
7.2.	Charakterystyka elektrochemiczna .....	96
7.3.	Pomiary amperometryczne.....	98
7.4.	Selektywność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność CuO–CS/GCE.....	100
8.	Otrzymywanie i charakterystyka Ni(OH) <sub>2</sub> –CS.....	101
8.1.	Synteza kompozytu Ni(OH) <sub>2</sub> –CS .....	101
8.2.	Charakterystyka strukturalna i elektrochemiczna .....	101
8.3.	Porównanie właściwości Ni(OH) <sub>2</sub> –CS i Ni(OH) <sub>2</sub> .....	108
8.3.1.	Charakterystyka strukturalna .....	108
8.3.2.	Charakterystyka elektrochemiczna .....	109
8.3.3.	Pomiary amperometryczne .....	111
8.3.4.	Selektywność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność Ni(OH) <sub>2</sub> –CS/GCE	114
9.	Otrzymywanie i charakterystyka CuO–Ni(OH) <sub>2</sub> .....	116
9.1.	Charakterystyka strukturalna .....	116
9.2.	Charakterystyka elektrochemiczna .....	118
9.3.	Pomiary amperometryczne.....	121
9.4.	Selektywność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność Ni(OH) <sub>2</sub> – CuO/GCE	126
10.	Otrzymywanie i charakterystyka CuO–Ni(OH) <sub>2</sub> –CS .....	127
10.1.	Charakterystyka strukturalna .....	127
10.2.	Charakterystyka elektrochemiczna .....	128
10.3.	Pomiary amperometryczne.....	129
10.4.	Selektywność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność Ni(OH) <sub>2</sub> –CuO–CS/GC	131
11.	Otrzymywanie i charakterystyka CuO–CS/C .....	132

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

11.2.	Charakterystyka strukturalna i elektrochemiczna CuO–CS/C.....	133
11.3.	Porównanie właściwości CuO–CS i CuO po kalcynacji.....	140
11.3.1.	Charakterystyka strukturalna .....	140
11.3.2.	Charakterystyka elektrochemiczna .....	142
11.3.3.	Selektywność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność CuO–CS/C_550....	145
12.	Pomiary woltamperometryczne .....	147
13.	Wyznaczenie współczynnika dyfuzji oraz stałej szybkości reakcji katalitycznej .....	151
VI.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	157
VII.	LITERATURA.....	160
VIII.	STRESZCZENIE .....	1603
VII.	ABSTRACT .....	1605
VII.	DOROBEK NAUKOWY .....	1607

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

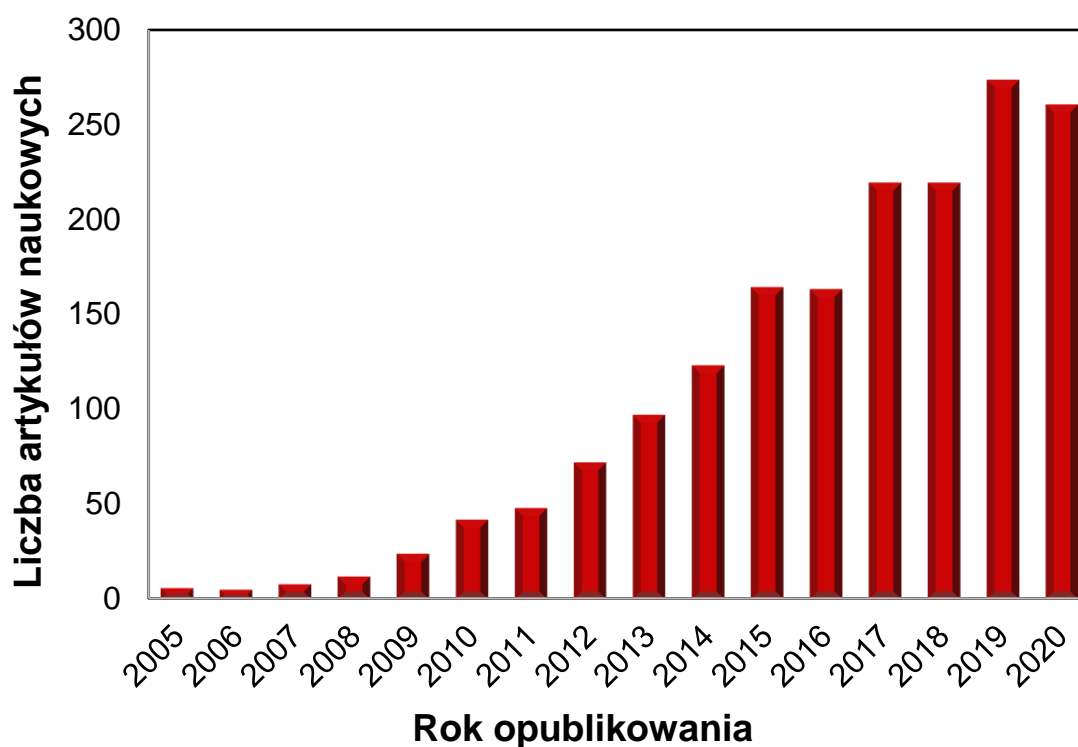
## **I. WSTĘP**

Od czasu, gdy Clark i Lyons zaproponowali w 1962 r. pierwszą konstrukcję elektrody enzymatycznej jesteśmy świadkami ogromnego wysiłku włożonego w opracowanie niezawodnych urządzeń do oznaczania glukozy. Dotychczas w rozwoju sensorów glukozy wyróżniono trzy generacje czujników enzymatycznych (tzw. biosensorów glukozy) oraz czwartą generację, którą stanowią czujniki nieenzymatyczne (NEG, z ang. *Non-enzymatic Glucose Sensor*). Zaletami czujników enzymatycznych są wysoka czułość i selektywność. Ich główną wadą jest jednak niestabilność chemiczna i termiczna podczas produkcji, przechowywania lub użytkowania, wynikająca z natury stosowanych enzymów. Alternatywą dla biosensorów okazały się czujniki nieenzymatyczne, które ze względu na stosunkowo niski koszt, dobrą stabilność, wysoką czułość oraz szybką odpowiedź (wynoszącą kilka sekund) cieszą się dużym zainteresowaniem w technologii wykrywania glukozy.

W procesie nieenzymatycznego utleniania glukozy wykorzystuje się metale, stopy metali, układy bimetaliczne, tlenki i wodorotlenki metali oraz materiały węglowe. W ostatnich latach uwaga naukowców skupiła się na wykorzystaniu polimerów naturalnych. Chitozan, ze względu na swoje unikalne właściwości, takie jak hydrofilowość, dobre właściwości mechaniczne, biokompatybilność i biodegradowalność, nietoksyczność oraz zdolność do wiązania jonów metali, jest doskonałym materiałem, który znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach, takich jak medycyna, farmacja, rolnictwo i kataliza. Istnieją doniesienia literaturowe na temat wykorzystania chitozanu w technologii czujników oraz w preparatyce materiałów hybrydowych o właściwościach antybakteryjnych i fotokatalitycznych.

Glukoza jest bardzo ważnym źródłem energii w metabolizmie człowieka. Jednak stężenie glukozy we krwi musi być utrzymywane w ściśle określonych granicach i powinno być regulowane przez organizm. Z tego powodu monitorowanie poziomu glukozy jest bardzo ważnym czynnikiem w zapobieganiu cukrzycy. Światowa Organizacja Zdrowia (WHO, z ang. *World Health Organization*) poinformowała, że rocznie prawie 3,5 miliona światowej populacji umiera w wyniku chorób związanych z cukrzycą, natomiast w roku 2030 liczba ta może ulec podwojeniu czyniąc cukrzycę siódmą przyczyną zgonów na świecie. Dane przedstawione przez WHO zmuszają naukowców do ukierunkowania swoich badań na poszukiwanie nowych, niezawodnych urządzeń do oznaczania glukozy. Doprowadziło to do powstania wielu publikacji naukowych, których liczba nie wykazuje tendencji do zmniejszania się (rys. 1).

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



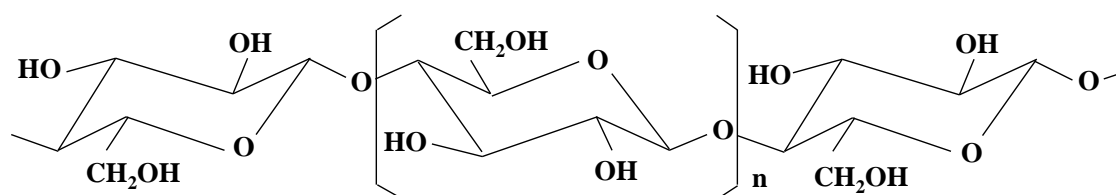
*Rys. 1. Liczba artykułów naukowych dotyczących nieenzymatycznych czujników glukozy znajdująca się w bazie Scopus w latach 2005 – 2020 (dane na dzień 01.06.2021).*

Główną ideą niniejszej pracy było wytworzenie materiałów hybrydowych zawierających chitozan, które wykorzystano w konstrukcji nieenzymatycznych czujników do oznaczania glukozy.

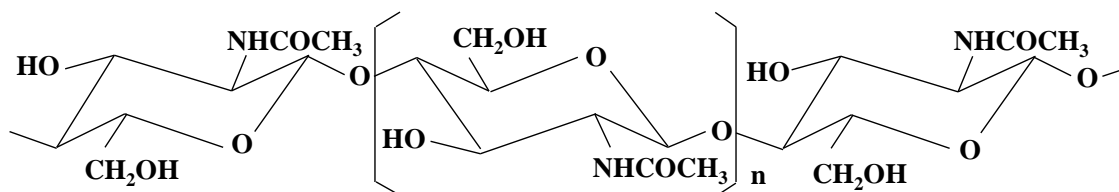
## II. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

### 1. Polimery naturalne

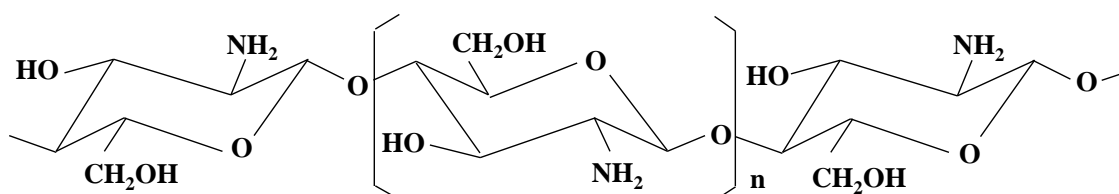
Biopolimer (polimer naturalny) to termin powszechnie używany w odniesieniu do polimerów syntetyzowanych w naturze. Do grupy biopolimerów zaliczyć możemy polisacharydy, które składają się z prostych cząsteczek monosacharydu (cukru) połączonych wiązaniami typu eterowego. Wśród polisacharydów, celuloza i chityna to dwa najliczniej występujące biopolimery w biosferze.<sup>1</sup> Polisacharydy są wysoce funkcjonalnymi polimerami o dużej różnorodności strukturalnej i wszechstronności funkcjonalnej. Naturalne polisacharydy pochodzą ze źródeł roślinnych, a czasem zwierzęcych. Oprócz dostępności i odnawialności wykazują niską toksyczność oraz mogą być uzyskiwane przy stosunkowo niskich kosztach produkcji, wykorzystując ponownie odpady organiczne.



**Celuloza**



**Chityna**



**Chitozan**

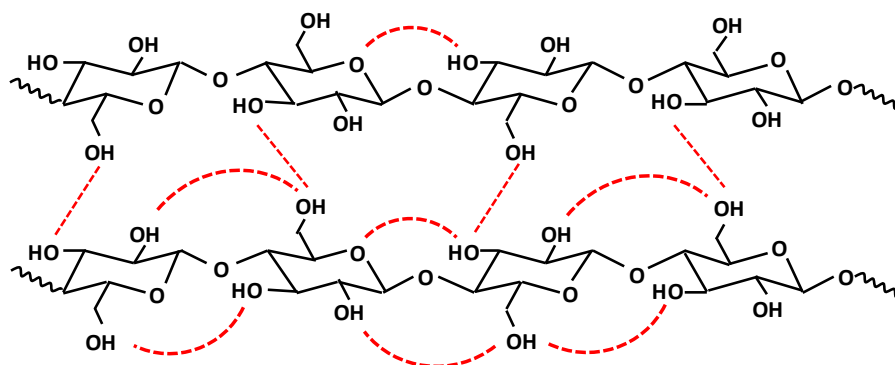
**Rys. 2.** Porównanie budowy strukturalnej celulozy, chityny oraz chitozanu.<sup>1</sup>

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

Unikalne struktury polisacharydów (rys. 2) w połączeniu z obiecującymi właściwościami, takimi jak biokompatybilność, biodegradowalność, a także możliwość ich modyfikacji (wynikająca z obecności aktywnych grup funkcyjnych, takich jak –OH i –NH<sub>2</sub>) stanowi ważny argument dla prowadzenia badań nad szerszym wykorzystaniem polisacharydów.

### **1.1. Celuloza**

Znaczący wpływ na rozwój nauki o polimerach naturalnych oraz materiałach polimerowych ma celuloza, która jest najpowszechniej występującym w przyrodzie polimerem naturalnym. Została odkryta i wyizolowana przez A. Payena w 1838 roku.<sup>2</sup> Dalsze badania doprowadziły do ustalenia pierwotnej struktury tego polimeru.<sup>3</sup> Celuloza jest homopolisacharydem składającym się z jednostek  $\beta$ -D-glukozy połączonych ze sobą wiązaniami  $\beta$ -1,4-glikozydowymi (rys. 2). Wolne grupy hydroksylowe oraz atomy tlenu, obecne zarówno w pierścieniach piranozowych jak i wiazaniach glikozydowych, uczestniczą w tworzeniu silnych wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych (rys. 3).<sup>2</sup>

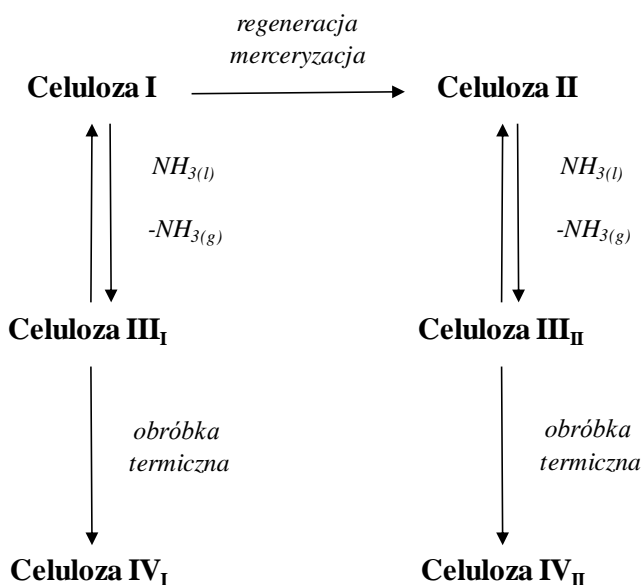


**Rys. 3.** Schemat wewnątrz- i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych w celulozie.<sup>2</sup>

Wyróżniono cztery podstawowe formy polimorficzne celulozy. Poszczególne odmiany (celuloza I, II, III oraz IV) różnią się między sobą rodzajem sieci krystalicznej, układem wiązań wodorowych oraz orientacją łańcuchów – równoległą oraz antyrównoległą. Zależność pomiędzy poszczególnymi odmianami polimorficznymi przedstawiono na rys. 4. Celuloza I, nazywana celulozą natywną, jest odmianą najczęściej występującą w przyrodzie. Dodatkowo należy uwzględnić istnienie dwóch form polimorficznych celulozy I: celuloza Ia oraz celuloza Ib.<sup>3,4</sup> Celuloza I może zostać poddana nieodwracalnemu przejściu do celulozy II dwoma różnymi metodami: przez regenerację (rozpuszczanie i rekrytalizację) oraz przez merceryzację (obróbka alkaliczna). Celuloza II, nazywana celulozą regenerowaną, jest drugą najczęściej

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

badaną formą celulozy. Działanie ciekłym amoniakiem odpowiednio na celulozę I lub celulozę II pozwala na otrzymanie celulozy III (celuloza III<sub>I</sub> lub celuloza III<sub>II</sub>). Celuloza III poddana obróbce termicznej (206 °C) w glicerolu jest przekształcana w celulozę IV (celuloza IV<sub>I</sub> lub celuloza IV<sub>II</sub>).<sup>4</sup>



**Rys. 4.** Przemiana form polimorficznych celulozy.<sup>4</sup>

Właściwości celulozy w dużej mierze zależą od źródła jej pochodzenia. Celuloza jest istotnym elementem strukturalnym ściany komórkowej większości roślin. Jest również głównym składnikiem drewna, a także bawełny i innych włókien tekstylnych. Oprócz roślin, celulozę wytwarzają także niektóre bakterie (szczyepy *Acetobacter*), glony (*Valonia*, *Microdictyon*) oraz grzyby. Celuloza drzewna pozostaje najważniejszym przemysłowym surowcem do produkcji papieru i tektury. Znalazła ona zastosowanie w przemyśle spożywczym, kosmetycznym czy farmaceutycznym. To substancja włóknista, twarda oraz nierozpuszczalna w wodzie. Jest praktycznie niewyczerpanym surowcem polimerowym o fascynującej strukturze i ciekawych właściwościach.<sup>5</sup>

### **1.2. Chityna**

Chityna jest drugim po celulozie, pod względem dostępności, polisacharydem obecnym w przyrodzie.<sup>6</sup> Po raz pierwszy została wyizolowana z grzybów w 1811 roku przez H. Braconnot. Można zauważyć pewne strukturalne podobieństwo tych biopolimerów (rys. 2). Chityna to liniowy polisacharyd składający się z wielu powtarzających się jednostek N-acetylo-



## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

D-glukozaminy połączonych wiązaniem  $\beta$ -1,4-glikozydowym. Pod względem budowy chemicznej różni się od celulozy obecnością grupy N-acetylowej ( $-\text{NHCOCH}_3$ ). Występuje w naturze jako element strukturalny w egzoszkieletcie stawonogów, a także w ścianach komórkowych grzybów. Jest produkowana przez szereg organizmów żywych zarówno w królestwach roślin, jak i zwierząt. Wybór źródła chityny jest ważnym czynnikiem determinującym właściwości tego polimeru. Pod wieloma względami chityna odgrywa podobną rolę jak kolagen u zwierząt oraz celuloza u roślin. Podstawową biologiczną funkcją chityny z pancerzy skorupiaków (tzw. chityna skorupiaków) i chityny z grzybów (tzw. chityna grzybowa) jest zapewnienie rusztowania strukturalnego wspierającego egzoszkielet zwierzęcia lub ścianę komórkową grzybów.<sup>1,6</sup>

Znanych jest kilka postaci polimorficznych chityny. Dwie najpopularniejsze odmiany to  $\alpha$ -chityna oraz  $\beta$ -chityna. Trzecia odmiana polimorficzna,  $\gamma$ -chityna, jest uważana za kombinację  $\alpha$ - i  $\beta$ -chityny. Znajdująca się w pancerzach homarów i krabów oraz skorupach krewetek, ścianach komórkowych grzybów i drożdży, a także w skórze owadów,  $\alpha$ -chityna jest najczęstszą odmianą występującą w przyrodzie. Charakteryzuje się uporządkowaną strukturą krystaliczną. Zarówno obecne w łańcuchu grupy acetamidowe, jak i grupy hydroksylowe są zaangażowane w tworzenie silnych między- oraz wewnątrzłańcuchowych wiązań wodorowych. Główną konsekwencją występowania silnego wiązania wodorowego w  $\alpha$ -chitynie jest jej nierozpuszczalność we wszystkich powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, a także w roztworach kwasów nieorganicznych. Forma  $\beta$ -chityny, występująca u kalmarów oraz w wewnętrznej skorupie mątw, może zostać nieodwracalnie przekształcona w formę  $\alpha$ . Zarówno odmiana  $\alpha$ , jak i odmiana  $\beta$  są krystaliczne, istotną różnicą jest ułożenie łańcucha.  $\alpha$ -chityna posiada łańcuchy ułożone antyrównolegle, natomiast  $\beta$ -chityna zawiera łańcuchy ułożone równolegle.<sup>6,7,8</sup> Trudności w wykorzystaniu i przetwarzaniu chityny związane są z rozpuszczalnością tego polimeru.<sup>9</sup> Chityna jest nierozpuszczalna w wodzie oraz w popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Rozpuszcza się jedynie w określonych rozpuszczalnikach, takich jak N,N-dimetyloacetamid, heksafluoroaceton, heksafluoro-2-propanol, dlatego też najczęściej przeprowadza się chemiczną deacetylację chityny w celu wytworzenia jej rozpuszczalnej pochodnej zwaną chitozanem (CS, z ang. *Chitosan*).<sup>10,11</sup>

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

## **2. Chitozan**

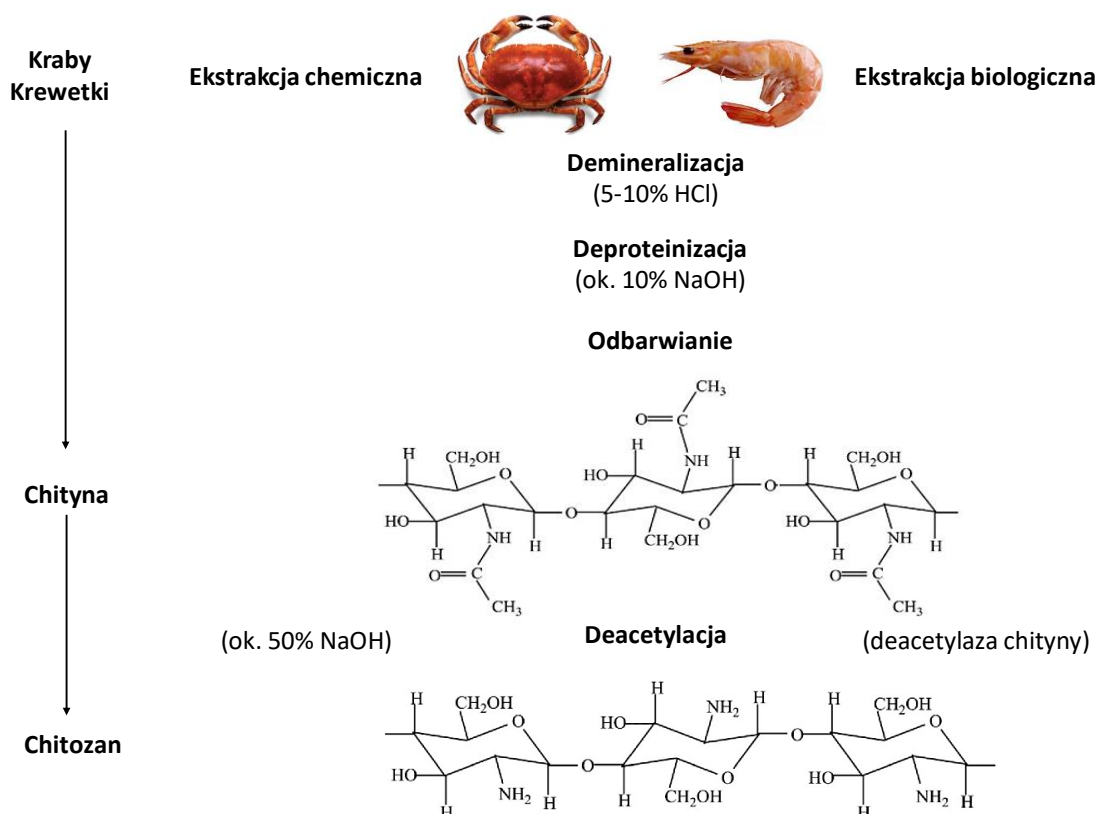
Odkrycie chitozanu przypisuje się Rougetowi (1859 rok). Nazwa „chitozan” jest zastrzeżona dla chityny o stopniu deacetylacji (DD, z ang. *Deacetylation Degree*) powyżej 50%, która jest kopolimerem  $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-deoksy-D-glukopiranozy i  $\beta(1\rightarrow4)$ -2-acetamido-2-deoksy-D-glukopiranozy (rys. 2). Zgodnie z nomenklaturą, zaproponowaną przez Europejskie Towarzystwo Chitynowe (EUCHIS – *The European Chitin Society*), chityna i chitozan powinny być klasyfikowane na podstawie ich rozpuszczalności (lub nierozpuszczalności) w kwasie octowym. Forma nierozpuszczalna w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$  to chityna, natomiast forma rozpuszczalna to chitozan.<sup>1</sup>

### **2.1. Proces deacetylacji chityny**

Chityna jest przekształcana, w łatwiejszy do zastosowania chitozan, w procesie deacetylacji w warunkach alkalicznych (40% - 50% NaOH) lub przez hydrolizę enzymatyczną (przy użyciu enzymu – deacetylazy chityny). Kontrolując warunki usuwania grup acetylowych można uzyskać chitozan o różnych stopniach deacetylacji. Wydłużenie czasu procesu prowadzi do otrzymania polimeru o wyższym stopniu DD oraz mniejszej masie cząsteczkowej. Proces deacetylacji obejmuje usunięcie grupy acetylowej ( $-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ) i jej zastąpienie przez grupę aminową ( $-\text{NH}_2$ ). Dlatego chitozan możemy zdefiniować, jako liniowy polisacharyd utworzony przez losowy rozkład dwóch monosacharydów: D-glukozaminy i N-acetyloglukozaminy.<sup>12</sup> Chityna, jak wcześniej wspomniano, jest szeroko rozpowszechniona zarówno w królestwie zwierząt, jak i roślin. Wybór więc biologicznego źródła wpływa na metodę jej ekstrakcji i izolacji, co z kolei wpływa na liczbę etapów i rodzaje stosowanych związków chemicznych. Wszystkie te czynniki mają wpływ na jakość ostatecznie przetworzonej chityny. Głównym komercyjnym źródłem chityny są skorupy krabów i krewetek. Pancerze skorupiaków składają się z chityny (14-50%), białek (25-50%), soli mineralnych – głównie węglanu wapnia (25-50%) oraz pigmentów, lipidów i śladowych ilości metali. Metoda chemicznej izolacji chityny obejmuje szereg etapów. Pierwszy etap (etap demineralizacji) polega na usunięciu minerałów. Eliminacja węglanu wapnia zachodzi przy użyciu rozcieńczonego kwasu solnego. Białka, jak również inne zanieczyszczenia organiczne są usuwane przez obróbkę zasadową (NaOH lub KOH) – etap deproteinizacji. Pancerz skorupiaków zawiera związki barwiące (karotenoidy). Eliminacja pigmentów – etap odbarwiania, zachodzi przy użyciu alkoholu etylowego, acetonu lub ich mieszanin z eterem

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

dietylowym. Procesy chemicznej demineralizacji i deproteinizacji wpływają na masę cząsteczkową i stopień deacetylacji chitozanu. Na etapie deproteinizacji możliwe jest stosowanie enzymów oraz mikroorganizmów. Typowa procedura deacetylacji chityny została przedstawiona na rys. 5. Proces deacetylacji chityny do chitozanu osiąga się zazwyczaj poprzez traktowanie chityny 50% NaOH w 95 °C przez 3 godziny.<sup>1,6</sup>

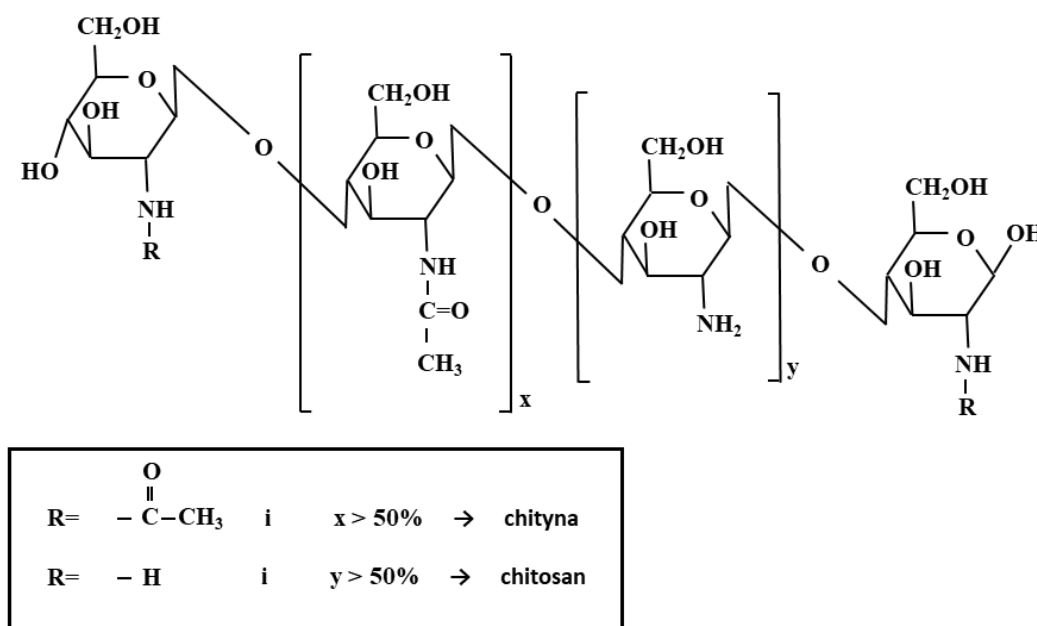


**Rys. 5.** *Proces deacetylacji chityny.*<sup>6</sup>

### **2.2. Stopień deacetylacji chitozanu**

Różnica między chityną a chitozanem polega na uwzględnieniu zawartości odpowiednich grup aminowych lub grup acetylowych (rys. 6). Liczbę grup acetaminowych występujących w cząsteczce biopolimeru określa się jako stopień acetylacji (DA, z ang. *Acetylation Degree*).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 6.** Różnica w zawartości grup acetamidowych w polisacharydzie.<sup>1</sup>

Stopień deacetylacji można obliczyć stosując równanie (1):

$$DD\% = \frac{N_{NH_2}}{N_{NH_2} + N_{NHCO}} \quad (1)$$

gdzie:

$N_{NH_2}$  - liczba merów D-glukozaminy,

$N_{NHCO}$  - liczba merów N-acetyloglukozaminy.

Stopień deacetylacji i stopień acetylacji są ze sobą powiązane zgodnie z równaniem (2). Znając stopień deacetylacji można ustalić stopień acetylacji polimeru zgodnie z równaniem (3).

$$DA\% + DD\% = 100\% \quad (2)$$

$$DA\% = 100\% - DD\% \quad (3)$$

Stopień deacetylacji chitozanu produkowanego komercyjnie mieści się w granicach od 70% do 90%. W przypadku niektórych biologicznych zastosowań wymagany jest stopień deacetylacji powyżej 95%.<sup>13,14</sup>

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

### **2.3. Metody wyznaczania stopnia deacetylacji**

Biorąc pod uwagę, że stopień deacetylacji chitozanu jest istotnym parametrem określającym właściwości polimeru oraz decydującym o jego potencjalnym zastosowaniu, istotny jest wybór odpowiedniej metody i techniki wyznaczania DD, pozwalającej uzyskać rzetelne wartości. Można wyróżnić trzy grupy metod wyznaczania stopnia deacetylacji chitozanu: (1) spektroskopowe ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{15}\text{N}$  NMR, IR, UV), (2) klasyczne (miareczkowanie potencjometryczne, miareczkowanie konduktometryczne, test ninhydrynowy) oraz (3) grupa technik destrukcyjnych (analiza elementarna, hydroliza kwasowa lub enzymatyczna). Ważne okazało się ustalenie, która z metod prowadzi do uzyskania wiarygodnych i powtarzalnych wyników. Trudność w dokonaniu wyboru odpowiedniej metody, a tym samym w wyznaczeniu stopnia deacetylacji, jest związana między innymi z rozpuszczalnością polimeru oraz z obecnością zanieczyszczeń. W przypadku trudno rozpuszczalnego polimeru zaproponowano wykorzystanie spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) oraz spektroskopii w podczerwieni (FTIR). Z kolei dla próbek nie zawierających zanieczyszczeń można zastosować analizę elementarną. W przypadku chitozanu, najczęściej stosowane są miareczkowanie potencjometryczne oraz miareczkowanie konduktometryczne, które umożliwiają prostą i szybką analizę.<sup>15,16</sup> W ramach tej samej metody zwykle istnieje kilka metodyk analitycznych dotyczących przygotowania próbki, wykonania pomiarów i obliczeń oraz sposobu interpretacji wyników.

### **2.4. Właściwości i zastosowanie chitozanu**

Na fizyczne, chemiczne i biologiczne właściwości chitozanu, takie jak właściwości kwasowo-zasadowe, biodegradowalność, biokompatybilność, rozpuszczalność, właściwości sorpcyjne oraz zdolność do wiązania jonów metali, wpływają DD, rozkład grup acetylowych wzdłuż łańcucha oraz masa cząsteczkowa polimeru. Chitozan jest nierozpuszczalny w wodzie, roztworach alkalicznych oraz w większości rozpuszczalników organicznych. Rozpuszcza się w wodnych roztworach kwasów organicznych, takich jak kwas mrówkowy, octowy, mlekowy i cytrynowy. Niektóre rozcieńczone kwasy nieorganiczne, takie jak kwas azotowy, chlorowodorowy, fosforowy, mogą zostać wykorzystane do rozpuszczenia chitozanu, ale wymagane jest długotrwałe mieszanie w podwyższonej temperaturze. Rozpuszczalność chitozanu zależy między innymi od stopnia polimeryzacji, siły jonowej rozpuszczalnika oraz pH roztworu.<sup>9,10</sup>

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

Dzięki swoim właściwościom, takim jak wysoka aktywność przeciwdrobnoustrojowa, biokompatybilność, biodegradowalność oraz nietoksyczność, stał się interesującym materiałem do badań. Chitozan silnie oddziałuje z pestycydami i jonami metali w roztworach wodnych. Znalazł zastosowanie w medycynie, farmacji i rolnictwie. Stosowany jest również jako biosorbent metali z roztworów wodnych. Ze względu na swoją rozpuszczalność w kwaśnych roztworach wodnych oraz zdolność tworzenia różnorodnych struktur morfologicznych, takich jak filmy, włókna, hydrożele, membrany, mikrokulki i nanocząstki, został z powodzeniem wykorzystany w systemach dostarczania leków. Znalazł zastosowanie jako nośnik dla komórek enzymów oraz katalizatorów. Wykorzystano go również w syntezie nowych funkcjonalnych materiałów. Możliwe zastosowania chitozanu (opisane w literaturze) przedstawiono w tabeli 1.<sup>6,7,17</sup>

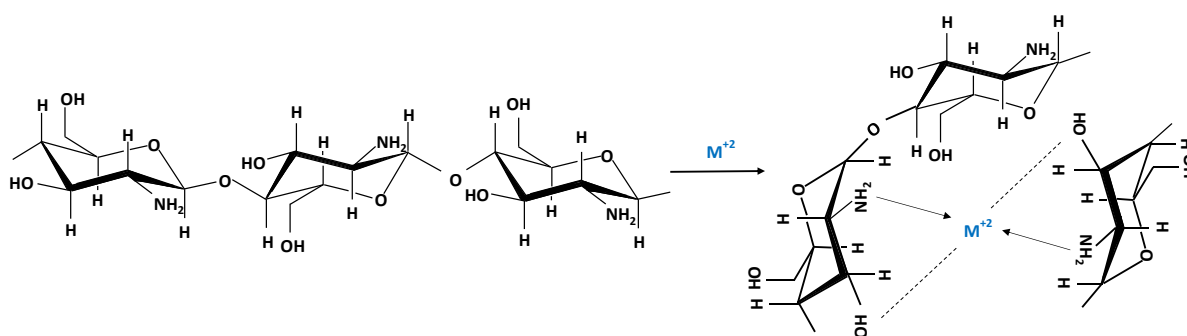
*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

**Tabela 1.** *Zastosowanie chitozanu*

<b>Oczyszczanie wody pitnej i ścieków</b>	usuwanie jonów metali oraz barwników flokulant dla poprawy klarowności i czystości wody
<b>Przemysł kosmetyczny</b>	pasty do zębów kremy nawilżające do rąk i ciała pielęgnacja włosów (szampony, farby) płyny do kąpieli
<b>Rolnictwo</b>	powłoki ochronne nasion kontrolowane uwalnianie nawozów do gleby stymulacja wzrostu roślin
<b>Przemysł papierniczy</b>	impregnacja papieru
<b>Przemysł spożywczy</b>	środki wspomagające odchudzanie środki obniżające cholesterol powłoki antybakteryjne i antygrzybiczne owoców zagęszczacz i stabilizator sosów
<b>Przemysł włókienniczy</b>	impregnacja włókien i tkanin
<b>Medycyna i farmacja</b>	szwy chirurgiczne implanty nośniki leków soczewki kontaktowe sztuczna skóra
<b>Biotechnologia</b>	unieruchomienie enzymów rozdział białek unieruchomienie komórek elektrody i czujniki
<b>Membrany</b>	odwrócona osmoza kontrola przepuszczalności separacja rozpuszczalników

## 2.5. Wiązanie kationów metali z chitozanem

Chitozan, ze względu na swoją strukturę, wykazuje zdolność tworzenia kompleksów z jonami metali (CS-M<sup>n+</sup>).<sup>18</sup> Tworzenie kompleksu CS-M<sup>n+</sup> zachodzi przede wszystkim przez obecne grupy aminowe (–NH<sub>2</sub>) i grupy hydroksylowe (–OH). Przykładowy mechanizm tworzenia kompleksu CS-M<sup>n+</sup> przedstawiono na rys. 7. Chitozan jest selektywny w stosunku do metali przejściowych i metali ciężkich. Łatwo tworzy kompleksy z Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>. Natomiast wykazuje ograniczone powinowactwo do metali alkalicznych i ziem alkalicznych.<sup>19</sup>



*Rys. 7. Mechanizm wiązania jonów metali przez grupy –OH i –NH<sub>2</sub>.*<sup>20</sup>

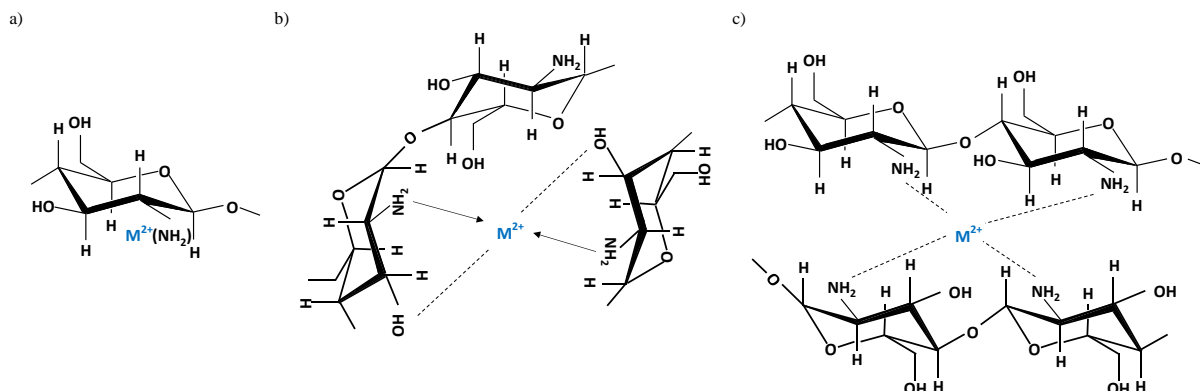
Mechanizm wiązania jonów metali z chitozanem nie jest jednak w pełni poznany. W literaturze opisano kilka modeli wyjaśniających proces powstawania kompleksów CS-M<sup>n+</sup>. „Model mostu” zakłada, że jony metali są związane z czterema grupami aminowymi tego samego łańcucha lub grupami aminowymi różnych łańcuchów. Natomiast w „modelu wiszącym” jony metali są związane z grupą aminową jak wahadło.<sup>19,20</sup> Rhazi i współpracownicy, na przykładzie jonów miedzi (Cu<sup>2+</sup>), zaproponowali dwie możliwe struktury kompleksu CS-Cu<sup>2+</sup>. Pierwszy opisany kompleks ([Cu(–NH<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>, 2OH<sup>–</sup>, H<sub>2</sub>O) jest stabilny w zakresie pH 5,0-5,8, dla wyższych wartości pH dominującą jest struktura ([Cu(–NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, 2OH<sup>–</sup>).<sup>21</sup>

Na proces tworzenia kompleksu oraz na jego stabilność mogą wpływać warunki doświadczalne, takie jak mieszanie (mechaniczne lub ultradźwiękowe) oraz stan fizyczny chitozanu (proszek, żel, włókno). Jednak, jako główny parametr wskazano stopień deacetylacji polimeru. Chociaż grupy hydroksylowe obecne w chitozanie mogą być zaangażowane w wiązanie jonów metali, głównymi grupami aktywnymi są grupy aminowe.<sup>22</sup> F. C. Wu, R. L. Tseng i R. S. Juang w swojej pracy omówili mechanizm koordynacji jonów



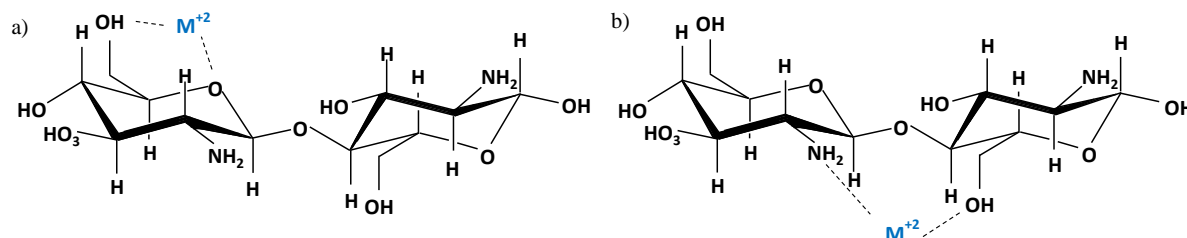
## Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy

dwuwartościowych ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) z grupami aminowymi chitozanu.<sup>23</sup> Koordynacja  $\text{M}^{2+}$  z  $-\text{NH}_2$  może być osiągnięta przy stosunku molowym 1:1<sup>24</sup>, 1:2<sup>25</sup> oraz 1:4<sup>26</sup> (rys. 8), który decyduje o liczbie grup aminowych zaangażowanych w wiązanie jonów  $\text{M}^{2+}$ .



**Rys. 8.** Tworzenie kompleksów  $\text{CS-M}^{2+}$  przy stosunku molowym jonów metalu do grup aminowych chitozanu: a) 1:1, b) 1:2, c) 1:4.<sup>23</sup>

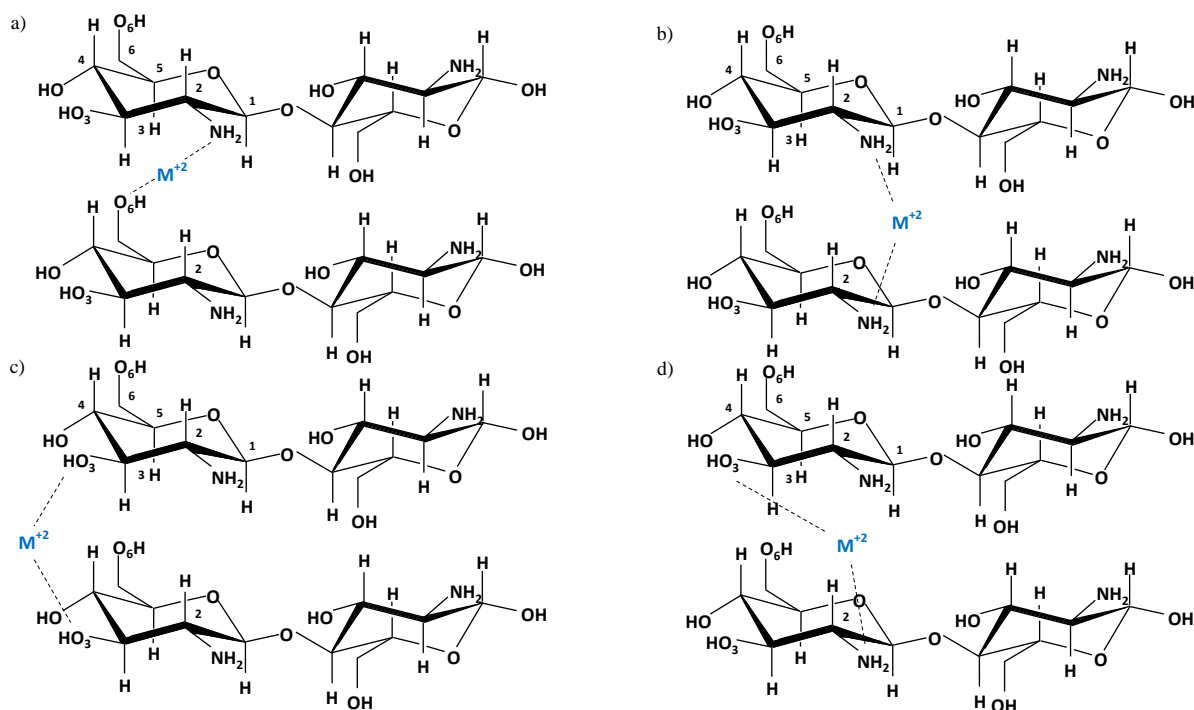
A. L. Debbaudt i współpracownicy zauważyli, że w jednym łańcuchu chitozanowym istnieje wiele możliwości wiązania jonów metali, między innymi przedstawili możliwość utworzenia wiązania wewnątrzcząsteczkowego (rys. 9) oraz międzycząsteczkowego (rys. 10).<sup>27</sup>



**Rys. 9.** Mechanizm wewnątrzcząsteczkowego wiązania jonów metali z chitozanem.<sup>27</sup>

W przypadku wiązania międzycząsteczkowego A.L. Debbaudt i współpracownicy przedstawili cztery możliwe struktury, w których kation metalu może zostać związany przez dwie grupy  $-\text{NH}_2$  (a), jedną grupę  $-\text{NH}_2$  i grupę  $-\text{OH}$  (C-6) (b), dwie grupy  $-\text{OH}$  (C-3) (c) oraz przez grupę  $-\text{OH}$  (C-6) i grupę  $-\text{OH}$  (C-3).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 10.** Mechanizm międzycząsteczkowego wiązania jonów metali z chitozanem.<sup>27</sup>

Obecność reaktywnych grup funkcyjnych znajdujących się w łańcuchach chitozanu oraz liczba związków chemicznych, które mogą wchodzić w reakcję z tymi grupami, daje szereg możliwości wykorzystania chitozanu, jako prekursora do syntezy nowoczesnych materiałów hybrydowych.

### 3. Cukrzyca – nieprawidłowości związane z poziomem glukozy

Cukrzyca (hiperglikemia) jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych, w obecnym czasie, chorób przewlekłych wynikających z dysfunkcji wydzielania insuliny. Raport WHO z 2016 roku<sup>28</sup> szacuje, że na świecie było 422 miliony osób cierpiących z powodu cukrzycy, w Unii Europejskiej 10% mężczyzn i 9 % kobiet w wieku powyżej 25 lat. Rocznie z powodu cukrzycy na świecie umiera ok 3,4 miliona ludzi. Nadmiar glukozy w osoczu krwi powoduje stan hiperglikemiczny. Przewlekła hiperglikemia powoduje szereg nieprawidłowości metabolicznych. Może prowadzić do uszkodzenia tkanek i niewydolności narządów (w szczególności oczu, nerek, nerwów, serca i naczyń krwionośnych). Pomimo wprowadzenia w 1922 roku insulinoterapii, do tej pory nie udało się jej bezpośrednio wyleczyć.<sup>29,30</sup> Zatem,

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

diagnostyka i leczenie cukrzycy wymaga ścisłego monitorowania poziomu glukozy we krwi. Według R. D. Lawrence'a próba stałego utrzymania poziomu glukozy we krwi w przedziale wartości możliwie najbardziej zbliżonych do wartości tzw. „niedocukrzycowych” (*normoglikemii*), w praktyce jest bardzo trudna do osiągnięcia, ale zmniejsza ryzyko rozwoju powikłań chorobowych.<sup>31,32</sup> Dlatego bardzo istotne jest aby dostarczyć chorym na cukrzycę jak najlepszego narzędzia do monitorowania poziomu glukozy we krwi.

Stężenie glukozy we krwi (*glikemia*) osób zdrowych (*normoglikemia*) wynosi zwykle 70 –140 mg dl<sup>-1</sup> co odpowiada ok. 4 do 8 mmol dm<sup>-3</sup>. Wyższe stężenia glukozy we krwi oznaczają stan przedcukrzycowy lub cukrzycę. U osób chorych na cukrzycę poziom glukozy we krwi jest znacznie wyższy, powyżej 200 mg dl<sup>-1</sup> z górną granicą ok. 500 mg dl<sup>-1</sup>. W przypadku niedocukrzyczenia (*hipoglikemia*) stężenie glukozy we krwi chorego spada poniżej 70 mg dl<sup>-1</sup>. Pełnoobjawowa hipoglikemia występuje zwykle na poziomie 30 – 40 mg dl<sup>-1</sup>. Rozpoznanie choroby i leczenie osób chorych na cukrzycę wymaga precyzyjnego monitorowania i kontroli poziomu glukozy w organizmie. Dlatego też częste oznaczanie stężenia glukozy w organizmie człowieka ma kluczowe znaczenie dla potwierdzenia skuteczności leczenia oraz zapobiegania długotrwałym powikłaniom. Należy odpowiednio dostosować dawkę insuliny, aby utrzymać poziom glukozy na poziomie jak najbardziej zbliżonym do poziomu „niedocukrzycowego”.<sup>33,34</sup>

Wyróżniono cztery typy cukrzycy. Cukrzyca typu 1 jest stanem przewlekłym, w którym trzustka sama wytwarza niewiele insuliny lub nie wytwarza jej wcale. Najczęściej spotykana jest cukrzyca typu 2, która występuje, gdy organizm staje się oporny na działanie insuliny. Cukrzyca typu MODY (z ang. *Maturity Onset Diabetes of the Young*) jest dziedziczną postacią cukrzycy. Jest ona spowodowana zmianą w jednym z jedenastu genów. Nawet do 5% wszystkich przypadków cukrzycy może być spowodowanych MODY. Cukrzyca typu LADA (z ang. *Latent Autoimmune Diabetes in Adults*) jest szczególną formą cukrzycy autoimmunologicznej i dotyczy głównie osób dorosłych.<sup>35</sup> Niezależnie od typu (I, II, MODY, LADA) oraz przyczyn cukrzycy, bezpośrednie oznaczenie poziomu glukozy we krwi (tzw. *inwazyjny monitoring glukozy*) jest najdokładniejszą poznaną metodą pomiaru. Dlatego opracowano zestawy przenośne lub „wszczepialne” czujniki do pomiaru i monitorowania cukru we krwi w warunkach domowych. Większość glukometrów wykorzystuje jednorazowe paski testowe z odpowiednim polem, na które należy nanieść kroplę krwi pobranej z opuszka palca (krwi kapilarnej). Po kilku sekundach (zwykle 5 – 30 s), otrzymuje się wynik pomiaru.

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

W celu utrzymania dobrego stanu zdrowia osoby chorej na cukrzycę powinny przeprowadzać pomiar stężenia glukozy we krwi 5 – 6 razy dziennie.<sup>30,31,34</sup>

Pomimo, że możliwość samokontroli uważana jest za istotny postęp w monitorowaniu stężenia glukozy, to jest ona ograniczona liczbą wykonywanych dziennie testów. Uciążliwość związana ze standardowym pobieraniem próbek metodą ukłucia opuszka palca zniechęca pacjentów do częstego wykonywania badania. Ograniczona liczba pomiarów wykonanych w ciągu dnia nie daje dokładnego profilu zmian stężenia glukozy. Pojawiła się zatem, potrzeba alternatywnej i nieinwazyjnej metody monitorowania poziomu glukozy. Płyny biologiczne, takie jak ślina, pot, płyn śródmiąższowy czy łzy mogą być uzyskiwane nieinwazyjnie lub minimalnie inwazyjnie. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, iż stężenie glukozy w biofluidach jest znacznie niższe niż we krwi. I tak, stężenie glukozy w ślinie wynosi  $0,008 - 1,77 \text{ mmol dm}^{-3}$ , w pocie  $0,01 - 1,11 \text{ mmol dm}^{-3}$ , w płynie śródmiąższowym  $1,99 - 22,2 \text{ mmol dm}^{-3}$  oraz we łzach  $0,05 - 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Pomimo swoich wad, takich jak inwazyjność czy uciążliwość, oznaczanie glukozy we krwi jest jednak najdokładniejszą metodą pomiaru w porównaniu z metodami pośrednimi wykorzystującymi inne płyny fizjologiczne.<sup>36</sup>

Ciało ludzkie monitoruje zmiany poziomu glukozy w sposób ciągły. Glukoza jest przekazywana z krwi do komórek wysp trzustkowych. Reakcja metaboliczna zachodzi natychmiast i zależy nie tylko od bezwzględnej wartości stężenia glukozy, ale także od szybkości zmian. Dlatego organizm ludzki oprócz informacji o poziomie glukozy w danym momencie wykorzystuje również informacje o dobowych zmianach glikemii. Zakładając, że takie zachowanie jest najlepszym sposobem na osiągnięcie optymalnej kontroli metabolicznej, wszczepialny czujnik glukozy zapewniłby pacjentom pełny obraz zmian stężenia glukozy we krwi w ciągu doby, co pozwoliłoby uniknąć konieczności wielokrotnego pobierania próbek krwi z opuszka palca. Metoda ta jest jednak dość inwazyjna i wymaga okresowej wymiany czujnika.<sup>30,36</sup>

W związku z tym, że cukrzyca jest obecnie dość często diagnozowaną chorobą, a zagrożenie jakim jest jej występowanie niestety nie maleje, potrzeba poprawy systemów do monitorowania poziomu glukozy jest oczywista. W ciągu ostatnich 50 lat znacząco ulepszono technologię czujników glukozy (sensorów), w tym urządzeń do kontroli punktowej, czy ciągłego monitorowania oraz urządzenia nieinwazyjne do oznaczania poziomu glukozy. Jednakże nadal

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

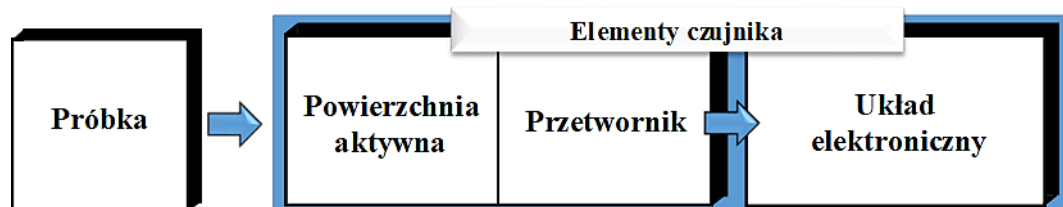
istnieje kilka wyzwań w kwestii dokładnego pomiaru i monitorowania stężenia glukozy u diabetyków.<sup>37,38</sup>

### 4. Czujniki glukozy

Czujnikiem można nazwać urządzenie, które przetwarza wielkość fizyczną, chemiczną lub biologiczną (*sygnał wejściowy*) na użyteczne dane (*sygnał wyjściowy*), które mogą być interpretowane przez człowieka. Ze względu na rodzaj sygnału wejściowego i wyjściowego, zastosowany materiał konstrukcyjny oraz mechanizm działania czujnika dokonano ich podziału wyodrębniając między innymi:

- czujniki fizyczne,
- czujniki chemiczne,
- czujniki biologiczne.

*Czujniki fizyczne* to urządzenia służące do pomiaru wielkości fizycznych, takich jak siła, ciśnienie, temperatura, prędkość i wiele innych. *Czujniki chemiczne* i *biologiczne* (nazywane również *biosensorami*) są bardziej złożonymi rodzajami czujników fizycznych. Są to urządzenia pomiarowe wykorzystujące reakcje chemiczne lub biologiczne do wykrywania oraz ilościowego oznaczania konkretnego analitu.<sup>39,40,41</sup>



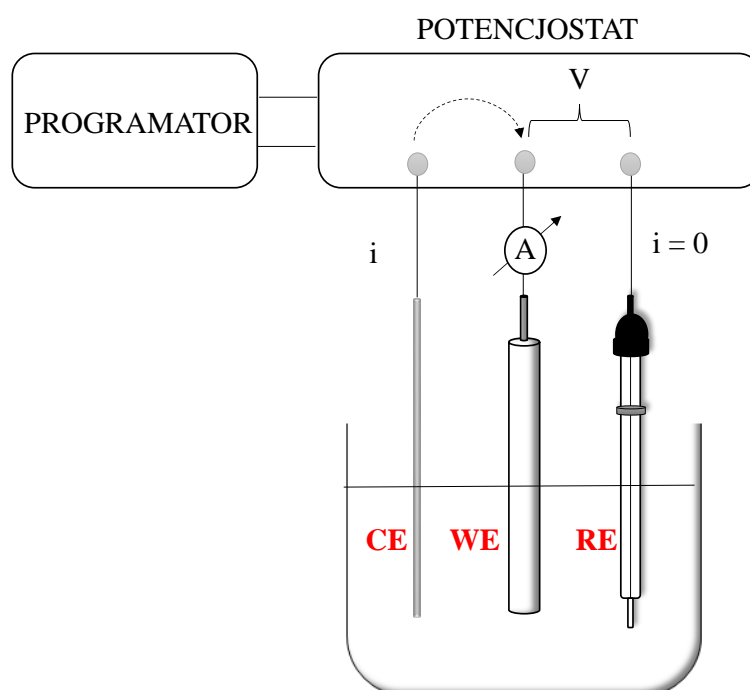
**Rys. 11.** Podstawowe elementy czujnika elektrochemicznego.<sup>42</sup>

Każdy czujnik składa się z powierzchni aktywnej, przetwornika i układu elektronicznego (rys. 11). Kluczowym elementem jest powierzchnia aktywna, która zapewnia selektywną reakcję na konkretny analit. Część układu, która dokonuje przekształcenia zaobserwowanej w układzie zmiany (wielkości fizycznej, chemicznej lub biologicznej) na mierzalny sygnał (np. natężenie prądu) nazywana jest przetwornikiem. Następnie sygnał jest wzmacniany i przetwarzany przez moduł elektroniczny.<sup>42</sup> W zależności od typu zastosowanego przetwornika, czujniki zostały podzielone na: optyczne, kalorymetryczne, piezoelektryczne oraz elektrochemiczne. Większość czujników wykorzystuje przetworniki elektrochemiczne, które przekształcają proces rozpoznawania biologicznego lub chemicznego w użyteczny sygnał

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

wyjściowy. W zależności od rodzaju sygnału wyjściowego, czujniki elektrochemiczne dzielą się na: amperometryczne (pomiar natężenia prądu), potencjometryczne (pomiar potencjału) oraz konduktometryczne (pomiar przewodnictwa).<sup>39-45</sup>

Metody elektrochemiczne, w szczególności techniki amperometryczne, są szeroko stosowane w wykrywaniu glukozy. Zostały zastosowane w komercyjnych urządzeniach, które automatycznie analizują pobraną próbkę krwi. Termin „amperometria” odnosi się do procesu, w którym rejestrowana jest zmiana natężenia prądu w czasie, podczas gdy potencjał jest utrzymywany na stałym poziomie. Urządzenia amperometryczne natychmiast generują sygnał elektryczny powstający na skutek utleniania lub redukcji substancji elektroaktywnej znajdującej się na powierzchni elektrody pracującej. W przypadku tej grupy czujników elektrochemicznych informacje uzyskuje się na podstawie sygnału prądowego w funkcji stężenia analitu.<sup>46</sup> Amperometryczne trójelektrodowe układy pomiarowe są szeroko wykorzystywane w technologii czujników elektrochemicznych. Układ oparty na trzech elektrodach składa się z elektrody pracującej, elektrody odniesienia oraz elektrody pomocniczej (rys. 12).<sup>40</sup>



**Rys. 12.** Trójelektrodowy układ pomiarowy składający się z elektrody pracującej (WE), elektrody pomocniczej (CE) oraz elektrody odniesienia (RE).<sup>40</sup>

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

Zasada działania czujnika elektrochemicznego polega na rejestrowaniu zmian parametrów elektrycznych elektrod (natężenia prądu lub potencjału) na skutek zetknięcia z elektrolitem w obecności określonego analitu. Zmiana parametrów elektrycznych jest wynikiem reakcji chemicznej redukcji/utleniania (*redox*) zachodzącej na powierzchni elektrody pracującej.

W amperometrycznych czujnikach elektrochemicznych wartość potencjału elektrycznego pomiędzy elektrodą pracującą i elektrodą odniesienia jest stała. Rejestrowane natomiast jest natężenie prądu pomiędzy elektrodą pracującą i elektrodą pomocniczą. Wartość natężenia prądu (*sygnał prądowy*) zależy od stężenia oznaczanej substancji. Elektroda pracująca, w tym przypadku, wykorzystywana jest jako przetwornik elektryczny. Zarówno materiał elektrodowy, jak i geometria elektrody wpływają na zdolność układu do wykrywania określonego analitu. W układach badawczych jako elektrodę odniesienia najczęściej stosuje się elektrodę chlorosrebrową (Ag/AgCl/KCl), natomiast jako elektrodę pomocniczą wykorzystuje się platynę.<sup>40,47,48</sup>

Czujniki elektrochemiczne to nadal ciekawy i rozwijający się obszar badań. Tego typu urządzenia amperometryczne spełniają wiele z pożądanых cech idealnego układu pomiarowego, dlatego też, jako pierwsze weszły w fazę komercjalizacji. Większość osobistych glukometrów opiera się na jednorazowych paskach testowych. Pasek testowy to nic innego jak pomiarowy układ trójelektrodowy składający się z elektrody pracującej oraz elektrody pomocniczej i odniesienia. Elektroda pracująca jest elektrodą modyfikowaną związkami elektroaktywnymi (enzymy, mediatory reakcji, stabilizatory, surfaktanty) wraz z substancjami wiążącymi (rys. 13).<sup>34</sup>

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*



**Rys. 13.** Budowa jednorazowego paska testowego.<sup>34</sup>

Obecne badania dotyczące sensorów glukozy ukierunkowane są na poprawę ich parametrów pracy. Ważnym parametrem, przy ocenie czujnika, jest jego *czułość*, która wyraża zmianę mierzonego sygnału analitycznego (sygnału wyjściowego) wywołaną przez określoną zmianę stężenia analitu. Metoda analityczna jest czuła, gdy niewielka zmiana stężenia substancji oznaczanej powoduje dużą zmianę w odpowiedzi czujnika. W danym zakresie liniowości czułość jest dobrze zdefiniowaną wartością, którą można wyznaczyć matematycznie z nachylenia krzywej kalibracyjnej.<sup>49</sup> Idealne urządzenie analityczne powinno reagować na określony analit w sposób selektywny. *Selektywność* określa możliwość dokładnego i precyzyjnego oznaczania danej substancji (analitu) w obecności składników przeszkadzających, tak zwanych interferentów. W celu określenia selektywności materiału należy porównać wyniki otrzymane dla próbek zawierających wyłącznie analit z wynikami otrzymanymi w obecności poszczególnych interferentów. W tabeli 2 przedstawiono przykłady substancji obecnych we krwi (obok glukozy) oraz ich przybliżone stężenia, które mogą powodować zakłócenia podczas pomiaru glukozy.<sup>50</sup> Kwas askorbinowy, kwas moczowy i dopamina należą do elektroaktywnych substancji, które utleniają się elektrochemicznie przy potencjale zbliżonym do potencjału glukozy powodując znaczne zakłócenia podczas pomiaru prowadząc do zwiększenia sygnału wyjściowego. Do substancji zakłócających sygnał pochodzący od glukozy należą również białka, które łatwo adsorbują się na elektrodzie pracującej powodując spadek jej aktywności elektrokatalitycznej. Także obecne we krwi aniony chlorkowe zatruwają powierzchnię niektórych elektrod (głównie platynowych), przez



**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

co skutecznie hamują reakcję elektrokatalitycznego utleniania glukozy. Poza tym wykazano, że wiele leków, takich jak acetaminofen czy kwas salicylowy, może uniemożliwić prawidłowe oznaczanie glukozy we krwi. Na uzyskany wynik analityczny mają wpływ również alkohole.

**Tabela 2.** *Substancje obecne we krwi i które mogą się w niej znajdować w wyniku np. zażywania leków*

Naturalne zakłócenia	Stężenie we krwi [mmol dm <sup>-3</sup> ]	Zewnętrzne zakłócenia	Stężenie we krwi [mmol dm <sup>-3</sup> ]
Kwas moczowy	0,18 – 0,42		
Kwas askorbinowy	0,023 – 0,085		
Bilirubina	0,0 – 0,02	Acetaminofen	0,0– 0,2
L-cysteina	0,003 – 0,015	Salicylan	0,0 – 2,2
Jony chlorkowe	98 – 106	Alkohol (etanol)	0,0 – 65
Białko	6 – 8,4 mg/dl		

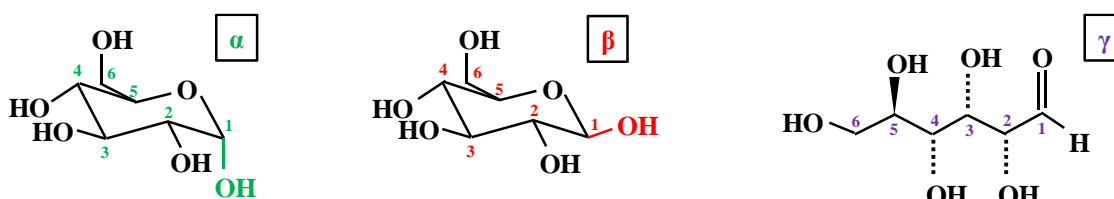
Ważnymi parametrami przy ocenie czujnika są zakres liniowości, granica wykrywalności oraz granica oznaczalności. *Zakres liniowości* (liniowość) jest to przedział, w którym sygnał wyjściowy urządzenia pomiarowego jest proporcjonalny do stężenia analitu.<sup>51</sup> *Granica wykrywalności* (LOD, z ang. *Limit of Detection*) określa najmniejsze stężenie analitu możliwe do wykrycia z ustalonym prawdopodobieństwem w danych warunkach prowadzenia pomiaru. W przypadku elektrochemicznych czujników glukozy wyrażana jest głównie w  $\mu\text{mol dm}^{-3}$  lub  $\text{nmol dm}^{-3}$ . LOD opisuje zdolność sensora do odróżnienia sygnału od poziomu szumu (tła). *Granica oznaczalności* (LOQ, z ang. *Limit of Quantification*) to najmniejsze stężenie substancji możliwe do ilościowego oznaczania z założoną dokładnością i precyzją. Istotny dla elektrochemicznych czujników jest także czas reakcji. Dąży się do uzyskania odpowiedzi w czasie rzeczywistym (w czasie kilku sekund). Dodatkowo wyznaczanymi parametrami przy ocenie pracy sensora są precyzja, powtarzalność i odtwarzalność. Precyzja charakteryzuje rozrzut uzyskanych wyników wokół wartości średniej. Powtarzalność wyznacza się na podstawie wartości obliczonego odchylenia standardowego dla serii pomiarów przeprowadzonych w danym laboratorium, przez danego analityka z wykorzystaniem

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

określonego urządzenia pomiarowego. Natomiast odtwarzalność uzyskuje się na podstawie wyników otrzymanych przez różne laboratoria (badania międzylaboratoryjne).<sup>30,44</sup>

### 4.1. Glukoza

Naturalnie występująca D-glukoza jest aldoheksozą, która w roztworach wodnych posiada trzy izomery:  $\alpha$ -glukoza,  $\beta$ -glukoza oraz  $\gamma$ -glukoza (rys. 14). W stanie równowagi izomery te występują w stosunku 37: 63: 0,003 (odpowiednio  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -glukoza), co wskazuje, że glukoza jest najbardziej stabilna w swojej cyklicznej postaci. W roztworach wodnych otwarta struktura ( $\gamma$ -glukoza) szybko ulega cyklizacji.

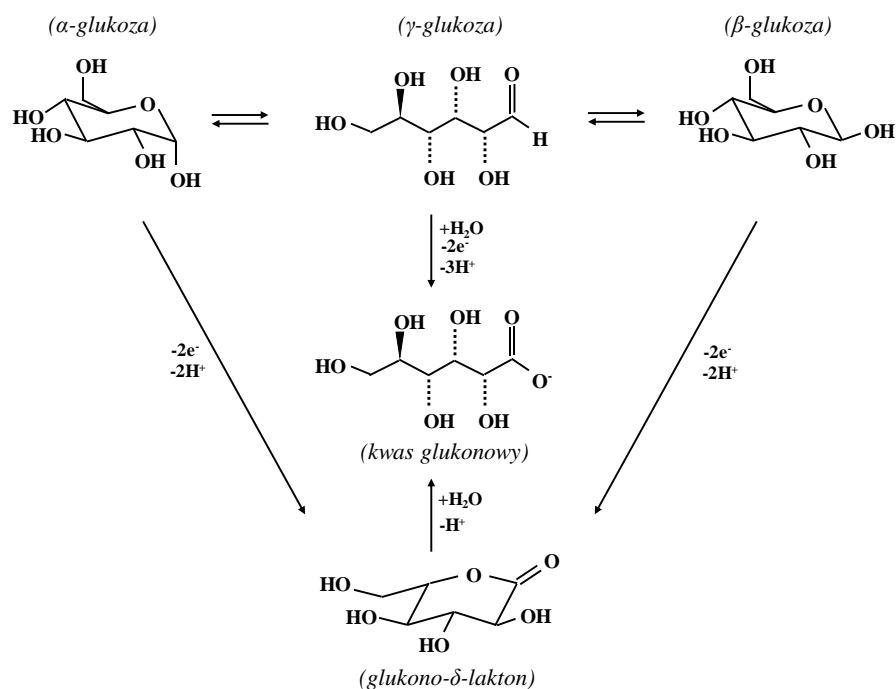


**Rys. 14.** Izomery glukozy:  $\alpha$ - glukoza,  $\beta$ -glukoza,  $\gamma$ -glukoza.<sup>52</sup>

Mutarotacja przebiega zgodnie z kinetyką reakcji pierwszego rzędu. Szybkość konwersji rośnie nieznacznie wraz ze wzrostem temperatury. Przy 45 °C stosunek postaci  $\alpha$ - do  $\beta$ - zmienia się ze stosunku 37:63 do 40:60. W środowisku zasadowym postać  $\beta$ -glukozy jest faworyzowana w stosunku do pozostałych izomerów, w związku z czym wartość pH roztworu, podczas oznaczania stężenia glukozy, jest kluczowa.<sup>43,52,53</sup>

Ogólny mechanizm reakcji utleniania glukozy został przedstawiony na rys. 15. Produktem elektrochemicznego utleniania  $\alpha$ - i  $\beta$ - glukozy jest glukono- $\delta$ -lakton, który ulega hydrolizie do kwasu glukonowego. Jako produkt utleniania  $\gamma$ -glukozy otrzymuje się bezpośrednio kwas glukonowy.<sup>54</sup>

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

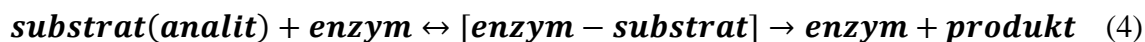


**Rys. 15.** Mechanizm utleniania  $\alpha$ -,  $\beta$ - oraz  $\gamma$ - glukozy.<sup>54</sup>

#### 4.2. Enzymatyczne czujniki glukozy

Czujnik chemiczny to urządzenie przetwarzające informacje chemiczne na sygnał użyteczny analitycznie. Zazwyczaj jest to sygnał elektryczny (*czujniki elektrochemiczne*), którego wielkość jest proporcjonalna do stężenia oznaczanej substancji. Enzymatyczne czujniki glukozy (*biosensory*) są czujnikami chemicznymi, które zawierają substancję bioaktywną, na przykład przeciwciała, enzymy, kwasy nukleinowe, komórki lub mikroorganizmy. Są to urządzenia analityczne, które przekształcają odpowiedź biologiczną w wymierny i przetwarzalny sygnał wyjściowy. Jednym z powodów zastosowania elementu biologicznego w czujniku jest zapewnienie wysokiej selektywności urządzenia, która powinna być oceniana w środowisku analitu.<sup>40,42,45</sup>

Enzymy są od dawna kluczowymi elementami budowy czujników do oznaczania glukozy (*enzymatyczne czujniki glukozy*). Są to związki białkowe, które pełnią funkcję katalizatora reakcji. Podstawowy mechanizm katalizy enzymatycznej można przedstawić następująco (równanie (4)):

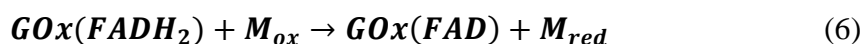


***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

Substrat jest wiązany z aktywnym miejscem enzymu tworząc związek kompleksowy, który ulega dalszej reakcji chemicznej.<sup>39,40,41</sup> Elektrochemiczny biosensor jest samodzielnym zintegrowanym urządzeniem, będącym w stanie dostarczyć ilościowych informacji analitycznych, przy użyciu biologicznego elementu rozpoznawania (*receptora biochemicznego*), który jest utrzymywany w bezpośrednim kontakcie przestrzennym z elektrochemicznym elementem transdukcyjnym.<sup>42,45</sup>

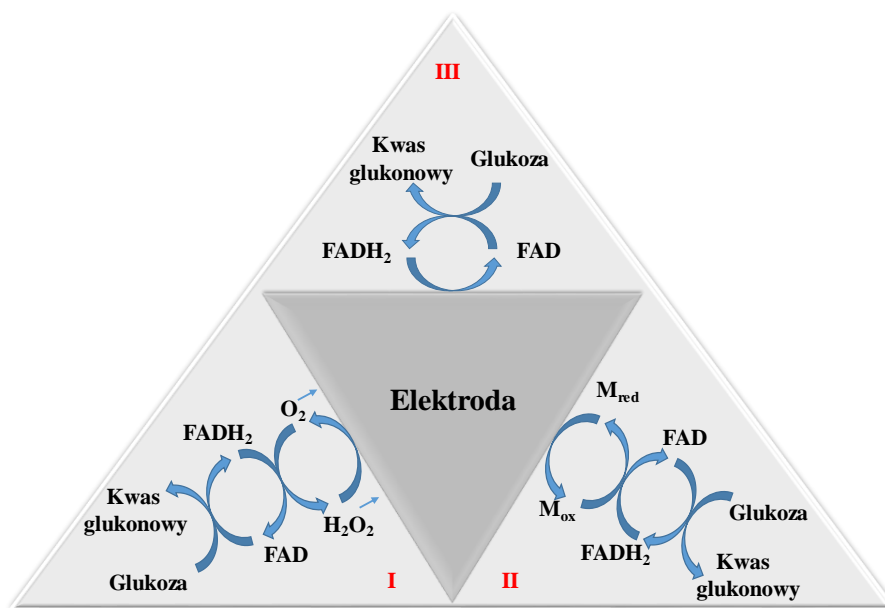
Koncepcję amperometrycznego czujnika do pomiaru poziomu glukozy po raz pierwszy przedstawili w 1962 roku pracownicy szpitala dziecięcego w Cincinnati – L. C. Clark i C. Lyons. Zaprezentowany biosensor składał się z elektrody tlenowej, wewnętrznej półprzepuszczalnej membrany, cienkiej warstwy enzymu (oksydazy glukozy, GOx, z ang. *Glucose Oxidase*) i zewnętrznej membrany dializacyjnej. Przedstawiona praca, a następnie transfer technologii do Yellow Spring Instrument Company, doprowadziły w 1975 roku do udanego wprowadzenia na rynek pierwszego czujnika glukozy. Odkąd Clark i Lyons zaproponowali swoją koncepcję tlenowej elektrody enzymatycznej, poczyniono ogromne wysiłki w kierunku udoskonalenia biosensorów (opartych na GOx) przeznaczonych do oznaczania stężenia glukozy we krwi.<sup>32,38,42,55</sup>

Podstawowa koncepcja biokatalitycznego wykrywania glukozy opiera się na fakcie, że GOx-FAD (dinukleotyd flawinowo-adeninowy, z ang. *Flavin Adenine Dinucleotide*) katalizuje utlenianie glukozy do kwasu glukonowego, jednocześnie redukując się do postaci GOx-FADH<sub>2</sub>. Następnie dochodzi do ponownego utlenienia formy zredukowanej w celu regeneracji enzymu zgodnie z równaniami (5) i (6).<sup>32,38</sup>



Klasyfikacja enzymatycznych czujników glukozy opiera się na różnicach w mechanizmie enzymatycznej reakcji utleniania glukozy (rys. 16). Pierwsza generacja enzymatycznych czujników do monitorowania glukozy wykorzystuje tlen jako akceptor elektronów. W czujnikach drugiej generacji elektrony przekazywane są do sztucznych mediatorów elektronowych. Natomiast czujniki trzeciej generacji wykorzystują bezpośrednie przenoszenie elektronów na elektrody.<sup>30,32,39,56</sup>

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

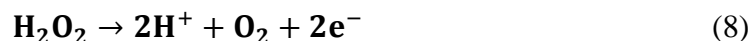


**Rys. 16.** Generacje enzymatycznych czujników glukozy.<sup>52</sup>

Zasada działania czujników enzymatycznych pierwszej generacji opierała się na wykorzystaniu naturalnego substratu tlenowego i oznaczaniu glukozy monitorując zużycie tlenu lub oznaczając powstający w reakcji nadtlenek wodoru. Kofaktor redoks (FAD) działa jako początkowy akceptor elektronów i jest redukowany do postaci FADH<sub>2</sub> zgodnie z równaniem (5).<sup>30,32,38,57</sup> FAD jest regenerowany przez reakcję z tlenem, prowadzącą do powstania nadtlenu wodoru (równanie (7)).



Nadtlenek wodoru jest następnie utleniany zgodnie z równaniem (8).



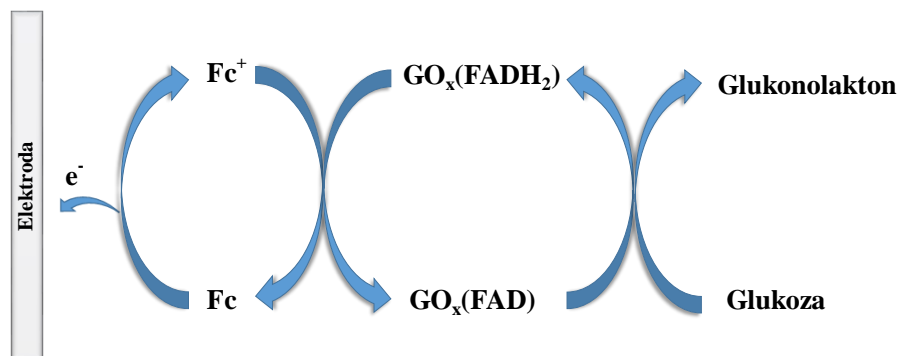
Pierwsza generacja czujników glukozy posiadała kilka wad, wśród których najważniejsza dotyczyła ograniczonej rozpuszczalności tlenu w płynach biologicznych, co prowadziło do tak zwanego „deficytu tlenu”. Ograniczenia biosensorów glukozy pierwszej generacji zostały przezwyciężone poprzez zastosowanie biosensorów glukozy drugiej generacji. Ulepszenie czujników zostało osiągnięte poprzez zastąpienie tlenu нефизjologicznymi akceptorami elektronów, zwanymi mediatorami redox, będącymi w stanie przenosić elektrony z enzymu na powierzchnię elektrody. Zamiast nadtlenu wodoru tworzony jest zredukowany mediator, który jest ponownie utleniany efektem czego jest generowanie sygnału prądowego.<sup>32,38</sup>

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Mediatory elektronów ułatwiają przenoszenie elektronów pomiędzy enzymem a elektrodą. Proces katalityczny obejmuje przeniesienie elektronów do miejsca aktywnego enzymu  $GO_x(FAD)$ , podczas gdy substrat (glukoza) jest przekształcany w produkt (kwas glukonowy) ( $GO_x(FADH_2)$ ), podczas gdy substrat (glukoza) jest przekształcany w produkt (kwas glukonowy) (równanie (5)). Następnie zredukowana postać enzymu  $GO_x(FADH_2)$  jest regenerowana przez mediator ( $M_{ox}$ ) (równanie (9)). W ostatnim etapie następuje regeneracja mediatora poprzez utlenienie jego zredukowanej formy  $M_{red}$  (równanie (10)). Cały proces polega na stopniowym transferze elektronów z substratu do elektrody z wykorzystaniem enzymu i mediatora, które pełnią funkcję pośredniego przekaźnika. Sygnał prądowy wytwarzany podczas utleniania  $M_{red}$  do  $M_{ox}$  jest wykorzystywany do oznaczenia glukozy. Ścisła interakcja pomiędzy mediatozem i enzymem jest niezbędna do realizacji efektywnego przepływu elektronów.<sup>31,33,40,55</sup>



Jedną z kluczowych kwestii, w konstrukcji czujników drugiej generacji, było także zaprojektowanie układu zawierającego mediator, enzym i elektrodę, aby mediator zapewnił szybki transfer elektronów pomiędzy enzymem a elektrodą. Zastosowany mediator powinien szybko reagować ze zredukowaną formą enzymu, posiadać dobre właściwości elektrochemiczne oraz być stabilny chemicznie (zarówno w postaci zredukowanej jak i utlenionej). Ferroceny (Fc) spełniają wszystkie kryteria dobrego mediatora. Schemat elektrochemicznego utleniania glukozy z wykorzystaniem sztucznego mediatora przedstawiono na rys. 17.<sup>39</sup>



**Rys. 17.** Enzymatyczne utlenianie glukozy w czujnikach drugiej generacji wykorzystujących ferroceny jako mediator.<sup>39</sup>

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

W celu poprawy działania czujników drugiej generacji zaproponowano i zbadano różne mediatory elektronowe, takie jak cyjanożelaziany, związki chinonowe, TTF (tetrathiafulwalen, z ang. *tertrathiafulvalene*), TCQN (tetracyanochinodimetan, z ang. *tertracyanoquinodimethane*), organiczne barwniki redox, kompleksy metali przejściowych.<sup>30,38,40,57</sup>

Enzymatyczne czujniki glukozy oparte na strategii bezpośredniego transferu elektronów należą do czujników trzeciej generacji. W tego rodzaju czujnikach elektrony są bezpośrednio przenoszone z enzymu do elektrody ograniczając w ten sposób działanie sztucznych mediatorów i unikając błędów wynikających z deficytu tlenu. Osiągnięcie bezpośredniej komunikacji elektronowej enzymów zależy w dużym stopniu od odległości pomiędzy aktywnym kofaktorem a powierzchnią elektrody. Bezpośredni transfer elektronów efektywnie generuje prądowy sygnał wyjściowy. Jedną z dróg tworzenia trzeciej generacji amperometrycznych czujników glukozy jest wykorzystanie przewodzących soli organicznych opartych na kompleksie TTF-TCNQ. Poprawa skuteczności w detekcji glukozy została także osiągnięta poprzez wykorzystanie nanorurek węglowych.<sup>30,31,38,57</sup>

Od czasu zaproponowania przez Clarka i Lyona koncepcji enzymatycznych elektrod do oznaczania glukozy, wiele uwagi poświęcono rozwojowi temu rodzajowi czujników glukozy, głównie ze względu na ich wysoką selektywność. Pomimo wielu zalet, posiadają one również kilka bardzo istotnych wad, do których należy zaliczyć skomplikowaną, wieloetapową procedurę przygotowania elektrody, stosunkowo wysoki koszt enzymów oraz ich niestabilność chemiczną i termiczną. Czułość tych czujników, w dużej mierze, zależy od aktywności enzymu, na którą mają wpływ warunki środowiskowe, między innymi temperatura, wartość pH, czy wilgotność.<sup>58,59</sup> Dlatego czujniki oparte na GOx szybko tracą swoją aktywność w środowisku silnie kwaśnym (przy pH poniżej 2) oraz w środowisku zasadowym (przy pH przekraczającym 8). Poważne uszkodzenie czujnika może wystąpić także na skutek podwyższenia temperatury powyżej 40 °C.<sup>53,54</sup>

Stąd pożądane są czujniki niezawierające enzymów, charakteryzujące się odpowiednią stabilnością oraz prostą i taną technologią wytwarzania. Do takich czujników zalicza się czujniki nieenzymatyczne należące do czwartej generacji czujników glukozy. Zostaną one omówione w następnym rozdziale (*rozdział 4.3*).<sup>60</sup>

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

### **4.3. Nieenzymatyczne czujniki glukozy**

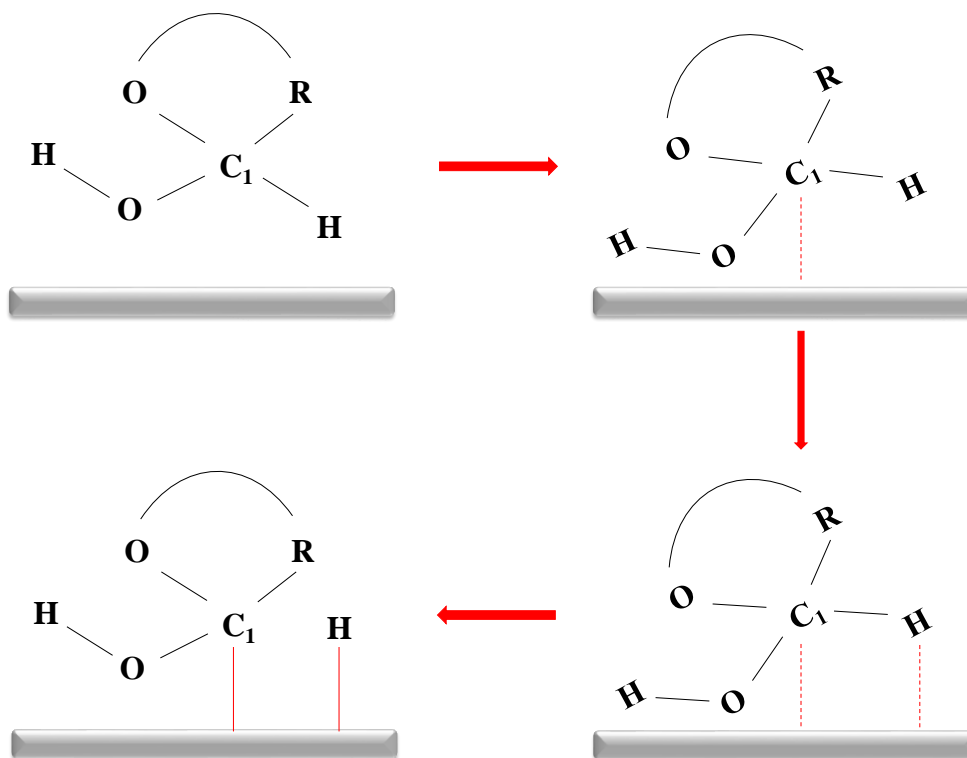
Czujniki nieenzymatyczne charakteryzują się wysoką czułością, długotrwałą stabilnością oraz szybkim czasem reakcji. Stanowią atrakcyjną alternatywę dla biosensorów glukozy.<sup>61</sup> Czujniki nie posiadające enzymu generują sygnał prądowy poprzez bezpośrednie utlenianie glukozy na powierzchni elektrody. Większość badań w dziedzinie nieenzymatycznych czujników glukozy skupia się na opracowaniu nowatorskich materiałów, które rozwiązałyby kluczowe problemy dotyczące skuteczności wykrywania i oznaczania glukozy oraz sprawdzeniu czujnika pod kątem przyszłej komercjalizacji.

#### **4.3.1. Utlenianie glukozy na powierzchni elektrody**

Elektrokatalizator obecny na powierzchni elektrody jest głównym czynnikiem wpływającym na szybkość utleniania glukozy, a tym samym na jej wykrywanie i oznaczanie. Mechanizm utleniania glukozy na powierzchni elektrody wciąż nie jest w pełni poznany. Funkcjonują dwa modele procesu utleniania glukozy. Model I, zaproponowany przez Pletcher<sup>62</sup> znany jako aktywowany model chemisorpcji (rys. 18), w którym proces elektrokatalizy zachodzi poprzez adsorpcję glukozy z utworzeniem wiązania z powierzchnią elektrody (*chemisorpcja*). W trakcie procesu powstające wiązanie musi tworzyć się i pękać, w taki sposób, aby nie ograniczać adsorpcji cząsteczki glukozy oraz nie utrudniać desorpcji produktu. Utlenianie odbywa się w miejscu, w którym cząsteczka glukozy jest adsorbowana. W związku z tym, zwiększenie powierzchni aktywnej może przyczynić się do wzmocnienia procesu utleniania glukozy.<sup>58,60,63,64</sup>

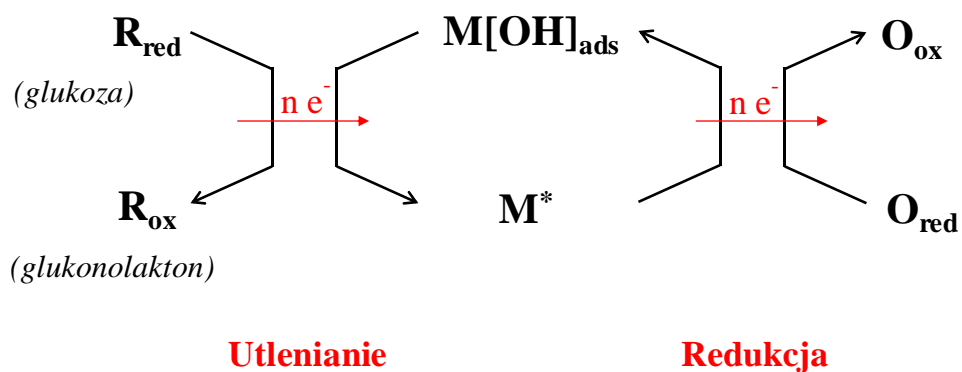


*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 18.** Aktywowany model chemisorpcji.<sup>62</sup>

Zaproponowany przez Burke'a model IHOAM (z ang. *Incipient Oxide Adatom Mediator*) (rys. 19) zakładał, że metale ulegają reakcji utleniania wstępnego, podczas którego na powierzchni elektrody tworzy się warstwa reaktywnych grup  $\text{OH}_{\text{ads}}$ , które pośredniczą w procesie utleniania glukozy.<sup>65</sup>

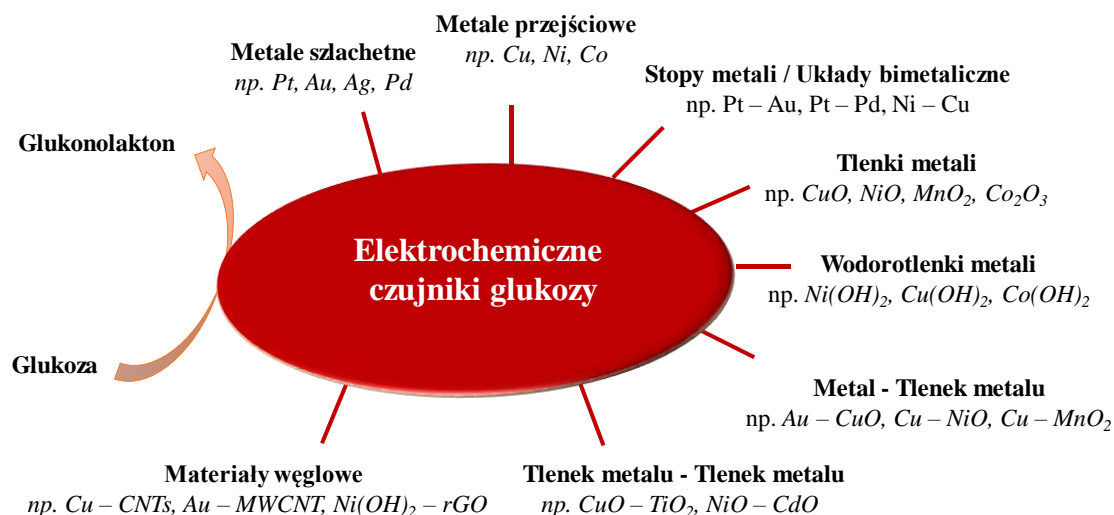


**Rys. 19.** Mechanizm utleniania glukozy zgodnie z mechanizmem IHOAM.<sup>65</sup>

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

### 4.3.2. Osiągnięcia w dziedzinie nieenzymatycznych czujników glukozy

W ostatnim czasie, wiele wysiłku włożono w opracowanie i ulepszenie nieenzymatycznych czujników glukozy. Wśród nieenzymatycznych elektrokatalizatorów wyróżnić można metale, stopy metali, układy bimetaliczne, tlenki czy wodorotlenki metali, układy tlenkowe, kompozyty, materiały hybrydowe oraz materiały węglowe (rys. 20).<sup>50,66,67</sup>



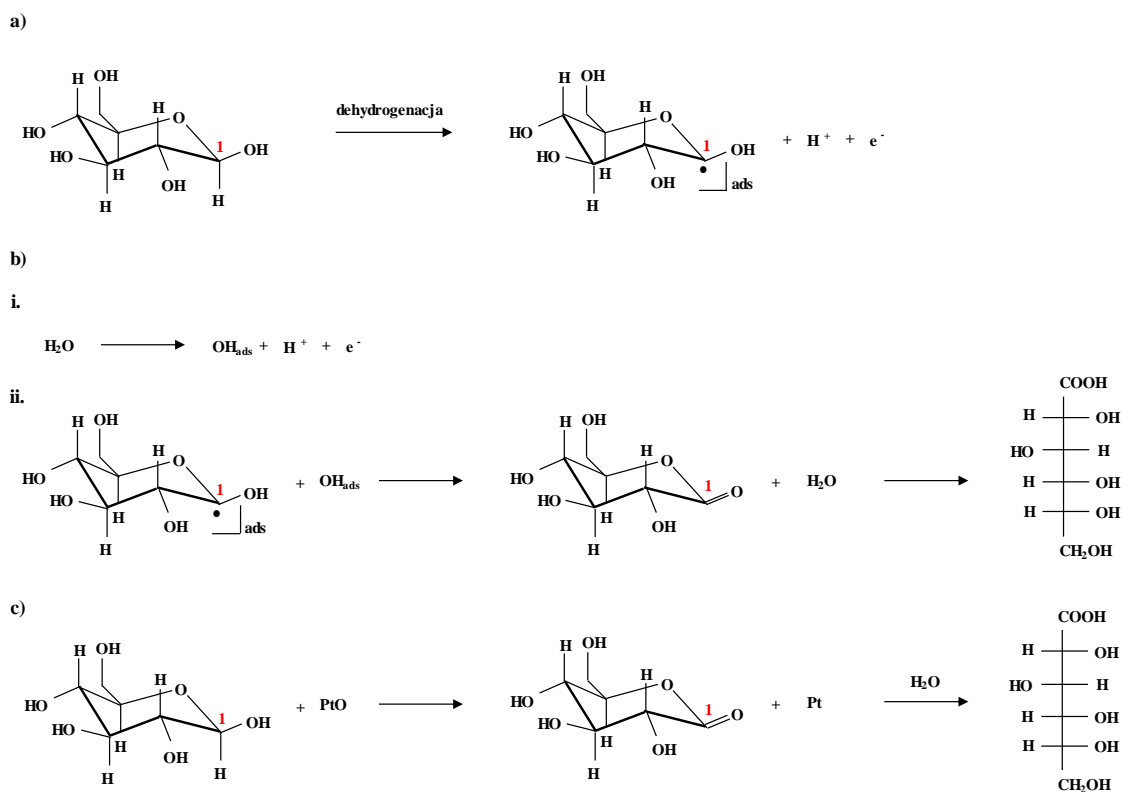
**Rys. 20.** Czujniki glukozy czwartej generacji.

Materiał elektrodowy stanowi kluczowy element w elektROUTLENIANIU glukozy, ponieważ decyduje o mechanizmie reakcji oraz o powstających produktach reakcji. Jako elektrokatalizatory wykorzystano między innymi metale szlachetne, metale przejściowe oraz stopy metali i układy bimetaliczne.<sup>68,69,70</sup>

#### 4.3.2.1. Nieenzymatyczne czujniki glukozy oparte na metalach szlachetnych

W szczególności uwagę zwrócono na elektrody platynowe, które zapewniły detekcję glukozy w neutralnym środowisku. Mechanizm elektROUTLENIANIA glukozy na Pt został po raz pierwszy opisany w 1985 roku.<sup>71</sup> W pierwszym etapie glukoza jest adsorbowana na powierzchni elektrody, po czym następuje oderwanie atomu wodoru (rys. 21a). Powstające w procesie dysocjacji wody aniony wodorotlenkowe uczestniczą w procesie elektrokatalitycznego utleniania (rys. 21b). Glukoza ulega utlenieniu przez PtO do glukonolaktonu a następnie ulega hydrolizie do kwasu glukonowego (rys. 21c).<sup>72</sup>

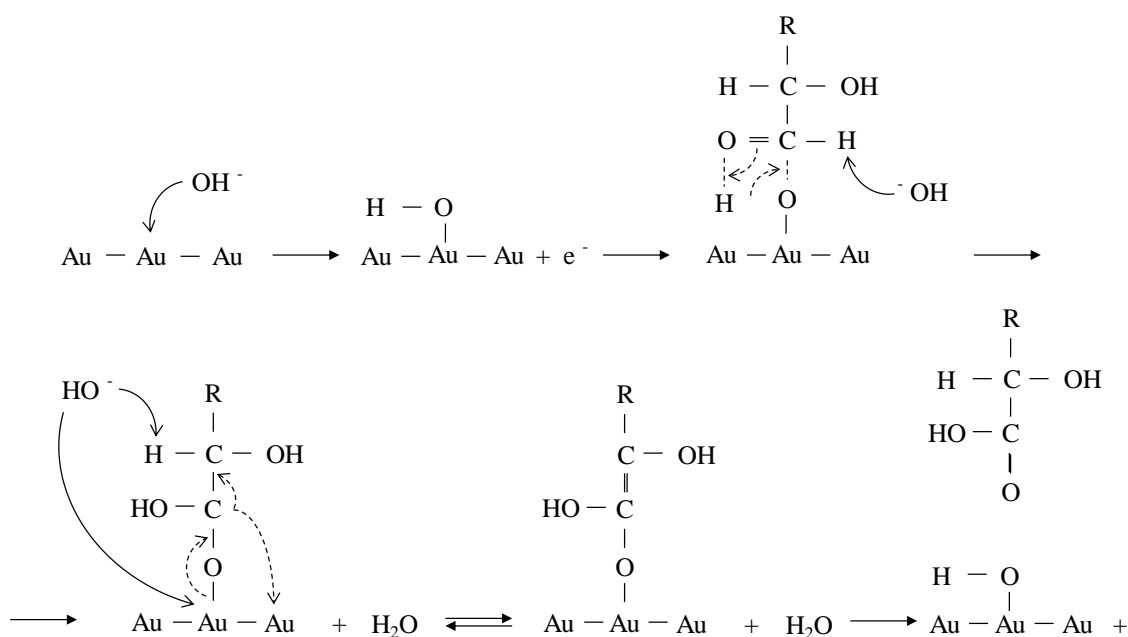
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 21. Mechanizm utleniania glukozy na elektrodzie Pt.**<sup>72</sup>

Elektrody złote wykazują wyższą elektroaktywność wobec utleniania glukozy niż elektrody platynowe. Choć istnieją liczne badania dotyczące mechanizmu utleniania glukozy na elektrodach Au to proces ten nie został w pełni zbadany. Katalityczne utlenianie glukozy w roztworze alkalicznym na złotej elektrodzie zaproponowali L.A. Larew i D.C. Johnson. Przedstawiony mechanizm obejmuje tworzenie Au–OH, adsorpcję glukozy oraz jej odwodornienie z wytworzeniem zaadsorbowanego rodnika (rys. 22).<sup>73</sup>

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



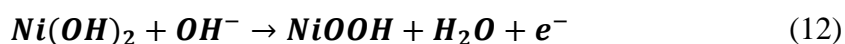
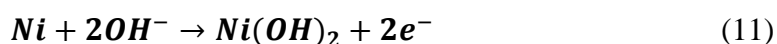
**Rys. 22.** Mechanizm katalitycznego utleniania glukozy na elektrodzie Au wg. L.A. Larewa i D.C. Johnsona.<sup>73</sup>

Obecnie, wraz z rozwojem nanotechnologii, coraz więcej nanomateriałów zostało wykorzystanych w elektrochemii.<sup>74-84</sup> Nanocząstki metali szlachetnych (NP) stały się idealnymi materiałami do konstrukcji czujników glukozy. Wytworzono platynę o strukturze nanokwiatów<sup>85</sup>, nanorurek<sup>86</sup>, nanocząstek<sup>87</sup>, nanodendrytów<sup>82</sup> oraz nanoporowatej.<sup>88,89</sup> Opracowano także wiele sensorów opartych na nanocząstkach<sup>90</sup>, nanorurkach<sup>91</sup>, nanoprętach<sup>78</sup>, czy nanokoralikach<sup>92</sup> złota. Pozostałe metale szlachetne wykazują stosunkowo słabą aktywność elektrokatalityczną. Jednakże, srebro i pallad znalazły zastosowanie w elektrochemicznych czujnikach glukozy.<sup>79,93,94</sup> Luo i współpracownicy opisali mechanizm utleniania glukozy na Ag NP.<sup>95</sup> Natomiast pallad, o strukturze nanokostek, został wykorzystany jako stabilny katalizator dla nieenzymatycznych czujników glukozy.<sup>96</sup> Q. Wang i współpracownicy przygotowali porowate nanorurki Pd, które osadzono na powierzchni elektrody z węgla szklanego.<sup>97</sup> Większość nieenzymatycznych czujników wykorzystujących metale szlachetne wykazuje wady związane z wysokimi kosztami przygotowania elektrody, co ogranicza ich praktyczne zastosowanie.<sup>71,98</sup> Dodatkowo niska czułość oraz słaba selektywność w stosunku do glukozy, spowodowana między innymi zatruciem powierzchni elektrody przez zaadsorbowane półprodukty lub jony chlorkowe, stanowią wady tych elektrod.<sup>84,99,100</sup>

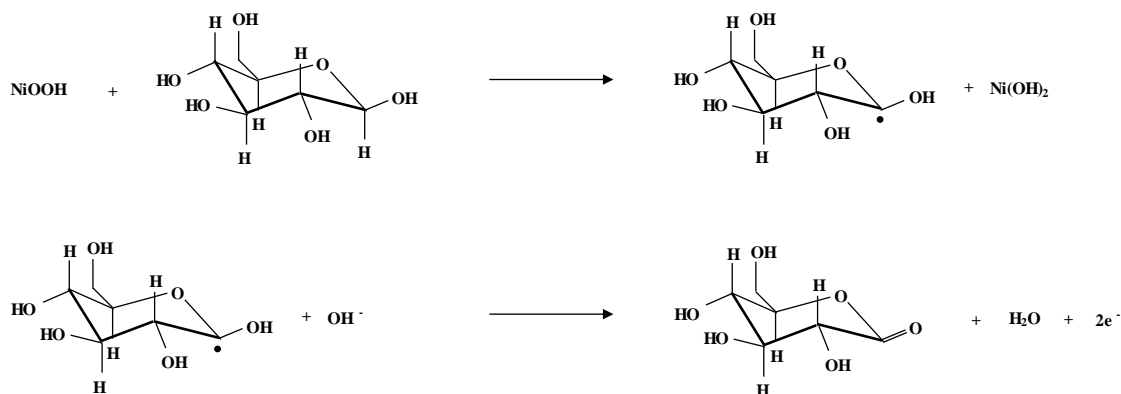
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

**4.3.2.2. Nieenzymatyczne czujniki glukozy oparte na metalach przejściowych**

W przeciwieństwie do metali szlachetnych, metale przejściowe są bardziej stabilne i nie wykazują zauważalnego efektu samozatrucia.<sup>101</sup> Dlatego właśnie, zwrócono uwagę na metaliczne elektrody Ni, Cu czy Co. Z powodzeniem wykorzystano elektrodę niklową w procesie anodowego utleniania alkoholi, amin oraz węglowodanów.<sup>102,103,104</sup> W 1971 roku M. Fleischmann, K. Korinek i D. Pletcher zaproponowali mechanizm utleniania wybranych związków organicznych na elektrodzie Ni.<sup>105</sup> Wykazali, że umieszczenie elektrody w roztworze alkalicznym prowadzi do jej pokrycia warstwą Ni(OH)<sub>2</sub>, który dalej utlenia się do katalitycznie aktywnego NiOOH zgodnie z równaniami (11) i (12):



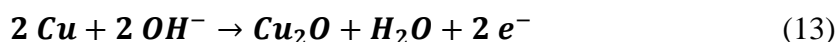
W procesie elektrokatalitycznego utleniania glukozy na elektrodzie niklowej udział bierze para redox Ni (II)/Ni (III). NiOOH katalizuje proces utleniania glukozy do glukonolaktonu redukując się do Ni(OH)<sub>2</sub> (rys. 23).



**Rys. 23.** Mechanizm utleniania glukozy na elektrodzie Ni.<sup>72</sup>

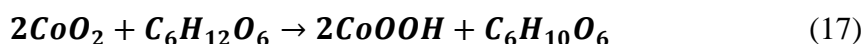
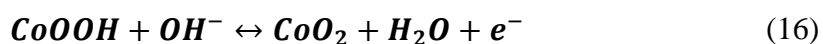
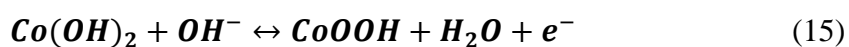
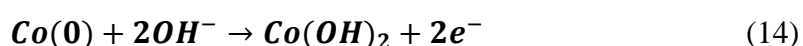
Jako katalizatory utleniania związków organicznych w środowisku alkalicznym, szeroko badane były również elektrody miedziane.<sup>106</sup> W przypadku elektrody Cu możliwe są trzy pary redox Cu (0)/Cu (I), Cu (I)/Cu (II) oraz Cu (II)/Cu (III).<sup>104</sup> Miedź początkowo utlenia się do tlenku miedzi (I) (Cu<sub>2</sub>O) zgodnie z równaniem (13).<sup>107,108</sup>

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



Następnie miedź na I stopniu utlenienia utlenia się do miedzi na II stopniu utlenienia tworząc CuO lub Cu(OH)<sub>2</sub>. B. Miller w swojej pracy scharakteryzował i opisał zachowanie elektrody Cu w środowisku alkalicznym. Wykorzystując dyskową elektrodę Cu potwierdził obecność pary redoks Cu (II)/Cu (III), która bezpośrednio uczestniczy w elektrokatalitycznym utlenianiu glukozy.<sup>109</sup> K. Kano i współpracownicy zauważyli, że elektrochemiczne utlenianie elektrody Cu może prowadzić do powstania na jej powierzchni warstwy Cu<sub>2</sub>O, CuO lub ich mieszaniny (Cu<sub>2</sub>O-CuO).<sup>110</sup> Powstający CuO utlenia się i miedź z II stopnia utlenienia przechodzi do miedzi na III stopniu utlenienia.<sup>111,112,113</sup>

Dzięki postępowi technologii w skali nano- w literaturze przedmiotu można znaleźć wiele różnych zsyntetyzowanych struktur metalicznego kobaltu, takich jak: nanopręty<sup>114</sup>, nanodrut<sup>115</sup>, struktury kuliste<sup>116</sup> i przypominające łańcuszek.<sup>117</sup> T. Wang i współpracownicy zmodyfikowali elektrodę ITO (z ang. *Indium Tin Oxide*) nanocząsteczkami kobaltu (Co NPs/ITO) wykazując, że w procesie elektrokatalitycznego utleniania glukozy uczestniczy para redox Co (III)/Co (IV).<sup>118</sup> Zgodnie z zaproponowanym przez grupę T. Wanga, mechanizmem procesu utleniania glukozy na elektrodzie Co w roztworze zasadowym (równania (14-17)) Co (0) jest początkowo utleniany do Co (II) i dalej do Co (III). Następnie Co na III stopniu utlenienia jest utleniany do Co na IV stopniu utlenienia, który następnie utleniając glukozę, redukuje się do Co (III).<sup>119</sup>



#### 4.3.2.3. Stopy metali i układy bimetaliczne

W poszukiwaniu coraz lepszych rozwiązań w technologii sensorów glukozy, wykazano że połączenia metali szlachetnych z innymi metalami szlachetnymi lub przejściowymi,

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

znacząco zwiększają selektywność czujnika dzięki synergistycznemu oddziaływniu połączonych ze sobą metali.<sup>120</sup>

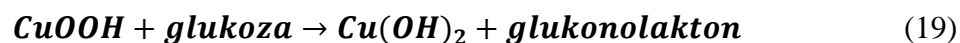
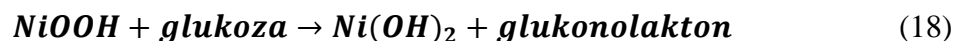
W literaturze przedmiotu przedstawiającej nieenzymatyczne czujniki glukozy można znaleźć wiele doniesień na temat elektrokatalitycznych właściwości połączeń Pt–Au<sup>121-123</sup>, Pt – Ru<sup>124</sup>, Pd – Au<sup>125</sup>, Au – Ag<sup>126</sup>, Au – Ru<sup>127</sup> czy materiałów o strukturze typu rdzeń – powłoka (z ang. *core-shell*), takich jak Au@Pt<sup>128</sup>, Au@Pd<sup>129</sup>, Au@Ag<sup>130</sup>, Pd@Pt<sup>131</sup>. Podczas elektROUTLENIANIA glukozy na elektrodzie Pt, zaobserwowano pokrywanie powierzchni elektrody produktami pośrednimi i spadek a nawet utratę jej aktywności elektrokatalitycznej. Wykazano, że wprowadzenie do układu elektrokatalizatora platynowego złota zapobiega powstaniu niepożądanych produktów reakcji i prowadzi do wzrostu aktywności elektrody.<sup>122,132-134</sup> Powierzchnie elektrod platynowych modyfikowano także metalami ciężkimi, takimi jak Ir<sup>135</sup>, Pd<sup>136</sup> oraz Bi<sup>137</sup>. Tak skonstruowane czujniki elektrochemiczne wykazują dobrą stabilność oraz wysoką czułość. Jednakże toksyczność metali ciężkich ogranicza w praktyce zastosowanie takich układów.

Ze względu na wysokie koszty elektrod wykorzystujących metale szlachetne i ich różne połączenia, wiele grup badawczych na świecie skupiło się nad zmniejszeniem kosztów wytwarzania sensorów glukozy przez zastąpienie jednego z metali szlachetnych metalem bloku d. Biorąc pod uwagę wysoką aktywność elektrod na bazie Ni oraz Cu, metale te zostały wykorzystane w układach bimetalicznych.<sup>138</sup> Y. Hu i współpracownicy osadzili nanaocząstki Pt na miedzi o strukturze porowatej (Pt–Cu).<sup>69</sup> Lim i in. wykazali, że aktywność elektrody Cu zmodyfikowanej Au jest wyższa w porównaniu z elektrodą Au lub elektrodą Cu.<sup>139</sup> Natomiast L. Y. Chen i współpracownicy wykazali wysoką czułość sensora z elektrodą o strukturze *core-shell*, dzięki synergistycznemu działaniu miedzianego rdzenia i złotej powłoki (Cu@Au).<sup>140</sup> Ponadto układy oparte na srebrze oraz miedzi zwróciły szczególną uwagę jako materiały wykazujące wysoką aktywność wynikającą z doskonałych właściwości elektrokatalitycznych srebra.<sup>70</sup>

Nanomateriały na bazie miedzi i niklu (Cu–Ni) zostały z powodzeniem wykorzystane w nieenzymatycznych czujnikach glukozy. Zgodnie z zaproponowanym mechanizmem<sup>141</sup> nikiel jest najpierw utleniany do Ni(OH)<sub>2</sub>, a następnie do NiOOH. Natomiast Cu początkowo utleniana jest do Cu(OH)<sub>2</sub> i dalej zostaje utleniona do CuOOH. Na granicy elektroda/elektrolit

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

powstają NiOOH i CuOOH, które działają jako skuteczne elektrokatalizatory w procesie utleniania glukozy (równania (18) i (19)).



Elektrody Ni–Cu osiągnęły wyższą aktywność elektrokatalityczną w porównaniu z elektrodą niklową i miedzianą.<sup>142</sup> M. Pak i współpracownicy wykazali znaczący wzrost aktywności elektrokatalitycznej struktury bimetalicznej Co–Cu w porównaniu z elektrodą Co i elektrodą Cu.<sup>143</sup> Struktury bimetaliczne, takie jak Cu–Co<sup>144</sup> oraz Ni–Co<sup>145</sup> wykazują wyższą selektywność, stabilność i czułość w porównaniu z odpowiednimi elektrodami monometalicznymi. W tabeli 3(A) (strony 54-57) zestawiono amperometryczne czujniki glukozy wykorzystujące metale szlachetne, metale bloku d, stopy metali oraz układy bimetaliczne.

#### **4.3.2.4. Elektrody modyfikowane tlenkami metali przejściowych**

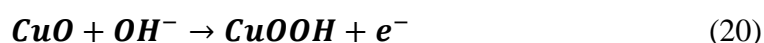
Elektrody modyfikowane tlenkami metali przejściowych wykazują doskonałą czułość oraz selektywność. Charakteryzuje je wysoka aktywność katalityczna i stabilność chemiczna. Obecnie badania koncentrują się głównie na konstruowaniu czujników glukozy z elektrodami modyfikowanymi tlenkami metali, takimi jak NiO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, ZnO, SiO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Zdolność wykrywania glukozy, przez modyfikowane tymi tlenkami elektrody, różni się i zależy między innymi od ich unikalnej struktury krystalicznej, morfologii oraz aktywności elektrokatalitycznej.<sup>63,74,84,146,147</sup> Dobry elektrokatalizator powinien charakteryzować się wysoką aktywnością elektrokatalityczną, rozwiniętą powierzchnią umożliwiającą skuteczny transfer elektronów z elektrokatalizatora na podłoże przewodzące, wysoką czułością, dobrą selektywnością oraz stabilnością.<sup>148</sup> Jako elektrokatalizatory w procesie nieenzymatycznego utleniania glukozy wytwarzano i badano tlenki metali o strukturze mikro- oraz nano-.<sup>149</sup>

W ciągu ostatnich lat badano i opisano nieenzymatyczne czujniki glukozy wykorzystujące różne tlenki i wodorotlenki metali. Szczególne zainteresowanie skierowane jest na związki miedzi (CuO, Cu<sub>2</sub>O, Cu(OH)<sub>2</sub>), które ze względu na swoją wysoką aktywność elektrochemiczną w kierunku utleniania glukozy, stanowią obiecujący materiał elektroaktywny dla nieenzymatycznych czujników glukozy.<sup>150-152</sup> Dodatkowo są tanie, nietoksyczne i mogą być



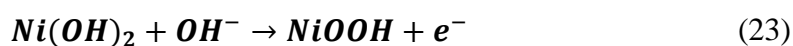
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

łatwo modyfikowane tworząc materiały kompozytowe oraz hybrydowe. Liczne prace badawcze dotyczyły wykorzystania tlenku miedzi (II) w procesie nieenzymatycznego utleniania glukozy.<sup>146,153</sup> Zgodnie z mechanizmem przedstawionym poniżej (równania (20-22))<sup>154</sup> CuO jest początkowo utleniane do CuOOH, który katalizuje reakcję utleniania glukozy do glukonolaktonu. Powstający glukonolakton ulega natychmiastowej hydrolizie do kwasu glukonowego.



Do tej pory w literaturze przedmiotu zostały opisane różne nano- i mikrostruktury tlenku miedzi (II), takie jak nanokulki, nanopręty, nanowłókna, nanopłatki, nanokwiatki.<sup>155-169</sup> jak również tlenku miedzi (I).<sup>170,171</sup> W zależności od zastosowanego materiału, sensory glukozy wykazują różną czułość, selektywność oraz stabilność. Zarówno tlenek miedzi (II) (CuO) jak i tlenek miedzi (I) (Cu<sub>2</sub>O) są obiecującymi materiałami w rozwoju technologii nieenzymatycznych czujników glukozy. Kolejny związek miedzi, który jest wykorzystany jako modyfikator elektrod do wykrywania glukozy to wodorotlenek miedzi (II) – Cu(OH)<sub>2</sub>. I. Shackery i współpracownicy zsyntetyzowali Cu(OH)<sub>2</sub> o strukturze podobnej do kwiatu.<sup>172</sup> Natomiast N. Shi i współpracownicy wykorzystali Cu(OH)<sub>2</sub> o strukturze nanoprętów, na które osadzili Co(OH)<sub>2</sub>.<sup>173</sup>

Materiałami wykorzystywanymi w nieenzymatycznych czujnikach glukozy są także związki niklu, takie jak NiO i Ni(OH)<sub>2</sub>.<sup>174-176</sup> Podobnie jak w przypadku CuO, w układach wykorzystujących tlenek lub wodorotlenek niklu (II) w elektrokatalitycznym utlenianiu glukozy pośredniczy para redox Ni (II)/Ni (III). Nieenzymatyczne utlenianie glukozy na elektrodzie modyfikowanej Ni(OH)<sub>2</sub>, (równania (23-25)) przebiega analogicznie jak w przypadku elektrod modyfikowanych CuO.



**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



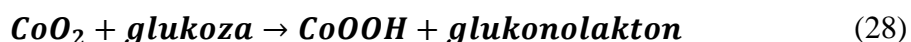
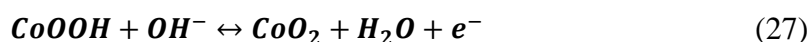
NiOOH powstający z Ni(OH)<sub>2</sub> w środowisku zasadowym, katalizuje reakcję utleniania glukozy do glukonolaktonu, który ulega natychmiastowej hydrolizie do kwasu glukonowego. W przypadku elektrod modyfikowanych NiO w początkowym etapie następuje utlenienie NiO do Ni(OH)<sub>2</sub>. Aktywność elektrokatalityczną przypisuje się parze redox Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH. W literaturze przedmiotu można znaleźć takie nano- i mikrostruktury wodorotlenku niklu jak nanopłytki, nanopłatki, nanopręty, nanorurki, nanokulki czy mikrokule.<sup>177-180</sup> Zwrócono także uwagę na dobre właściwości elektrokatalityczne tlenku niklu (II).<sup>181,182</sup> Różne mikro- i nanostruktury NiO zostały przygotowane i przebadane pod kątem zastosowania nieenzymatycznych czujników glukozy. Opracowano NiO o strukturze mikrowłókien<sup>183</sup>, mikrokwiątów<sup>184</sup>, nanoklatek<sup>185</sup> oraz nanopłatek.<sup>179</sup>

Oprócz związków miedzi i związków niklu, jako katalizatory do nieenzymatycznego utleniania glukozy wykorzystano tlenki i wodorotlenki kobaltu, takie jak CoO, Co(OH)<sub>2</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (CoO·Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), CoOOH, CoO<sub>2</sub>. W przypadku związków kobaltu możliwe są trzy pary redox: Co (0)/Co (II), Co (II)/Co (III), Co (III)/Co (IV). Spośród tlenków kobaltu największą aktywność elektrokatalityczną wykazały elektrody modyfikowane Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o strukturze spinelu, w której jeden atom kobaltu występuje na II a pozostałe dwa atomy na III stopniu utlenienia. Y. Ding i współpracownicy jako pierwsi wykorzystali Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> w nieenzymatycznych czujnikach glukozy oraz zaproponowali mechanizm bezpośredniego utleniania glukozy na modyfikowanej elektrodzie z węgla szklanego – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/GCE (GCE, z ang. *Glassy Carbon Electrode*).<sup>186</sup> W środowisku zasadowym Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> jest naturalnie utleniany do CoOOH zgodnie z równaniem (26).



Liczne badania wskazały, że w elektrochemicznym utlenianiu glukozy pośredniczy para redox Co (III)/Co (IV)<sup>187,188</sup>, odpowiadająca przejściu CoOOH/CoO<sub>2</sub>, zgodnie z równaniami (27) i (28).<sup>189</sup>

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



W literaturze przedmiotu można znaleźć zsyntetyzowane różne formy tlenku, takie jak nanowłókna<sup>190,191</sup>, nanokostki<sup>192</sup>, nanoarkusze<sup>193</sup>, nanopręty<sup>194,195</sup>, nopłatki<sup>196,197</sup>, nanorurki<sup>198,199</sup> czy mikrokule<sup>200</sup> CoO i Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Elektrody modyfikowane tlenkami i wodorotlenkami metali porównano w tabeli 3(B) (strony 57-60).

#### **4.3.2.5. Elektrody modyfikowane układami metal – tlenek metalu**

Korzyści wynikające z połączenia właściwości elektrochemicznych różnych materiałów, takich jak doskonałe przewodnictwo elektryczne metali oraz wysoka aktywność elektrokatalityczna tlenków metali, dały początek nowej klasie materiałów elektroaktywnych. Jako elektrokatalizatory nieenzymatycznego utleniania glukozy wykorzystano między innymi połączenia Cu–MnO<sub>2</sub><sup>201</sup>, Cu–Ag<sub>2</sub>O<sup>202</sup>, Cu–CuO<sup>203,204</sup>, Cu–ZnO<sup>205</sup>, Ni–CuO<sup>206</sup>, Ag–NiO<sup>207</sup>, Ag–CuO<sup>208,209</sup>. Elektrody modyfikowane Pt–CuO<sup>210</sup> i Pt–NiO<sup>211</sup> wykazują lepsze właściwości elektrokatalityczne w kierunku utleniania glukozy niż elektrody modyfikowane CuO lub NiO czy niemodyfikowana elektroda Pt. W konstrukcji nieenzymatycznych czujników glukozy wykorzystano także układy zawierające Au, takie jak Au–NiO<sup>212</sup>, Au–Ni(OH)<sub>2</sub><sup>213</sup>, Au–CuO<sup>214-216</sup>, Au–Cu<sub>2</sub>O<sup>217</sup> oraz Au–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>218</sup>. Elektrody modyfikowane materiałem typu metal–tlenek metalu porównano w tabeli 3(C) (strony 60-62).

#### **4.3.2.6. Elektrody modyfikowane układami tlenkowymi**

Dążąc do poprawy właściwości elektrochemicznych oraz stabilności elektrod modyfikowanych, zwrócono uwagę na materiały składające się z dwóch tlenków metali, na przykład CuO–Cu<sub>2</sub>O<sup>101</sup>, NiO–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>219</sup>, CuO–TiO<sub>2</sub><sup>220</sup>, NiO–CdO<sup>221</sup>, CuO–CeO<sub>2</sub><sup>222</sup>. Biorąc pod uwagę wysoką aktywność katalityczną tlenku niklu (II) oraz tlenku miedzi (II) to właśnie połączenia tych dwóch tlenków są najczęściej stosowane w nieenzymatycznych czujnikach glukozy.<sup>223-226</sup> Ciekawym materiałem z punktu widzenia nieenzymatycznych czujników glukozy są także tlenki metali o strukturze *core–shell*, takie jak Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@PbO<sub>2</sub><sup>227</sup>, CuO@NiO.<sup>228</sup> Elektrody modyfikowane materiałami składającymi się z dwóch tlenków metali porównano w tabeli 3(D) (strony 63-64).

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

### **4.3.2.7. Elektrody modyfikowane materiałami węglowymi**

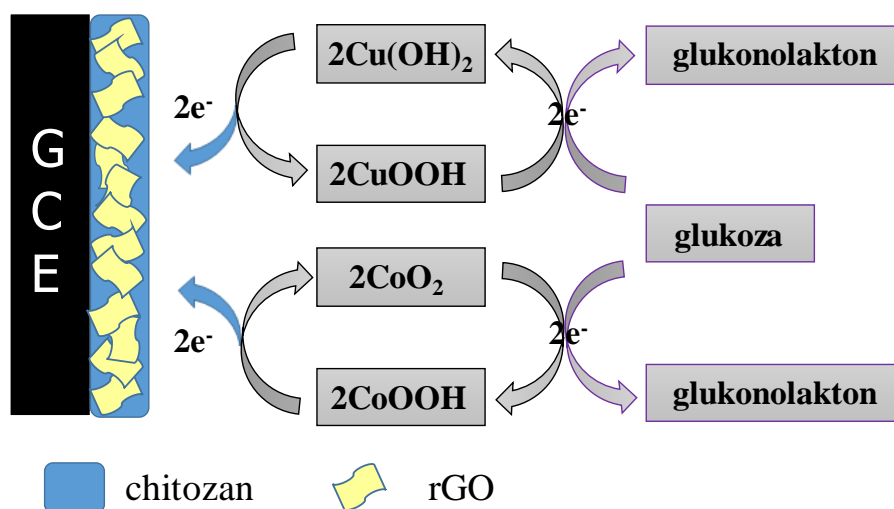
Dążąc do poprawy parametrów pracy nieenzymatycznych czujników glukozy skoncentrowano się na wykorzystaniu materiałów węglowych, takich jak nanorurki węglowe (CNTs, z ang. *Carbon Nanotubes*), grafen (GF, z ang. *Graphene*), tlenek grafenu (GO, z ang. *Graphene Oxide*) czy zredukowany tlenek grafenu (rGO, z ang. *Reduce Graphene Oxide*). Osadzanie na nanomateriałach węglowych nanocząstek metali, tlenków czy wodorotlenków metali pozwala wytworzyć nowe materiały o ciekawych właściwościach.<sup>229-234</sup>

Nanorurki węglowe są szeroko stosowane w badaniach elektrochemicznych ze względu na ich unikalne właściwości, takie jak wysokie przewodnictwo elektryczne, stabilność chemiczna, wytrzymałość mechaniczna oraz wysoki stosunek powierzchni do objętości.<sup>235</sup> Naukowcy podjęli szereg działań mających na celu opracowanie sensorów glukozy z wykorzystaniem CNTs z metalami, tlenkami i wodorotlenkami metali, takimi jak Ag<sup>236</sup>, Pt<sup>237</sup>, CuO<sup>238,239</sup>, Ni(OH)<sub>2</sub>.<sup>240</sup> H. F. Cui i współpracownicy wykazali, że Pt–Pb/MWCNT odznacza się wyższą aktywnością elektrokatalityczną w kierunku utleniania glukozy w porównaniu z elektrodami Pt–Pb, Pt/MWCNT czy Au/MWCNT.<sup>241</sup> Natomiast J. Ryu i współpracownicy zsyntetyzowali materiał składający się z PtAu/CNT (Pt<sub>70</sub>Au<sub>30</sub>/CNT, Pt<sub>50</sub>Au<sub>50</sub>/CNT, Pt<sub>30</sub>Au<sub>70</sub>/CNT).<sup>242</sup> Grupa badawcza D. Liu otrzymała elektrodę opartą na CNTs zmodyfikowaną Au–Cu.<sup>243</sup> Nanocząstki Pt naniesione na różne matryce węglowe (węgiel aktywny, wielościennie nanorurki węglowe, nanowłókna węglowe) jako skuteczne katalizatory w procesie utleniania glukozy opisał D. Ratgod wraz z współpracownikami.<sup>244</sup> Opracowano także elektrody wykorzystujące Ni–Cu/CNT<sup>245</sup>, MnO<sub>2</sub>/MWCNTs<sup>246</sup>, Pt@CuO/MWCNT<sup>247</sup>, Au@NiO@CuO/MWCNT<sup>248</sup> i AuPd@CuO/MWCNT.<sup>249</sup>

Po odkryciu w 2004 r. grafenu przez A. Gejma i K. Nowosiółowa, za co później w 2010 r. otrzymali Nagrodę Nobla w dziedzinie Fizyki, moda na grafen nie ustaje do dnia dzisiejszego. Ponadto ogromne zainteresowanie grafen zawdzięcza swoim doskonałym właściwościom elektrycznym, wytrzymałości mechanicznej oraz dużej powierzchni właściwej. Stosowany jako matryca dla mikro- i nanomateriałów zwiększa przewodnictwo elektryczne pomiędzy elektrodą a materiałem aktywnym. Oczekuje się, że nanokompozyty metal–grafen, tlenek metalu–grafen<sup>250</sup> oraz wodorotlenek metalu–grafen<sup>251</sup> będą stanowiły ważną klasę materiałów w dziedzinie elektrochemicznych czujników glukozy.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Również utleniona forma grafenu (tlenek grafenu – GO) oraz zredukowany tlenek grafenu (rGO) wzbudza zainteresowanie w różnych dziedzinach, w tym w kwestii sensorów glukozy. Nanokompozyty metal–GO<sup>252</sup> i tlenek metalu–GO<sup>253</sup> stanowią ważną klasę materiałów elektrokatalitycznych. J. Song i współpracownicy wykazali poprawę parametrów elektrody modyfikowanej CuO/GO w porównaniu z parametrami elektrody modyfikowanej CuO, osiągniętą poprzez zwiększenie powierzchni aktywnej oraz efekt synergistyczny występujący między nanocząstkami CuO i tlenku grafenu.<sup>254</sup> Coraz częściej stosowanym materiałem węglowym w czujnikach elektrochemicznych jest zredukowany tlenek grafenu. L. Wang i współpracownicy na zmodyfikowanej rGO elektrodzie z węgla szklanego osadzili Cu–Co NSs. W elektrokatalitycznym utlenianiu glukozy udział bierze zarówno para redoks Cu (II)/Cu (III) jak i Co (III)/Co (IV) zgodnie z mechanizmem przedstawionym na rys. 24.<sup>144</sup>



**Rys. 24** Mechanizm reakcji elektROUTLENIANIA glukozy na elektrodzie Cu–Co/rGO–CHIT/GCE.<sup>144</sup>

Zredukowany tlenek grafenu jest doskonałą matrycą dla metali, tlenków oraz wodorotlenków metali, na przykład Ni(OH)<sub>2</sub>–rGO<sup>255</sup>, Pt–CuO–rGO<sup>256</sup>, Ag–CuO/rGO<sup>257</sup>. Nieenzymatyczne czujniki glukozy wykorzystujące materiały węglowe porównano w tabeli 3(E) (strony 64-68).

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

**Tabela 3** Amperometryczne czujniki glukozy

A. metale, stopy metali, układy bimetaliczne										
Elektroda	Potencjal [V]	Elektrolit	Elektroda odniesienia	Czułość [ $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-2}$ ] [ $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{dm}^3$ ]*	LOD [ $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ]	Czas reakcji [s]	Zakres liniowości [ $\text{mmol dm}^{-3}$ ]	R/R <sup>2</sup>	Rok	Lit.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Pt NTAEs	0,4	0,05 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	0,1	1,0	-	2 - 14	R=0,999	2005	86
Pt Ns	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	12,1	1,2	2	1 - 20	-	2008	82
Pt NP	0,2	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	145,7	0,6	-	0,5 - 10	R=0,996	2010	81
Pt NF	0,03	0,2 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	1,87	48	-	1 - 16	R=0,9993	2012	85
Au	0,35	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	11,8	5,0	2	2 - 10	R=0,997	2007	74
3D GFE	-0,30	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	46,6	3,2	-	0,005 - 10	R=0,998	2008	76
Au NW	-0,40	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Hg/HgO	309	50	-	1 - 10	R=0,997	2009	78

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<b>Au</b>	0,25	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	1,13	10	-	1 - 42,5	R=0,999	2009	91
<b>Pd NTs</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	6,58	1,0	-	0,005 - 10	-	2015	97
<b>Co NPs</b>	0,59	1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1720	0,25	-	0,005 - 0,18	R <sup>2</sup> = 0,9984	2014	118
<b>Cu</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	699,4499	0,5	< 3	0,001 - 0,5	R= 0,9979	2011	150
<b>3D Ni</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	2900	0,07	< 5	0,0005 - 4	R= 0,9993	2013	174
<b>Cu NWs</b>	0,6	0,05 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	420,3	0,035	-	do 3	R <sup>2</sup> = 0,9965	2012	151
<b>PtAu</b>	0,35	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	4,7	2,0	10	1 - 10	R <sup>2</sup> = 0,99	2010	123
<b>Au – Pt</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	39,53	25	-	1 - 20	R <sup>2</sup> = 0,9771	2011	122
<b>Pt – Au NCs</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	2,1	28	5	do 22	-	2012	80
<b>Au<sub>rod</sub>@Pt</b>	0,2	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	31,17	-	5	do 7,5	R <sup>2</sup> = 0,995	2013	128

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<b>Pt/DGNs</b>	0,05	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	275,44	10	2	0,1 - 14	R <sup>2</sup> = 0,993	2016	134
<b>Pd – Au</b>	-0,1	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	75,3	50	-	0,1 - 30	R=0,9994	2015	125
<b>Pd@Pt NCs</b>	-0,05	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	170	41,1	-	0,3 - 6,8	R=0,9923	2016	131
<b>Au – Ru</b>	-0,65	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	38,3	269	-	0 - 15	R=0,9998	2010	127
<b>Au – Ru</b>	- 0,10	0,05 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	240	1,7	-	do 6	-	2011	83
<b>Pt – Ir</b>	0,1	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	93,7	-	-	0 - 10	-	2008	135
<b>Pt – Pb NAE</b>	- 0,20	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	11,25	8	10	do 11	R=0,996	2008	77
<b>Pt/Te – MTs</b>	0,2	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	522,61 62,45	100	-	0,1 - 1 1 - 29	R <sup>2</sup> = 0,986 R <sup>2</sup> = 0,996	2012	68
<b>Pt – Cu</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	9,62	385	-	1 - 11	R <sup>2</sup> = 0,9906	2015	69
<b>Ag – Cu</b>	0,55	0,5 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Hg/HgO	7745,7	0,08	< 2	0,005 - 3,5	R <sup>2</sup> =0,99749	2015	70



*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

Ni – Cu/TiO <sub>2</sub> NTs	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1590,9	5	5	0,01 - 3,2	R <sup>2</sup> =0,993	2013	142
Ni@Pt	-0,1	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	66,9	30	-	0,1 - 30,1	R <sup>2</sup> = 0,99	2016	258
Pd@Pt NCs	-0,05	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	170	41,1	-	0,3 - 6,8	R= 0,9923	2016	131
Co/Cu	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1741 626	0,4	-	0,005 - 1 2 - 9	R <sup>2</sup> =0,9816 R <sup>2</sup> =0,9977	2020	143
<b>B. tlenki metali, wodorotlenki metali</b>										
Elektroda	Potencjal [V]	Elektrolit	Elektroda odniesienia	Czułość [μA mmol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> cm <sup>-2</sup> ] [μA mmol <sup>-1</sup> dm <sup>3</sup> ]*	LOD [μmol dm <sup>-3</sup> ]	Czas reakcji [s]	Zakres liniowości [mmol dm <sup>-3</sup> ]	R/R <sup>2</sup>	Rok	Lit.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
CuO	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	404,53	1	-	do 2,55	R= 0,999	2008	165
CuO NFs	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	431,3	0,8	1	0,006 - 2,5	R= 0,998	2009	164
CuO porowaty	0,65	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Hg/HgO	2900	0,14	-	0,001 - 2,5	R= 0,9990	2010	161
CuO MFs	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	2321	0,0022	-	0,0002 - 0,6	R= 0,998	2012	160

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<b>CuO NWs</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	64,1*	0,045	< 2	0,0005 - 0,488	R= 0,9959	2012	156
<b>CuO</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	464 285,7	0,0159	5	1 - 10	R <sup>2</sup> = 0,999	2016	169
<b>CuO NFs</b>	0,48	0,15 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	873	0,04	< 1	0,0002 - 1,3	R=0,9995	2012	153
<b>CuO</b>	0,6	0,15 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	5342,8	1	0,7	do 3,2	R= 0,999	2013	159
<b>CuO NPs</b>	0,4	0,2 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1430	5	-	0,04 - 6	-	2013	154
<b>CuO</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> KOH	Ag/AgCl	2682	1,52	-	0,1 - 3	R= 0,999	2013	166
<b>CuS</b>	0,34	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	117,3	0,015	-	0,0001 - 12	R= 0,9997	2013	152
<b>CuO NWs</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	1886,3	0,05	-	0,002 - 3,56	R <sup>2</sup> = 0,9984	2014	98
<b>CuO NWs</b>	0,55	0,05 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	648,2	2	< 5	do 12,34	R <sup>2</sup> = 0,9999	2014	100
<b>CuO NWA</b>	0,35	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1420,3	5,1	-	do 2,55	-	2015	147

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<b>CuO NPIts/NF</b>	0,65	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1800	0,25	3	0,05 - 0,6	R= 0,9989	2015	158
<b>CuO NWS/CF</b>	0,35	1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	2217,4	0,3	-	0,001 - 18,8	R= 0,9986	2015	148
<b>Cu<sub>2</sub>O – CLGNs</b>	0,63	0,1 mol dm <sup>-3</sup> KOH	Ag/AgCl	1215,7	1,83	-	0,1 - 5	R= 0,9963	2015	217
<b>CuS MF</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1007	2	< 4	do 5,4	R= 0,999	2016	146
<b>CuO MFs</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	3,1	6,48	-	0,01 - 0,12	R <sup>2</sup> = 0,996	2018	162
<b>CuO</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	308,71	0,1	0,9	0,0005 - 4,03	R <sup>2</sup> = 0,9907	2017	168
<b>α-Ni(OH)<sub>2</sub> NP</b>	0,44	1,0 mol dm <sup>-3</sup> KOH	Ag/AgCl	446	3		0,01 - 0,1	0,9998	2011	178
<b>Ni(OH)<sub>2</sub> NP</b>	0,58	0,2 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	12,09	70	-	0,1 - 156	0,9938	2018	179
<b>NiO – MFs</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1785,41	0,033	5	0,001 - 0,27	R=0,998	2011	183
<b>NiO</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	8500	1,2	-	0,01 - 0,8	-	2012	176

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

<b>NiO – HMS</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	2390	0,53	3	0,00167 - 6,87	R=0,995	2014	<a href="#">181</a>
<b>NiO Ns</b>	0,52	0,2 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	24	8,1	-	0,01 - 83	R=0,9933	2018	<a href="#">179</a>
<b>Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NFs</b>	0,59	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	36,25	0,97	< 7	0 - 2,04	-	2010	<a href="#">191</a>
<b>CoO NRs</b>	0,5	1,0 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	571,8	0,058	20-40	0,2 - 3,5	R <sup>2</sup> =0,9972	2011	<a href="#">190</a>
<b>CON</b>	0,58	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	2515,35	0,15	-	0,0007 - 0,06	R <sup>2</sup> =0,999	2012	<a href="#">187</a>
<b>CTAB – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Hg/HgO	1440	0,08	2	0,005 - 12	-	2013	<a href="#">200</a>
<b>C. metal – tlenek metalu</b>										
<b>Elektroda</b>	<b>Potencjal [V]</b>	<b>Elektrolit</b>	<b>Elektroda odniesienia</b>	<b>Czułość [μA mmol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup>cm<sup>-2</sup>] [μA mmol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup>]*</b>	<b>LOD [μmol dm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Czas reakcji [s]</b>	<b>Zakres liniowości [mmol dm<sup>-3</sup>]</b>	<b>R/R<sup>2</sup></b>	<b>Rok</b>	<b>Lit.</b>
<b>1.</b>	<b>2.</b>	<b>3.</b>	<b>4.</b>	<b>5.</b>	<b>6.</b>	<b>7.</b>	<b>8.</b>	<b>9.</b>	<b>10.</b>	<b>11.</b>
<b>Cu<sub>x</sub>O/Cu</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1620	0,49	-	do 4	R= 0,998	2010	<a href="#">99</a>
<b>CuO/Cu<sub>2</sub>O</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1541	0,57	3	do 4	-	2017	<a href="#">149</a>

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<b>CuO/Cu</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	582	< 1	2	do 13	R <sup>2</sup> = 0,996	2011	216
<b>CuO/Cu</b>	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	3490,7	0,50	-	0 - 0,8	R <sup>2</sup> = 0,998	2011	204
<b>CuO NF/Cu</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	789,3	0,007	-	0,000095 - 3,13	R= 0,9961	2013	157
<b>NiO – Ag NFs</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	170,2	0,72	5	do 2,63	R= 0,993	2010	207
<b>NiO – Au NBs</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	48,35	1,32	-	do 4	-	2011	212
<b>NiO – Pt</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	180,8	0,313	4,1	do 3,67	R <sup>2</sup> = 0,9997	2011	211
<b>Ni – MnO<sub>2</sub></b>	0,45	0,02 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	1040	0,1	3	0,00025 - 3,5	R= 0,9990	2015	75
<b>Ni – Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1685,1	0,16	2	0,0003 - 1	R <sup>2</sup> = 0,9979	2016	259
<b>Ni – CuO NWs</b>	0,67	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	5610,6	0,07	3	0,2 - 3,0	R= 0,998	2017	206
<b>Cu/Cu<sub>2</sub>O/CSs</b>	0,65	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	63,8 22,6	5	5	0,01 - 0,69 1,19 - 3,69	R= 0,990 R= 0,991	2016	170

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<b>Cu – Ag<sub>2</sub>O NWs</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	298,2*	0,01	< 5	0,2 - 3,2	-	2009	202
<b>Pt – CuO</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	3812	7,5	-	do 0,6	-	2016	210
<b>Cu<sub>x</sub>O/Ppy/Au</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	232,22	6,2	-	do 8	R= 0,994	2013	59
<b>CuO – Au NRs</b>	0,43	0,4 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	1619,7	2,57	< 2	0,01 - 9,35	R <sup>2</sup> = 0,997	2017	214
<b>Ag – CuO</b>	0,6	0,2 mol dm <sup>-3</sup> KOH	SCE	150,17	5	-	0,005 - 30	R <sup>2</sup> = 0,996	2020	208
<b>Ag NPs – CuO</b>	0,5	0,05 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	1347	0,0517	-	0,0005 - 5	R=0,9993	2014	209
<b>CuO – NPG</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	374	2,8	10	do 12	R=0,99918	2014	215
<b>Au – Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	0,26	0,5 mol dm <sup>-3</sup> KOH	Ag/AgCl	12500	0,005	< 1	0,001 - 10	-	2013	218
<b>Ni(OH)<sub>2</sub> – NPGF</b>	0,1	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SMSE	3529	0,73	-	0,002 - 7	R <sup>2</sup> =0,9955	2014	213

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

D. tlenek metalu – tlenek metalu										
Elektroda	Potencjal [V]	Elektrolit	Elektroda odniesienia	Czułość [ $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-2}$ ] [ $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{dm}^3$ ]*	LOD [ $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ]	Czas reakcji [s]	Zakres liniowości [ $\text{mmol dm}^{-3}$ ]	R/R <sup>2</sup>	Rok	Lit.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
NiO – CuO	0,42	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	1600	0,1	4	0,0001 - 1,2	R= 0,994	2012	<a href="#">224</a>
NiO – CdO	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	212,71	0,35	3	do 6,37	R= 0,995	2012	<a href="#">221</a>
CuO – NiO MFs	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	3165,53	0,001	3	0,003 - 0,51	R= 0,9989	2011	<a href="#">223</a>
CuO/NiO/PANI	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	-	2	5	0,02 - 2,5	R <sup>2</sup> = 0,9978	2016	<a href="#">225</a>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /NiO NFs	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	2477	0,17	6	0,001 - 9,055	R= 0,998	2015	<a href="#">219</a>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @PbO <sub>2</sub>	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	460,3	0,31	2	0,005 - 1,2	R= 0,995	2014	<a href="#">227</a>
CuO/TiO <sub>2</sub>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	79,79	1	< 4	0 - 2	R= 0,997	2011	<a href="#">220</a>
CuO/CeO <sub>2</sub>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	2,77	10	5 - 8	do 1,2	R <sup>2</sup> = 0,99	2016	<a href="#">222</a>

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

<b>CuO/Cu<sub>2</sub>O NFs</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	830	0,7	-	0,5 - 10	R= 0,9991	2014	<a href="#">101</a>
<b>Co(OH)<sub>2</sub>/Cu(OH)<sub>2</sub></b>	0,54	0,01 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	2366	170	-	0,25 - 2	R <sup>2</sup> = 0,9979	2020	<a href="#">173</a>
<b>E. materiały węglowe</b>										
<b>Elektroda</b>	<b>Potencjal [V]</b>	<b>Elektrolit</b>	<b>Elektroda odniesienia</b>	<b>Czułość [μA mmol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup>cm<sup>-2</sup>] [μA mmol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup>]*</b>	<b>LOD [μmol dm<sup>-3</sup>]</b>	<b>Czas reakcji [s]</b>	<b>Zakres liniowości [mmol dm<sup>-3</sup>]</b>	<b>R/R<sup>2</sup></b>	<b>Rok</b>	<b>Lit.</b>
<b>1.</b>	<b>2.</b>	<b>3.</b>	<b>4.</b>	<b>5.</b>	<b>6.</b>	<b>7.</b>	<b>8.</b>	<b>9.</b>	<b>10.</b>	<b>11.</b>
<b>CNT – Ni</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1384,1	2	3	0,005 - 2	R= 0,9849	2015	<a href="#">234</a>
<b>PI/CNT – Ni(OH)<sub>2</sub></b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	2071,5	0,36	5	0,001 - 0,8	R= 0,999	2013	<a href="#">240</a>
<b>β-Ni(OH)<sub>2</sub> NSs/CNT</b>	0,5	0,15 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	17,59*	10	-	0,02 - 1	R=0,998	2012	<a href="#">177</a>
<b>β-Ni(OH)<sub>2</sub> NWs/CNT</b>	0,5	0,15 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	60,51*	5	-	0,02 - 0,5	R=0,994	2012	<a href="#">177</a>
<b>PtAu/CNT</b>	0,3	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	10,71	10	10	0 - 24,44	R=0,9933	2010	<a href="#">242</a>
<b>AuCu/CNTs</b>	0,34	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	22*	4	-	0,08 - 9,26	-	2010	<a href="#">243</a>



*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<b>Ni – Cu/CNTs</b>	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	1836,5	2	1	0,02 - 4,5	R <sup>2</sup> = 0,999	2018	<a href="#">245</a>
<b>Pt – MWCNT</b>	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	1,1	-	11	2 - 20	R <sup>2</sup> = 0,995	2010	<a href="#">244</a>
<b>Ni NPs/SMWNTs</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	1438	0,5	3	0,001 - 1	R= 0,995	2011	<a href="#">232</a>
<b>Cu – MWNTs</b>	0,63	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	922	2	1	0,5 - 7,5	R <sup>2</sup> = 0,9987	2013	<a href="#">231</a>
<b>Cu/MWNTs</b>	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1096	1	< 1	do 7,5	R <sup>2</sup> = 0,996	2010	<a href="#">230</a>
<b>PtRu/MWNTs</b>	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	28,26	25	10	1 - 15	R= 0,9971	2008	<a href="#">79</a>
<b>Cu<sub>2</sub>O/MWNTs</b>	-0,2	0,05 mol dm <sup>-3</sup> PBS	SCE	6,53*	0,05	10	0,00005 - 005	R= 0,9958	2009	<a href="#">171</a>
<b>CuO/MWCNTs</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	2596	0,2	1	0,0004 - 1,2	R=0,9983	2010	<a href="#">235</a>
<b>CuO – MWCNTs</b>	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	2190	0,8	< 2	do 3,0	R <sup>2</sup> = 0,991	2010	<a href="#">238</a>
<b>MnO<sub>2</sub>/MWNTs</b>	0,3	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	33,19*	-	10	0,001 - 28	R= 0,995	2008	<a href="#">246</a>

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<b>Cu/MnO<sub>2</sub>/MWCNT</b>	0,6	0,02 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	494 1302	0,17	3	0,00064 - 2 0,01 - 1	R= 0,9990 R= 0,9990	2016	201
<b>CuO@Pt – MWCNT</b>	0,33	0,5 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	-	0,14	-	0,02 - 23	R <sup>2</sup> = 0,997	2017	247
<b>CuO@AuPd – MWCNT</b>	0,34	0,3 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	744,98	0,1	5	0,03 - 9,31	R <sup>2</sup> = 0,997	2017	249
<b>CuO@NiO@Au – MWCNT</b>	0,39	0,2 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1636,94	0,15	-	0,01 - 5,6	R <sup>2</sup> = 0,998	2019	248
<b>Cu – GF</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	-	0,5	< 2	do 4,5	R= 0,9958	2012	58
<b>CuO NR/GF</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	371,43	4	10	0,004 - 8	-	2010	163
<b>CuO/GF</b>	0,59	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	1360	0,7	< 5	0,002 - 4	R <sup>2</sup> = 0,997	2012	239
<b>CuO/GF</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1065	1	-	0,001 - 8	R= 0,9825	2012	250
<b>CuO/GF</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	2939,24	0,09	-	0,0005 - 2	R <sup>2</sup> = 0,9987	2014	84
<b>Ni(OH)<sub>2</sub> – GF</b>	0,45	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	494 328	0,6	2	0,001 - 0,01 0,01 - 1	R= 0,999 R= 0,999	2012	251

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<b>Pt – AC</b>	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	1,07	-	11	2 - 20	R <sup>2</sup> = 0,995	2010	<a href="#">244</a>
<b>Pt – CNFs</b>	0,55	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	0,52	-	11	2 - 20	R <sup>2</sup> = 0,995	2010	<a href="#">244</a>
<b>Ni CF</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	420,4	1	5	0,002 - 2,5	R= 0,9997	2009	<a href="#">175</a>
<b>Co3O4/3D GF</b>	0,58	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	3390	0,025	3,7	do 0,08	-	2012	<a href="#">186</a>
<b>NGA – CuO</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	223,1	2,7	-	0,01 - 6,75	R <sup>2</sup> = 0,9995	2017	<a href="#">167</a>
<b>CuO/GO</b>	0,7	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	262,52	0,69	-	0,00279 - 2,03	R <sup>2</sup> = 0,9914	2013	<a href="#">254</a>
<b>AuNP/GO NR</b>	0,2	0,1 mol dm <sup>-3</sup> PBS	Ag/AgCl	59,1 31,4	5	< 5	0,005 - 4,92 4,92 - 10	R= 0,9989 R= 0,9936	2014	<a href="#">229</a>
<b>Pd NPs – GO</b>	0,4	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	-	-	2	0,2 - 10	R= 0,9897	2012	<a href="#">233</a>
<b>NiO NF/rGO</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	1100	0,77	< 5	0,002 - 0,6	R= 0,9978	2012	<a href="#">253</a>
<b>Ni(OH)<sub>2</sub>/rGO</b>	0,54	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	11,43	0,6	7	0,002 - 3,1	R= 0,9987	2011	<a href="#">255</a>

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
<b>Ni – Co/rGO</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	1773,61	3,79	2	0,01 - 2,65	R=0,9967	2013	145
<b>Ag – CuO/rGO</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	214,37	0,76	-	0,01 - 28	-	2018	257
<b>NiO/rGO – CuO</b>	0,5	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	5980	2,63	5	0,005 - 0,92	R= 0,9954	2017	226
<b>Cu – Co NSs/rGO</b>	0,45	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	SCE	1921	10	-	0,015 - 6,95	R=0,9947	2014	144
<b>Pt – CuO/rGO</b>	0,6	0,1 mol dm <sup>-3</sup> NaOH	Ag/AgCl	3577	0,01	< 3	0,0005 - 12	R= 0,9984	2014	256

### **III. HIPOTEZA BADAWCZA**

Synteza materiałów hybrydowych zawierających chitozan umożliwia otrzymanie materiałów o całkowicie nowych właściwościach fizykochemicznych. Hybrydowe materiały organiczno–nieorganiczne mogą zostać użyte jako aktywne elektrokatalizatory w procesie nieenzymatycznego utleniania glukozy.

### **IV. CEL I ZAKRES BADAŃ**

Celem niniejszej pracy było otrzymanie materiałów hybrydowych zawierających biopolimer (chitozan), przeprowadzenie modyfikacji elektrody z węgla szklanego w celu wytworzenia tzw. „elektrod modyfikowanych” oraz wykazanie przydatności tak otrzymanych elektrod modyfikowanych jako nieenzymatycznych czujników glukozy (sensorów glukozy).

Zakres badań obejmował otrzymanie materiałów hybrydowych przy użyciu jednoetapowej syntezy hydrotermalnej. W celu określenia optymalnych warunków procesu oceniono wpływ zmiany temperatury i czasu syntezy na właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne otrzymanych materiałów.

Wykorzystując technikę woltamperometrii cyklicznej zbadano wpływ obecności chitozanu w mieszaninie reakcyjnej na aktywność elektrokatalityczną otrzymanych materiałów.

Ważnym etapem pracy była ocena przydatności opracowanych czujników pod kątem zastosowania ich jako nieenzymatyczne sensory glukozy. W tym celu wyznaczono czułość, zakres liniowości, granicę oznaczalności a także stabilność i selektywność czujnika.

Ostatnia część pracy dotyczyła uzyskania bliższych informacji na temat kinetyki katalitycznego utleniania glukozy na elektrodach modyfikowanych uprzednio otrzymanymi materiałami. W pierwszej kolejności wyznaczono współczynnik dyfuzji ( $D$ ), a następnie stałą katalityczną ( $k_{kat}$ ) reakcji utleniania glukozy.

## V. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 5. Metodyka badań

#### 5.1. Odczynniki

**Tabela 4.** *Odczynniki do syntezy hydrotermalnej*

Nazwa	Wzór ogólny	Czystość	Producent
Chitozan	$C_{12}H_{24}N_2O_9$	$\geq 75$	Sigma – Aldrich
Kwas octowy	$CH_3COOH$	$\geq 99$	Sigma – Aldrich
Octan miedzi (II)	$(CH_3COO)_2Cu \cdot H_2O$	$\geq 98$	Sigma – Aldrich
Octan niklu (II)	$(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$	$\geq 98$	Sigma – Aldrich
Wodorotlenek sodu	NaOH	$\geq 98$	POCH

**Tabela 5.** *Odczynniki do pomiarów elektrochemicznych*

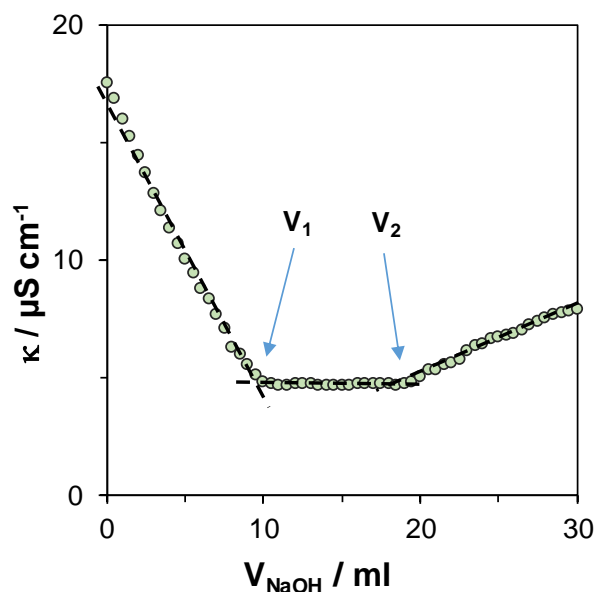
Nazwa	Wzór ogólny	Czystość	Producent
Glukoza	$C_6H_{12}O_6$	$\geq 99,5$	Sigma – Aldrich
Kwas askorbinowy	$C_6H_8O_6$	$\geq 99$	Sigma – Aldrich
Kwas moczowy	$C_5H_4N_4O_3$	$\geq 99$	Sigma – Aldrich
Dopamina	$C_8H_{11}NO_2$	$\geq 99$	Sigma – Aldrich
Albumina		$\geq 98$	Sigma – Aldrich
Chlorek sodu	NaCl	$\geq 99$	POCH
Etanol	$C_2H_5OH$	$\geq 95$	Sigma – Aldrich

## 5.2. Określenie stopnia deacetylacji chitozanu techniką miareczkowania konduktometrycznego

Technikę miareczkowania konduktometrycznego wykorzystano do wyznaczenia stopnia deacetylacji (DD, z ang. *Deacetylation Degree*) chitozanu. Pomiar przewodności elektrolitycznej ( $\kappa$ ) roztworu chitozanu w kwasie solnym wykonano w czasie przebiegu reakcji (29) z wykorzystaniem konduktometru Elmetron, model CPC-411 ( $0 \div 100 \text{ mScm}^{-1}$ ).



Wysuszoną próbkę chitozanu (0,2 g) rozpuszczono w  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworze HCl. Następnie, po przefiltrowaniu, roztwór chitozanu w kwasie solnym zmiareczkowano używając  $0,1012 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu NaOH. Na podstawie pomiaru przewodności elektrolitycznej roztworu CS w HCl, w trakcie miareczkowania NaOH, wyznaczono zależność  $\kappa=f(V_{\text{NaOH}})$  (rys. 25).



**Rys. 25.** Krzywa miareczkowania konduktometrycznego dla roztworu chitozanu.

Na podstawie zależności  $\kappa=f(V_{\text{NaOH}})$  wykorzystując równanie (30)<sup>260</sup> obliczono wartość stopnia deacetylacji chitozanu.

$$\%DD = \frac{C_{\text{NaOH}}(V_2 - V_1)161}{m} \quad (30)$$

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 6.

**Tabela 6.** Stopień deacetylacji chitozanu określony techniką miareczkowania konduktometrycznego

Próbka	C <sub>NaOH</sub>	V <sub>1</sub> / ml	V <sub>2</sub> / ml	DD / %
CS 1		9,5	20,0	84,5
CS 2		10,0	20,5	84,5
CS 3		10,2	20,6	83,7
CS 4		10,1	19,9	78,9
CS 5	0,1 M	11,0	20,7	78,1
CS 6		10,0	20,4	83,7
CS 7		9,5	20,4	87,7
CS 8		10,5	21,0	84,5
CS 9		11,5	21,7	82,1

**83,1%**  
(± 3%)

Wartość DD pozwala określić ilość grup –NH<sub>2</sub>, które mogą uczestniczyć w tworzeniu wiązań z jonami metali. W badaniach wykorzystano chitozan o stopniu deacetylacji wynoszącym 83,1 % (± 3%).

### 5.3. Synteza hydrotermalna materiałów hybrydowych

Syntezę materiałów hybrydowych prowadzono zgodnie z koncepcją *Extreme Biomimetic*<sup>261,262</sup>, która umożliwia otrzymanie materiałów o całkowicie nowych właściwościach fizykochemicznych. Ogólnie proces syntezy hydrotermalnej odnosi się do reakcji prowadzonych w roztworach wodnych w warunkach wysokiego ciśnienia (~ 100 kPa) i temperatury powyżej 25 °C. Stosowane reagenty, nazywane prekursorami, występują w formie roztworu, żelu, zawiesiny lub koloidu. Zarówno temperatura, ciśnienie, czas syntezy oraz rodzaj i stężenie użytych prekursorów, a także pH roztworu, mają wpływ na właściwości syntetyzowanego materiału.

W niniejszej pracy, jako prekursor organiczny wykorzystano chitozan (CS), który ulega reakcjom kompleksowania z jonami metali bloku d (Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>), tworząc hybrydowe materiały organiczno–nieorganiczne. W tabeli 7 zestawiono prekursorzy użyte do przygotowania



**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

mieszaniny reakcyjnej oraz warunki syntezy (temperatura oraz czas procesu) wykorzystane do otrzymania poszczególnych materiałów.

**Tabela 7.** Zestawienie odczynników oraz parametrów syntezy wykorzystanych do otrzymania materiałów metodą hydrotermalną

Otrzymany materiał	Stosowane prekursory	Warunki syntezy hydrotermalnej	Kalcynacja
CuO–CS	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	T= 80–140 °C	T= 250–650 °C
	1% CS/CH <sub>3</sub> COOH(1%)	t= 9, 18, 27 h	t= 5 h
CuO	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	T= 100 °C	T= 250–650 °C
		t= 18 h	t= 5 h
Ni(OH) <sub>2</sub> –CS	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot \text{H}_2\text{O}$	T= 80–140 °C	–
	1% CS/CH <sub>3</sub> COOH(1%)	t= 9, 18, 27 h	
Ni(OH) <sub>2</sub>	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot \text{H}_2\text{O}$	T= 100 °C	–
		t= 18 h	
CuO–Ni(OH) <sub>2</sub> –CS	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot \text{H}_2\text{O}$		
	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ni <sup>2+</sup> : Cu <sup>2+</sup> = 1:1)	T= 100 °C	–
	1% CS/CH <sub>3</sub> COOH(1%)	t= 18 h	
CuO–Ni(OH) <sub>2</sub>	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot \text{H}_2\text{O}$		
	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	T= 100 °C	–
	(Ni <sup>2+</sup> : Cu <sup>2+</sup> = 3:1, 1:1, 1:3)	t= 18 h	

Pierwszym etapem syntezy było przygotowanie mieszaniny reakcyjnej składającej się z 1% roztworu chitozanu w 1% kwasie octowym oraz roztworu soli odpowiedniego metalu. W celu uzyskania 1% roztworu chitozanu w kwasie octowym, naważkę wysuszonego uprzednio chitozanu wprowadzono do 1% roztworu kwasu octowego, następnie mieszaninę umieszczono w komorze w temperaturze 37 °C na około 7 dni. Po tym czasie otrzymano jasnożółty roztwór, który został przefiltrowany w celu usunięcia ewentualnych zanieczyszczeń obecnych w chitozanie. Następnie, do przefiltrowanego roztworu chitozanu, podczas ciągłego mieszania, dodany został wodny roztwór soli Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>. W kolejnym etapie, do roztworu odpowiedniej

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

soli i roztworu chitozanu wkraplano, ciągle mieszając, 5 mol dm<sup>-3</sup> roztwór NaOH do uzyskania pH ~ 10 mieszaniny. Otrzymaną mieszaninę w postaci żelu, przeniesiono do teflonowego reaktora hydrotermalnego (100 ml). Syntezę prowadzono w różnych temperaturach i różnym czasie. W celu usunięcia nieprzereagowanych składników końcowe produkty przemyto kilkukrotnie wodą redestylowaną a następnie suszono w 80 °C przez 15 h. Ostatnim etapem był proces rozdrabniania uzyskanych materiałów w młynku kulowym. Taka sama procedura wykorzystana została do syntezy materiałów bez chitozanu.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono kalcynację wytworzonego CuO–CS oraz CuO. Obróbkę termiczną prowadzono w piecu w temperaturach 250–650 °C przez 5 h (rys. 26).



*Rys. 26. Etapy procesu syntezy materiałów metodą hydrotermalną.*

### **5.4. Przygotowanie elektrod z węgla szklanego**

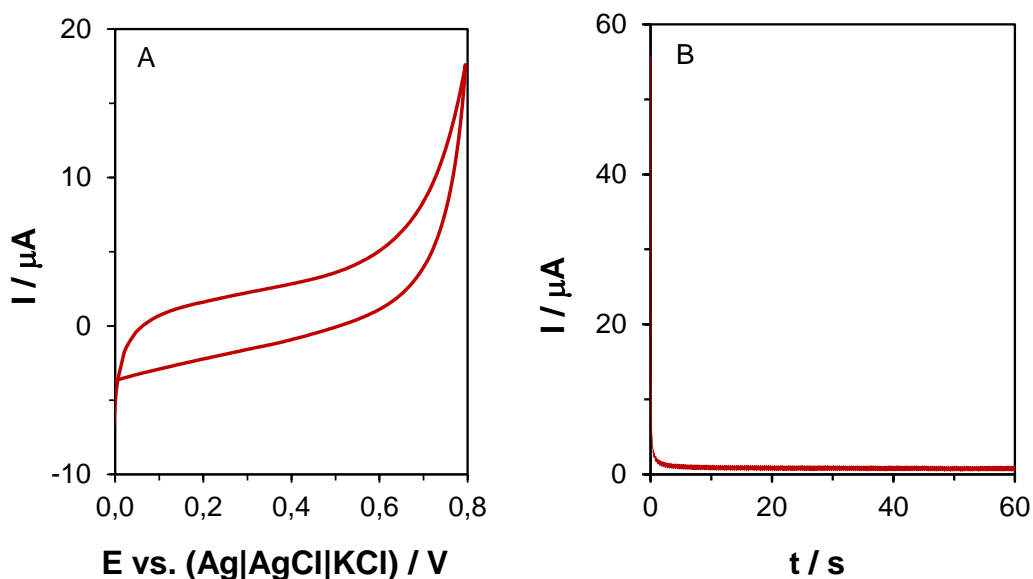
#### **5.4.1. Przygotowanie powierzchni elektrody**

W badaniach wykorzystano elektrodę z węgla szklanego (GCE, Metrohm, Herisau, Szwajcaria) o powierzchni 0,07 cm<sup>2</sup>. Bezpośrednio przed modyfikacją GCE była czyszczona mechanicznie (polerowana) na mikrowłókninie polerskiej z dodatkiem tlenku glinu (0,05 μm, Sigma – Aldrich). Następnie elektrodę płukano kilkukrotnie wodą redestylowaną oraz

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

sonifikowano przez 10 min w wodzie redestylowanej w celu usunięcia pozostałości  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Czystość elektrody GC, każdorazowo przed modyfikacją, sprawdzano metodą woltamperometrii cyklicznej (CV) w zakresie potencjału 0,0 – 0,8 V i szybkości przesuwu potencjału  $100 \text{ mVs}^{-1}$  oraz metodą chronoamperometrii (AD) przy potencjale 0,6 V.

Na zarejestrowanych woltamperogramach (rys. 27A) zaobserwowano jedynie pik prądowy przy potencjale 0,8 V odpowiadający wydzielaniu tlenu. Brak dodatkowych sygnałów prądowych świadczył o dobrej czystości elektrochemicznej elektrody. W przypadku otrzymanych amperogramów (rys. 27B) obserwowano niskie, ustabilizowane wartości prądu w szerokim przedziale czasowym (60 s), świadczące o braku zanieczyszczeń elektrochemicznych na powierzchni elektrody GC.



**Rys. 27.** Woltamperogram cykliczny elektrody GC zarejestrowany w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  przy szybkości przesuwu potencjału  $100 \text{ mVs}^{-1}$  (A). Amperogram zarejestrowany dla GCE w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  przy potencjale 0,6 V (B).

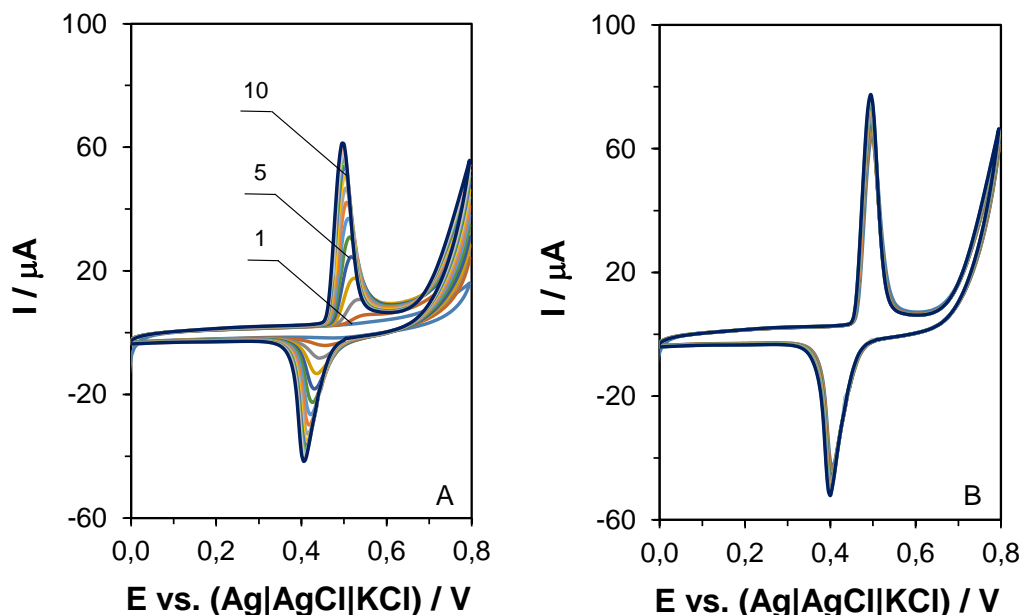
### 5.4.2. Modyfikacja elektrody

Przy modyfikacji elektrod wykorzystano metodę powlekania (z ang. *drop – coating procedure*). Na oczyszczonej elektrodzie GC naniesiono 5  $\mu\text{l}$  uprzednio przygotowanej w etanolu zawiesiny materiału elektroaktywnego (10 mg/0,5 ml), a następnie GCE pozostawiono w temperaturze  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  na 30 min, do całkowitego odparowania rozpuszczalnika. W celu unieruchomienia materiału elektroaktywnego, na powierzchnię zmodyfikowanej GCE

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

nałożono 5  $\mu\text{l}$  1% roztworu CS w  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1%) i pozostawiono na 24 h w temperaturze pokojowej (25  $^\circ\text{C}$ ). Po tym czasie elektroda była gotowa do użycia.

**5.4.3. Elektrochemiczna aktywacja modyfikowanej elektrody GC**



**Rys. 28.** Voltamperogramy cykliczne dla elektrody GC zawierającej modyfikator z parą redox Ni (II)/Ni (III) zarejestrowane w 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  NaOH przy szybkości przesuwu potencjału 100  $\text{mVs}^{-1}$  (A). Pierwsze 15 cykli (A). Kolejne 15 cykli (B).

Po procesie modyfikacji każda elektroda była aktywowana. Proces elektroaktywacji prowadzono w 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  roztworze NaOH w trójelektrodowym naczynku pomiarowym. Jako elektrodę odniesienia zastosowano elektrodę Ag/AgCl/KCl. Elektrodę pomocniczą stanowił drucik Pt. Potencjał elektrody badanej (GCE) był cyklicznie zmieniany w zakresie od 0 do 0,8 V (vs. Ag/AgCl/KCl) z szybkością przesuwu potencjału 100  $\text{mVs}^{-1}$ , aż do uzyskania powtarzalnego voltamperogramu (zwykle od 20 do 30 cykli) (rys. 28). Układ pomiarowy stosowany w badaniach został szczegółowo opisany przy omówieniu metod elektrochemicznych (rozdział 5.5).

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

## **5.5. Stosowane techniki pomiarowe**

### **5.5.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa**

Morfologię powierzchni oraz strukturę wszystkich zsyntetyzowanych materiałów zbadano stosując skaningową mikroskopię elektronową (SEM, z ang. *Scanning Electron Microscopy*) przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego EVO40 (Zeiss, Niemcy). Przed badaniem, próbki powlekano Au przez 45 s przy użyciu urządzenia do powlekania Balzers PV205P (Szwajcaria).

### **5.5.2. Dyfrakcja rentgenowska**

Strukturę krystaliczną zsyntetyzowanych materiałów scharakteryzowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, z ang. *X – ray Diffraction*) za pomocą dyfraktometru Bruker D8 Advance, wyposażonego w lampę rentgenowską (CuK $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) w zakresie  $2\theta = 5 - 80^\circ$  przy wielkości kroku  $0,05^\circ$  oraz krzemowy detektor paskowy. Pomiaru XRD wykonano w temperaturze pokojowej ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Identyfikację struktury krystalicznej wykonano z wykorzystaniem techniki Rietvela.

### **5.5.3. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera**

Charakterystyczne wiązania i oddziaływania w zsyntetyzowanych materiałach hybrydowych potwierdzono wykorzystując technikę spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR, z ang. *Fourier – Transform Infrared Spectra*) za pomocą spektrofotometru Vertex 70 (Bruker, Niemcy). Materiały analizowano w postaci pastylek otrzymanych przez sprasowanie mieszaniny bezwodnego KBr (ok. 0,25 g) i 1 mg badanego materiału, w specjalnym stalowym pierścieniu, pod ciśnieniem ok. 10 MPa. Następnie pastylkę przeniesiono do kowety pomiarowej, którą następnie umieszczono w ognisku wiązki promieniowania. Widma zarejestrowano za pomocą detektora MCT (rtęciowo – kadmowo – tellurkowego) chłodzonego ciekłym azotem o rozdzielczości  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Dla każdego pomiaru wykonano łącznie 128 skanów w zakresie promieniowania podczerwonego  $4000 - 450 \text{ cm}^{-1}$ . Przetwarzanie danych wykonano wykorzystując oprogramowania Opus 7.5 (Bruker Optik GmbH, Niemcy).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

**5.5.4. Oznaczanie miedzi w próbkach poddanych obróbce termicznej techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej**

Miedź oznaczono techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS, z ang. *Atomic Absorption Spectrometry*) wykorzystując wysokorozdzielczy spektrometr ContraAA 700 (HR-CS AAS, z ang. *High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*, Analytik Jena, Niemcy) z ksenonową lampą łukową jako źródłem promieniowania ciągłego. Spektrometr został wyposażony w monochromator wysokiej rozdzielczości, detektor z matrycą CCD (z ang. *Charge – Coupled Device*) oraz w piec grafitowy (atomizer bezpłomieniowy) z elektrotermicznie powlekanymi rurkami grafitowymi (ET). Podstawowe parametry pracy spektrometru HR-ET zastosowane podczas oznaczania miedzi przedstawiono w tabeli 8. Przed etapem oznaczania, z analizowanych próbek (około 10 mg), ługowano miedź stosując 3,5 mol dm<sup>-3</sup> HCl (5 ml).<sup>263,264</sup> Ługowanie wspomagano ultradźwiękami (łaznia ultradźwiękowa 38 kHz; 40 °C; 60 min). W ten sam sposób przygotowana została ślepa próbka. Przed oznaczeniem wszystkie próbki odpowiednio rozcieńczono wodą redestylowaną. Analizę ilościową wykonano stosując technikę krzywej kalibracyjnej.

**Tabela 8.** Parametry pracy spektrometru HR-CS ET AAS podczas oznaczania miedzi w próbkach poddanych obróbce termicznej.

Parametr	Wartość
Długość fali [nm]	Cu I 324.754
Program pieca	
Suszenie	80 °C, przyrost 6 °C s <sup>-1</sup> , przez 20 s
Suszenie	90 °C, przyrost 3 °C s <sup>-1</sup> , przez 20 s
Suszenie	110 °C, przyrost 5 °C s <sup>-1</sup> , przez 10 s
Piroliza	350 °C, przyrost 50 °C s <sup>-1</sup> , przez 20 s
Piroliza	1100 °C, przyrost 300 °C s <sup>-1</sup> , przez 10 s
Atomizacja	2000 °C, przyrost 1500 °C s <sup>-1</sup> , przez 4 s
Modyfikator	Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Objętość próbki [μL]	20

Wyniki oznaczania miedzi w badanych próbkach przedstawiono w tabeli 13, strona 133.

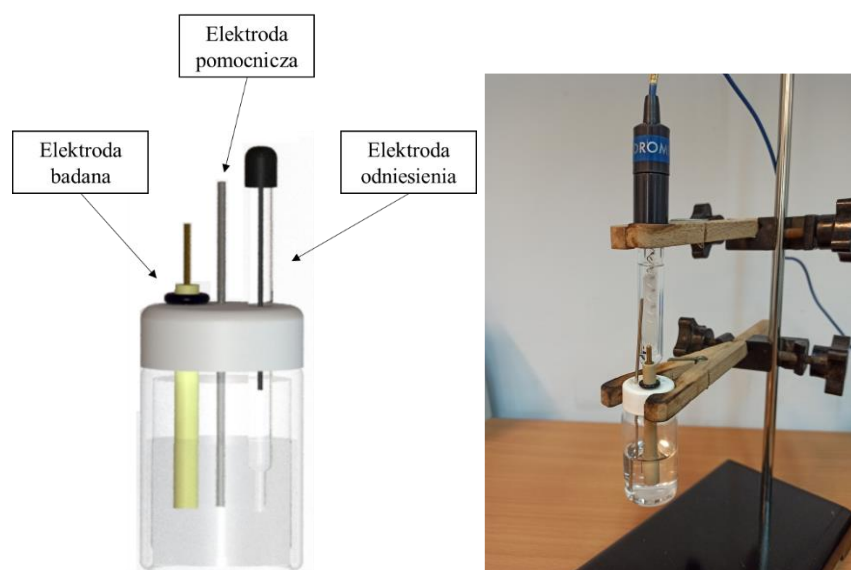
## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

### 5.6. Badania elektrochemiczne

Analizę elektrochemiczną modyfikowanych elektrod GC przeprowadzono za pomocą dwóch technik pomiarowych:

- woltamperometrii cyklicznej (CV, z ang. *Cyclic Voltammetry*)
- amperometrii (AD, z ang. *Amperometric Detection*)

Badania prowadzono w układzie trójelektrodowym (rys. 29) podłączonym do elektrochemicznego urządzenia pomiarowego PalmSens (Palm Instruments BV, Holandia).



**Rys. 29.** Trójelektrodowy układ pomiarowy wykorzystywany podczas badań elektrochemicznych.

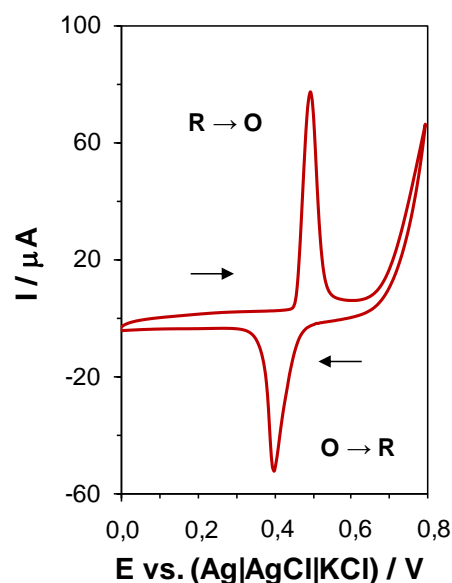
Jako elektrodę badaną zastosowano zmodyfikowaną elektrodę z węgla szklistego (GCE). Elektrodę Ag/AgCl/KCl wykorzystano jako elektrodę odniesienia, a drucik Pt jako elektrodę pomocniczą. 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztwór NaOH został użyty jako elektrolit podstawowy. Wszystkie pomiary elektrochemiczne przeprowadzono w temperaturze pokojowej (25 °C).

#### 5.6.1. Woltamperometria cykliczna

Jedną z technik elektrochemicznych używanych w badaniach była woltamperometria cykliczna. Polega ona na pomiarze natężenia prądu płynącego w obwodzie (układzie) w funkcji przyłożonego potencjału (do elektrody badanej). Wykres przedstawiający zależność zarejestrowanego natężenia prądu od potencjału elektrody badanej (pracującej) ( $I=f(E)$ )

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

nazywany woltamperogramem cyklicznym (rys. 30). Pomiar CV prowadzony jest w warunkach umożliwiających całkowitą polaryzację stężeniową. W konsekwencji, szybkość reakcji redox z udziałem analitu jest limitowana szybkością jego transportu do powierzchni elektrody. W wyniku polaryzacji elektrody potencjałem zmieniającym się liniowo w czasie, istnieje możliwość rejestracji procesów utleniania i redukcji, które zachodzą na granicy elektroda/elektrolit.



**Rys. 30.** Woltamperogram cykliczny dla elektrody GC zawierającej modyfikator z parą redox Ni (II)/Ni (III) zarejestrowany w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH przy szybkości przesuwu potencjału 100 mVs<sup>-1</sup>.

Woltamperometria cykliczna została wykorzystana w procesie elektrochemicznej aktywacji elektrod modyfikowanych oraz do oceny ich aktywności elektrokatalitycznej w kierunku utleniania glukozy. Pomiarzy prowadzono w zakresie potencjału od 0 V do 0,8 V przy szybkości przesuwu potencjału od 10 do 100 mVs<sup>-1</sup>.

### **5.6.2. Chronoamperometria**

Drugą techniką elektroanalityczną wykorzystaną w badaniach była chronoamperometria. Polega ona na pomiarze natężenia prądu przy stałym potencjale elektrody badanej. Wykres przedstawiający zależność natężenia prądu w funkcji czasu nazywany jest chronoamperogramem. Optymalny potencjał pracy, przy którym prowadzono pomiary amperometryczne, został wyznaczony doświadczalnie i wyniósł 0,6 V (vs. Ag/AgCl/KCl).



***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

Chronoamperometrię wykorzystano w badaniach dotyczących parametrów pracy elektrochemicznego czujnika, takich jak czułość, granica wykrywalności (LOD, z ang. *Limit of Detection*), granica oznaczalności (LOQ, z ang. *Limit of Quantification*), zakres liniowości, czas reakcji, selektywność oraz stabilność, podczas oznaczania glukozy.

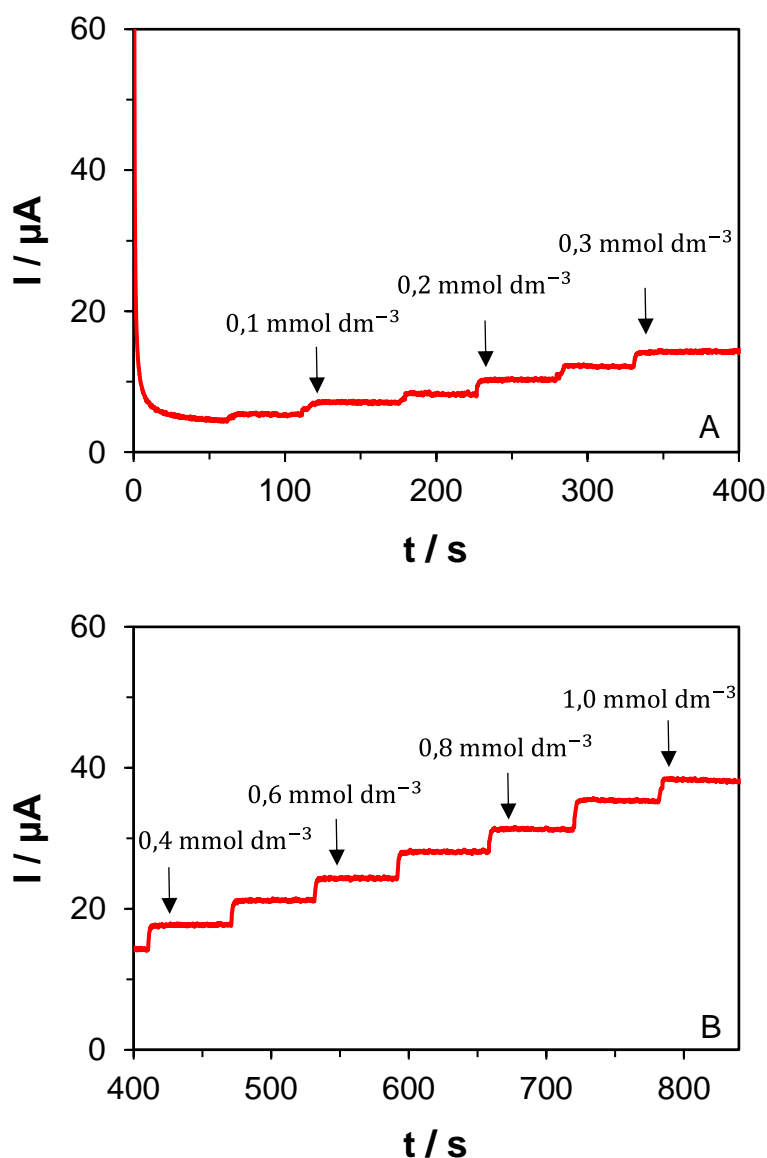
Chronoamperometrię wykorzystano również w badaniach kinetyki procesu utleniania glukozy. Dla wybranych elektrod modyfikowanych, wyznaczono współczynnik dyfuzji substancji elektroaktywnej (D) oraz stałą szybkości reakcji katalitycznej ( $k_{kat}$ ).

Wszystkie pomiary chronoamperometryczne przedstawione na rys. 31-37 dotyczą modyfikatora z parą redox Cu (II)/Cu (III).

#### **5.6.2.1. Zakres liniowości**

W celu wyznaczenia zakresu liniowości rejestrowano amperometryczną odpowiedź czujnika po dodaniu kolejnych porcji glukozy do roztworu elektrolitu ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ), w odstępach 50-cio sekundowych (rys. 31).

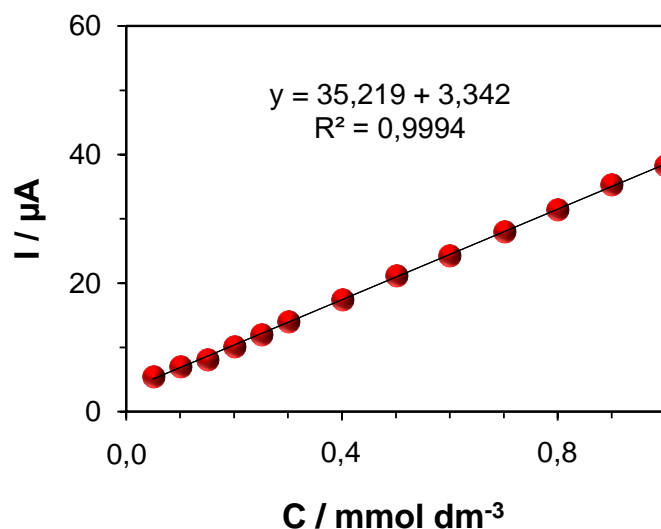
*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 31.** Amperometryczna odpowiedź prądowa modyfikowanej GCE przy potencjale 0,6 V (vs. Ag/AgCl/KCl) podczas dodawania 10  $\mu\text{l}$  roztworu glukozy ( $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ ) (A) oraz 10  $\mu\text{l}$  roztworu glukozy ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) (B) do 10 ml NaOH ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ).

Zakres liniowy wyznaczono wykorzystując zależność natężenia prądu płynącego przez elektrodę w funkcji stężenia analitu ( $I=f(C_{\text{glukoza}})$ ). Na rys. 32 przedstawiono zmianę natężenia prądu płynącego przez elektrodę modyfikowaną w funkcji stężenia glukozy wraz z równaniem regresji liniowej i współczynnikiem determinacji ( $R^2$ ). Jeżeli wartość  $R^2$  jest równa co najmniej 0,999 można mówić o liniowości w danym zakresie stężeń.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 32.** Krzywa kalibracyjna sporządzona na podstawie danych eksperymentalnych uzyskanych z zależności  $I=f(t)$ .

### 5.6.2.2. Czulość

Czulość została wyznaczona na podstawie współczynnika kierunkowego z równania regresji liniowej krzywej kalibracyjnej (rys. 32) oraz powierzchni geometrycznej elektrody ( $A=0,07 \text{ cm}^2$ ) zgodnie z równaniem (33)

$$\frac{a}{A} = \frac{35,219}{0,07} = 503,13 [\mu\text{A mmol}^{-1}\text{dm}^3 \text{cm}^{-2}] \quad (33)$$

### 5.6.2.3. Granica wykrywalności

Zgodnie z metodą przedstawioną przez H.R. Zare i współpracowników<sup>265</sup> granicę wykrywalności obliczono na podstawie minimalnego rozróżnialnego sygnału analitycznego ( $S_m$ ) oraz współczynnika kierunkowego krzywej kalibracyjnej, korzystając z równania (34) i (35).

$$LOD = \frac{(S_m - S_{bl})}{m} \quad (34)$$

$$S_m = S_{bl} + 3s_{bl} \quad (35)$$

gdzie  $S_m$  jest sumą średniego sygnału ślepej próby ( $S_{bl}$ ) oraz trzykrotności odchylenia standardowego ( $s_{bl}$ ). Dla każdej elektrody wykonano 25 pomiarów dla ślepej próby. Wartość

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

granicy wykrywalności przy  $S_m = 4,93 \mu A$ ,  $S_{bl} = 4,54 \mu A$ ,  $s_{bl} = 0,39 \mu A$  wyniosła  $11 \mu mol dm^{-3}$ .

**5.6.2.4. Granica oznaczalności**

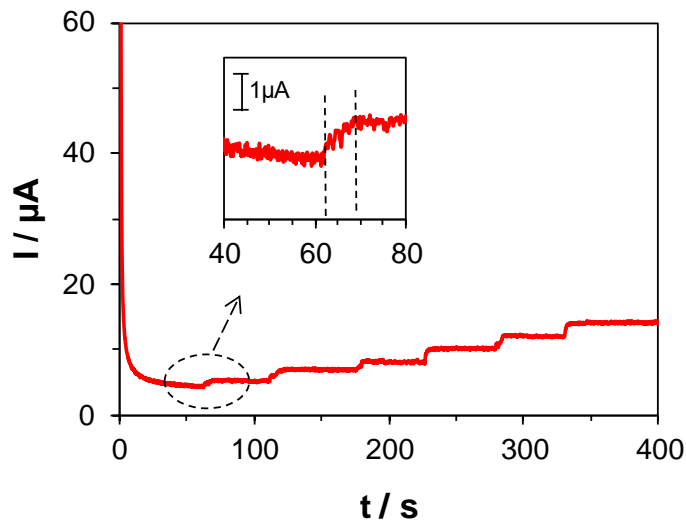
Wartość granicy oznaczalności jest wielokrotnością wyznaczonej wartości granicy wykrywalności. Wartość LOQ przyjęto, jako trzykrotność wartości LOD zgodnie z równaniem (36)

$$LOQ = 3LOD \quad (36)$$

Dla  $LOD = 11 \mu mol dm^{-3}$  granica oznaczalności wynosi  $33 \mu mol dm^{-3}$ .

**5.6.2.5. Czas reakcji**

Z zależności  $I=f(t)$  wyznaczono czas, po którym, od momentu dodania glukozy ( $0,05 mol dm^{-3}$ ), uzyskano stabilny sygnał prądowy. Zgodnie z Rys. 33 czas reakcji wynosi 6 sekund.

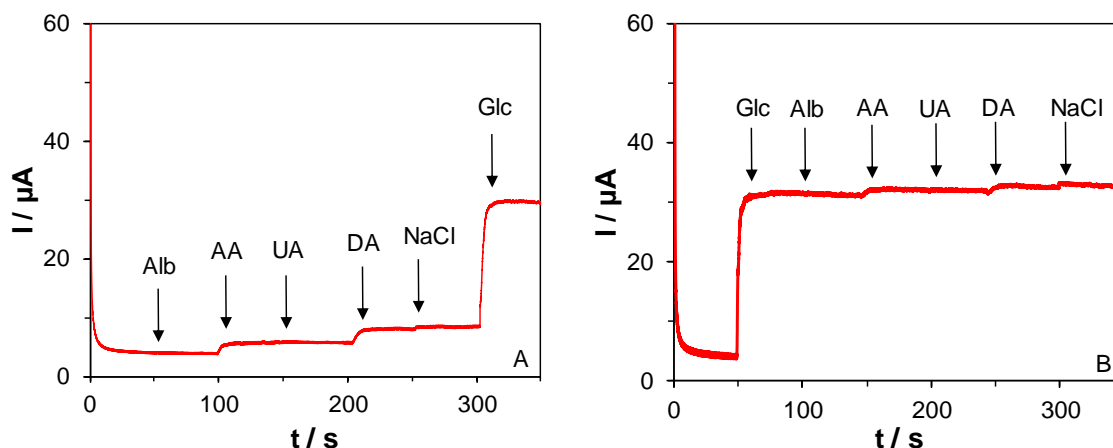


**Rys. 33.** Czas odpowiedzi prądowej po dodaniu  $50 \mu mol dm^{-3}$  glukozy.

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

### 5.6.2.6. Selektyność

Selektyność czujnika oceniano zarówno przy braku jak i w obecnořci  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy (Glc) w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworze NaOH, dodajac jako substancje zakłócające  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  kwasu askorbinowego (AA), kwasu moczowego (UA), dopaminy (DA),  $17 \text{ mg/L}$  albuminy (Alb) oraz  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl.



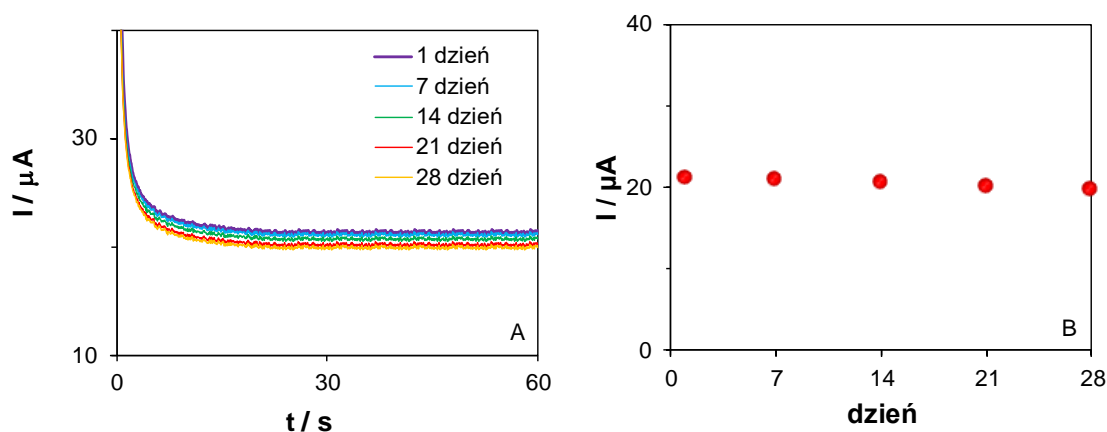
**Rys. 34.** Amperometryczna odpowiedź czujnika w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH po dodaniu  $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/l}$  Alb,  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  AA, UA, DA i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaCl przy braku (A) i obecności  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy w roztworze (B).

Zmiana amperometrycznej odpowiedzi po dodaniu substancji zakłócających jest nieznaczna zarówno w roztworze bez dodatku glukozy (rys. 34A) oraz gdy w roztworze znajduje się  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy (rys. 34B), co świadczy o wysokiej selektyności czujnika.

### 5.6.2.7. Stabilność

Długoterminową stabilność czujników badano przez pomiar amperometrycznej odpowiedzi prądowej przez cztery tygodnie. Zgodnie z amperogramem przedstawionym na rys. 35 po jednym dniu zaobserwowano spadek odpowiedzi prądowej wynoszący około 0,5%, po 7 dniach – 3%, po czterech tygodniach – 6,5%.

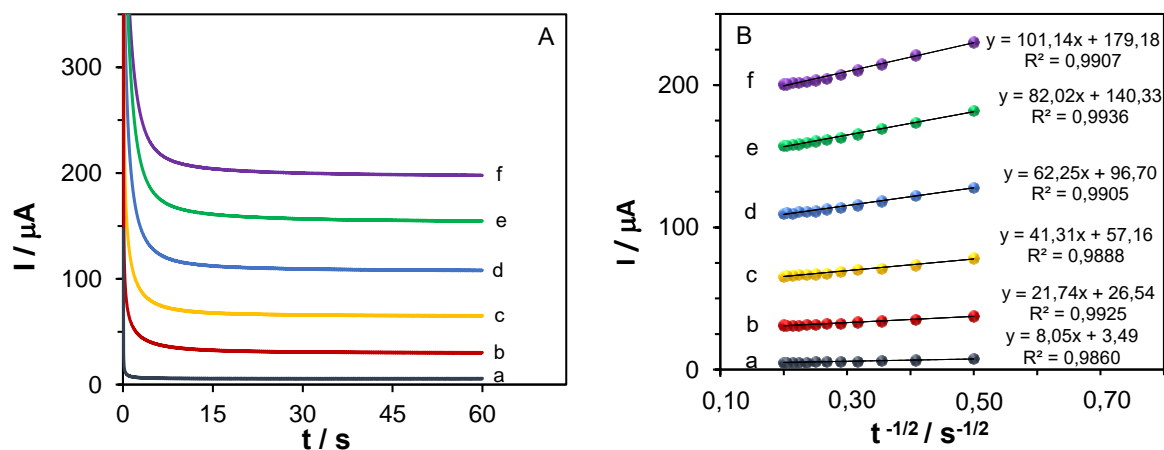
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 35.** Zależność sygnału prądowego ( $I$ ) w funkcji czasu ( $t$ ) zarejestrowana przy potencjale  $0,6\text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ) w  $0,1\text{ mol dm}^{-3}\text{ NaOH}$  po dodaniu  $0,5\text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy (A). Amperometryczna odpowiedź czujnika po 7, 14, 21 oraz 28 dniach (B).

#### 5.6.2.8. Współczynnik dyfuzji

Na podstawie krzywych amperometrycznych otrzymanych dla modyfikowanej elektrody GC przy potencjale  $0,6\text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ ) w  $0,1\text{ mol dm}^{-3}\text{ NaOH}$  wyznaczono zależność  $I=f(t^{1/2})$ .



**Rys. 36.** Krzywe amperometryczne uzyskane dla modyfikowanej elektrody z GC zarejestrowane w  $0,1\text{ mol dm}^{-3}\text{ NaOH}$  z dodatkiem  $0,001, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02, 0,025\text{ mol dm}^{-3}$  glukozy (a – g) (A). Krzywa zależności  $I=f(t^{1/2})$  uzyskana z zależności  $I=f(t)$  (B).

Wykorzystując równanie (37) – równanie Cottrella oraz zależności przedstawione na rys. 36 obliczono wartość współczynnika dyfuzji.<sup>266</sup>

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

$$I = n \cdot F \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot c \cdot \pi^{-\frac{1}{2}} \cdot t^{-\frac{1}{2}} \quad (37)$$

gdzie I to natężenie prądu ( $\mu\text{A}$ ), n to liczba elektronów biorących udział w reakcji, F to stała Faradaya ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ), A to powierzchnia geometryczna elektrody ( $0.07 \text{ cm}^2$ ), c oznacza stężenie glukozy ( $\text{mol dm}^{-3}$ ), t oznacza czas (s).

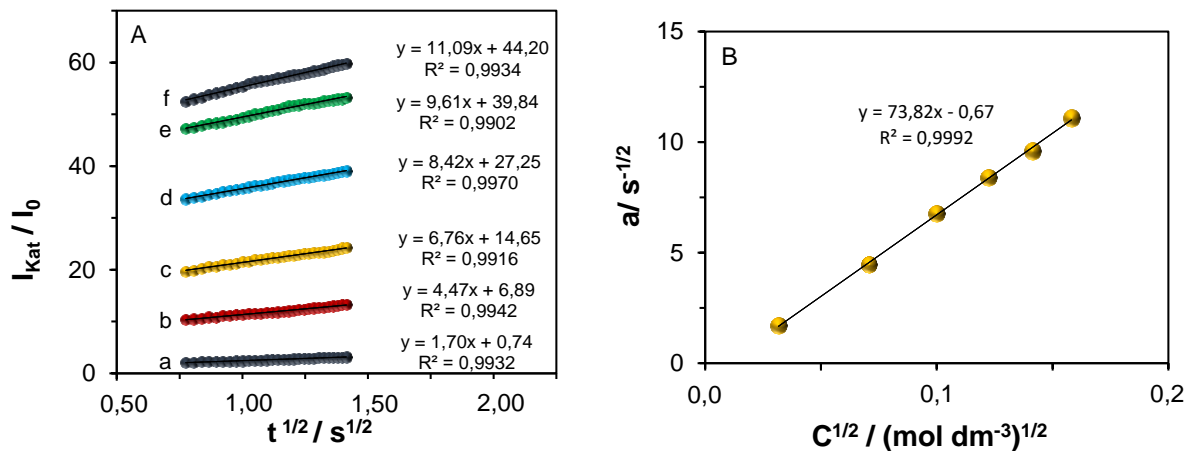
**5.6.2.9. Stała szybkości reakcji katalitycznej**

Technikę chronoamperometryczną wykorzystano do wyznaczenia stałej szybkości reakcji katalitycznej.

Wykorzystując zależność  $\frac{I_{kat}}{I_0} = f(t^{\frac{1}{2}})$  (rys. 37) oraz równanie (38) wyznaczono wartość  $k_{kat}$ .

$$\frac{I_{kat}}{I_0} = \pi^{\frac{1}{2}} (k_{kat} \cdot c \cdot t)^{\frac{1}{2}} \quad (38)$$

gdzie  $I_{kat}$  oznacza katalityczny prąd utleniania glukozy ( $\mu\text{A}$ ),  $I_0$  to natężenie prądu mierzone bez dodatku glukozy ( $\mu\text{A}$ ), c oznacza stężenie glukozy ( $\text{mol dm}^{-3}$ ), t oznacza czas (s).



**Rys. 37.** Zależność  $\frac{I_{kat}}{I_0} = f(t^{\frac{1}{2}})$  zarejestrowana w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  z dodatkiem  $0,001, 0,005, 0,01, 0,015, 0,02, 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$  glukozy (a – f)(A). Zależność  $a = f(c^{1/2})$ (B).

## VI. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

### 6. Dobór podstawowych warunków syntezy hydrotermalnej

Biorąc pod uwagę, że na właściwości wytworzonych materiałów mają wpływ zastosowane warunki syntezy (temperatura oraz czas), wykonano badania mające na celu zoptymalizowanie procesu syntezy hydrotermalnej. W pierwszym etapie przygotowano mieszaninę 1% chitozanu w  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (1%) z roztworem  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Syntezę prowadzono w temperaturach 80, 100, 120 oraz 140 °C przez 18 h oraz w stałej temperaturze (100 °C) przez 9, 18 i 27 h. W rezultacie otrzymano szereg kompozytów CuO–CS. Stosowane w pracy skróty oznaczeń otrzymanych materiałów wraz z warunkami syntezy przedstawia tabela 9.

**Tabela 9.** Skróty nazw stosowane dla kompozytów CuO–CS

Skrót	Warunki syntezy	
	T / °C	t / h
CuO–CS_80	80	18
CuO–CS_100	100	18
CuO–CS_120	120	18
CuO–CS_140	140	18
CuO–CS_9	100	9
CuO–CS_18	100	18
CuO–CS_27	100	27

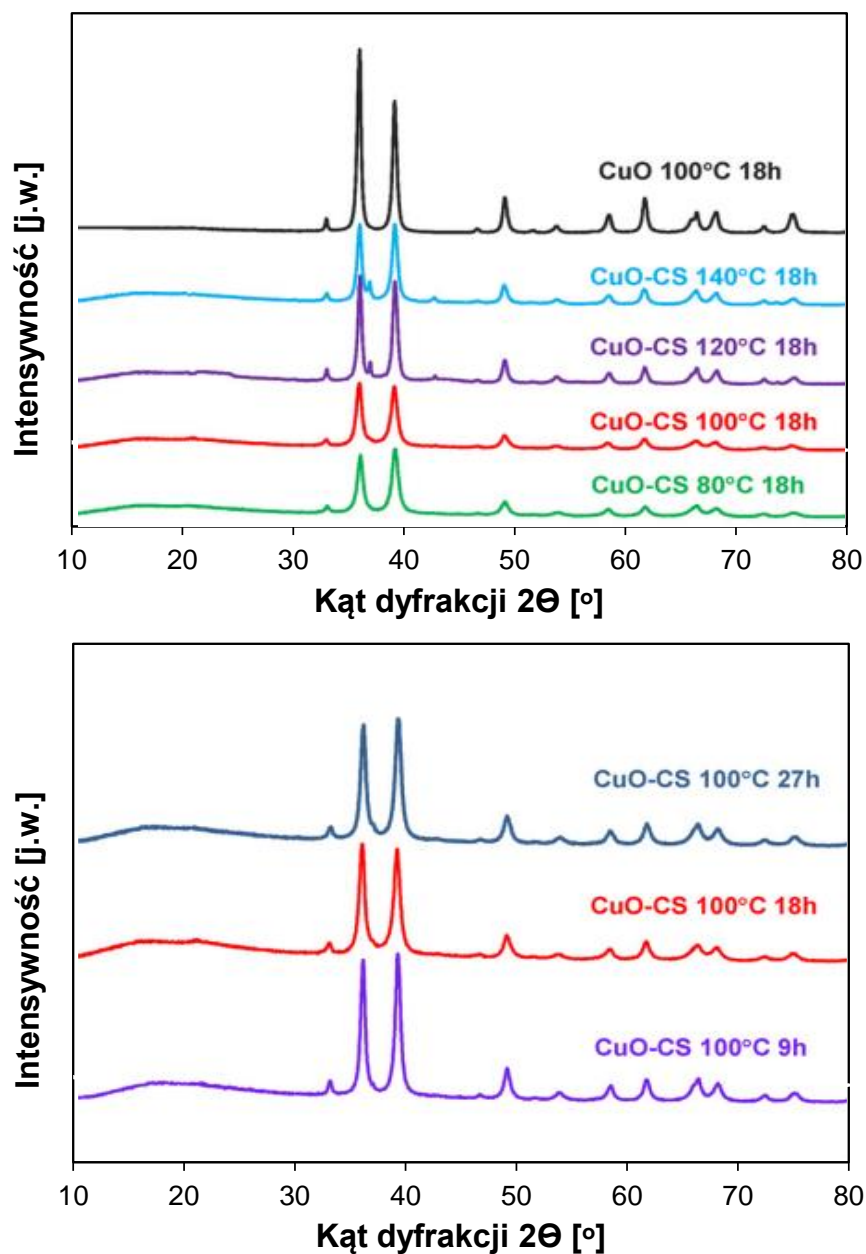
Wytworzone kompozyty analizowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Na zarejestrowanych dyfraktogramach (rys. 38) obserwuje się charakterystyczne sygnały chitozanu oraz piki odpowiadające CuO. Dodatkowo w kompozytach CuO–CS otrzymanych w temperaturze powyżej 100 °C można zaobserwować sygnały pochodzące od  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Sygnały uzyskane przy 32,33°, 35,47°, 38,61°, 45,55°, 48,64°, 53,30°, 58,02°, 61,42°, 66,16°, 67,85°, 72,20° i 74,89° odpowiadają płaszczyznom (110), (-111), (111), (112), (-202), (020), (202), (-113), (-311), (220), (311) i (004) jednoskośnego CuO (JCPDS No 05-



*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

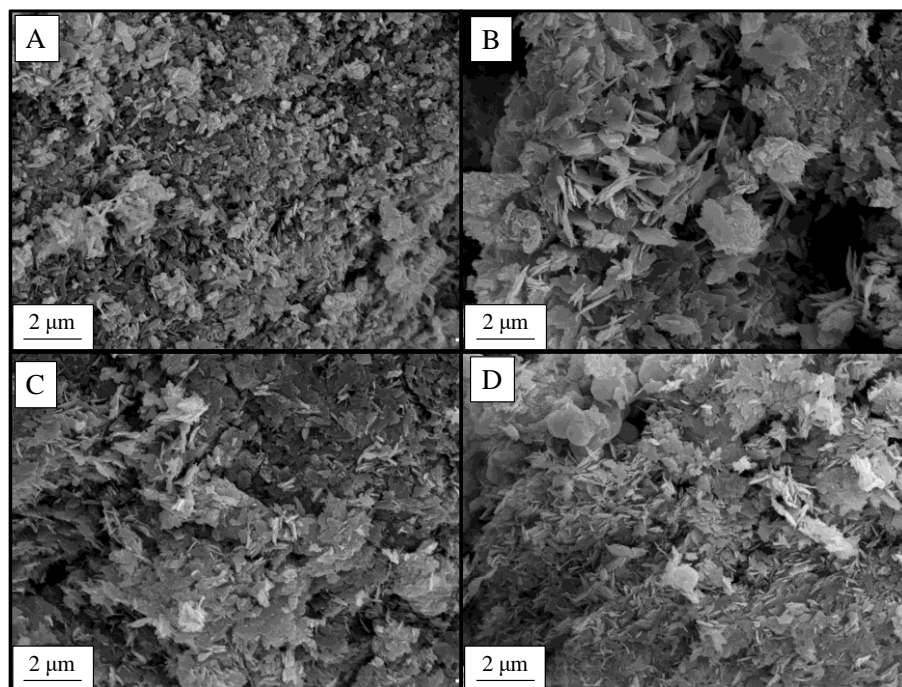
0661/01-078-2076). Dla kompleksów CuO–CS otrzymanych w 120 °C i 140 °C dodatkowo obserwuje się piki dyfrakcyjne przy 37,20°, 42,60° i 61,42°, które można przypisać płaszczyznom (111), (200) i (220) Cu<sub>2</sub>O (JCPDS No 05-0667/01-080-0076). Na wszystkich otrzymanych obrazach XRD obserwuje się sygnał przy 20° odpowiadający chitozanowi.



**Rys. 38.** Obrazy XRD kompozytów CuO–CS otrzymanych w różnych temperaturach (80 – 100 °C) przez 18 h oraz w 100 °C w czasie 9, 18, 27 h.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

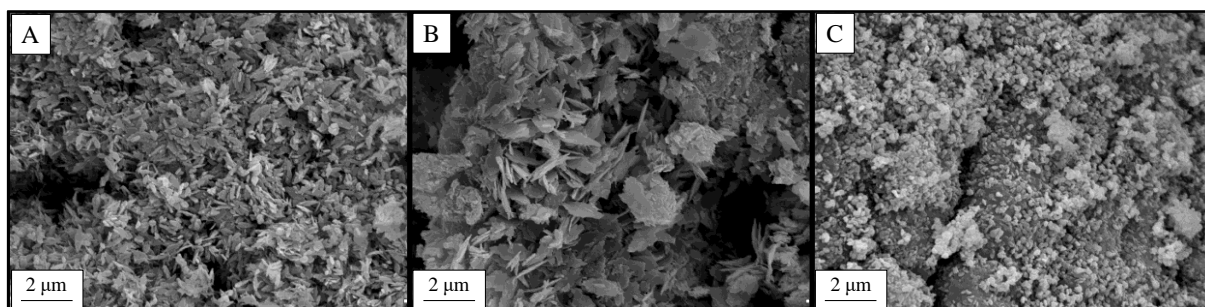
Analizę SEM wykonano w celu zbadania i porównania struktury otrzymanych materiałów. Na podstawie obrazów ze skaningowego mikroskopu elektronowego można zauważyć wpływ temperatury (rys. 39) oraz czasu syntezy (rys. 40) na morfologię wytworzonych kompozytów CuO–CS.



**Rys. 39.** Obrazy SEM dla kompozytów CuO–CS otrzymanych w temperaturach: 80 °C (A), 100 °C (B), 120 °C (C) i 140 °C (D) w czasie 18 h.

Kompozyt CuO–CS<sub>80</sub> otrzymany w temperaturze 80 °C zawiera dwie formy morfologiczne: ziarna i częściowo uformowane nanopłytki (rys. 39A). W 100 °C otrzymuje się kompozyt, który ma postać bardzo cienkich nanopłytek o nieregularnych brzegach (rys. 39B). Wzrost temperatury syntezy powyżej 100 °C powoduje zmniejszenie wielkości nanopłytek i wytworzenie materiału o strukturze łusek (rys. 39C). W momencie osiągnięcia 140 °C obserwuje się powstanie dużych kulistych konglomeratów, w wyniku czego otrzymuje się materiał o niejednorodnej strukturze (rys. 39D).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

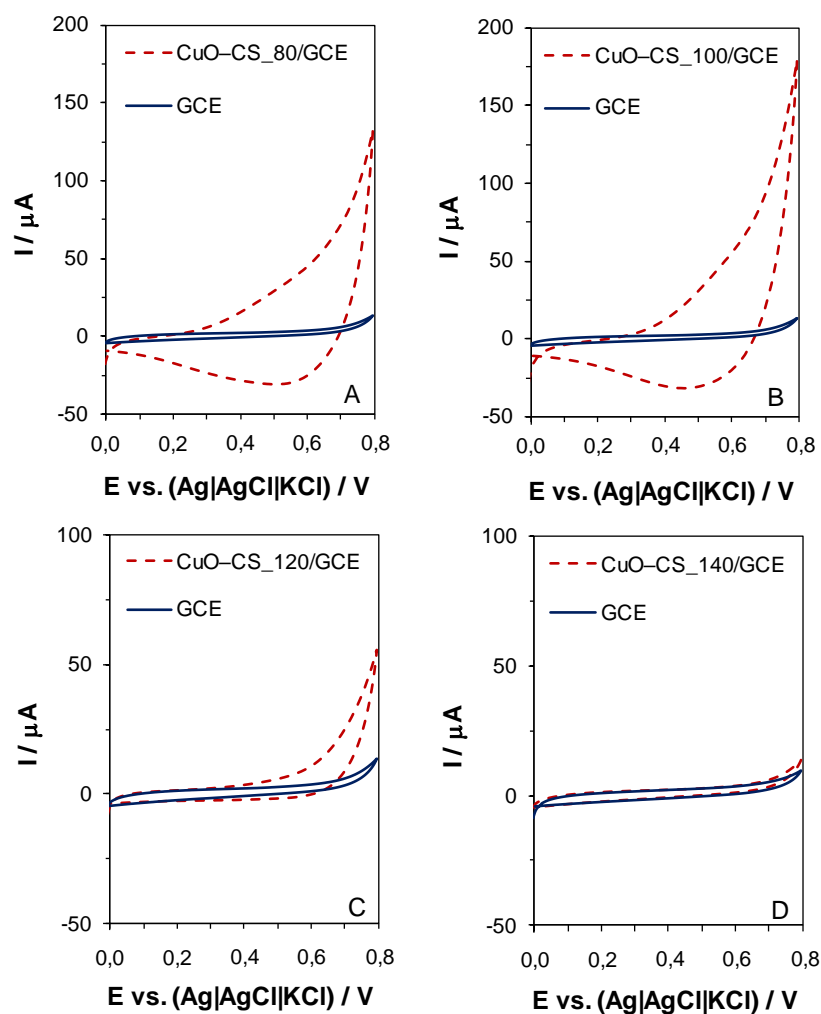


**Rys. 40.** Obrazy SEM dla kompozytów CuO–CS otrzymanych w temperaturze 100 °C w czasie: 9 h (A), 18 h (B) i 27 h (C).

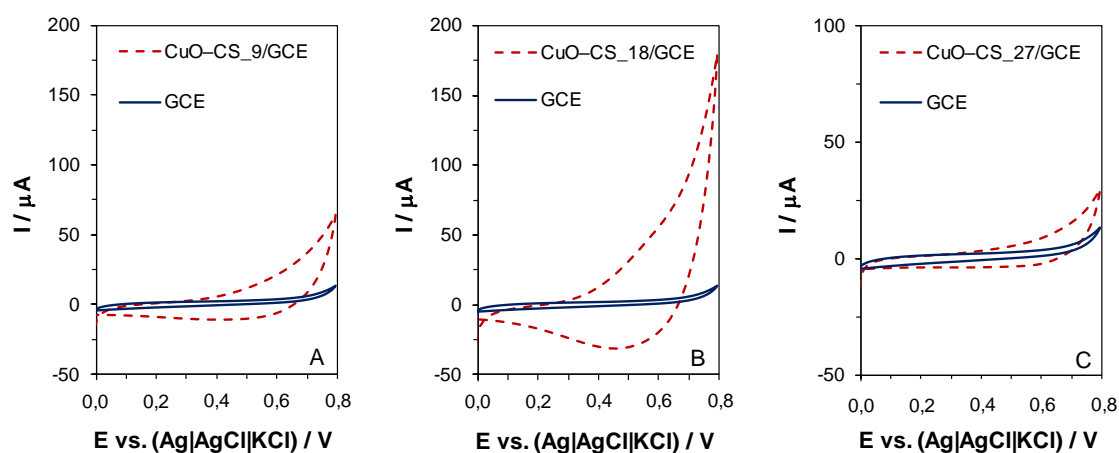
Wpływ czasu procesu na parametry morfologiczne kompozytu analizowano po określeniu optymalnej temperatury procesu, która dla CuO-CS wyniosła 100 °C. Można zaobserwować, że po 9 h syntezy otrzymano materiał o strukturze przypominającej ziarenka ryżu (podobna do struktury uzyskanej w temperaturze 80 °C w czasie 18 h). Kiedy czas procesu zostanie wydłużony do 18 h powstaje kompozyt CuO–CS w postaci nanopłytek. Natomiast prowadzenie syntezy w 100 °C przez 27 h spowodowało powstanie struktury ziarnistej (rys. 40).

W celu ustalenia optymalnych warunków syntezy wykorzystano także woltamperometrię cykliczną. Na rys. 41 i rys. 42 przedstawiono woltamperogramy zarejestrowane dla elektrod modyfikowanych wytworzonymi materiałami w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworze NaOH przy szybkości przesuwu potencjału 100 mVs<sup>-1</sup>. Można zauważyć, że w przeciwieństwie do CuO–CS<sub>140</sub>/GCE i CuO–CS<sub>120</sub>/GCE oraz CuO–CS<sub>9</sub>/GCE i CuO–CS<sub>27</sub>/GCE, na woltamperogramach zarejestrowanych dla elektrod zmodyfikowanych kompozytami otrzymanymi w 80 i 100 °C dobrze widoczne są piki odpowiadające parze redox Cu (II)/Cu (III).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



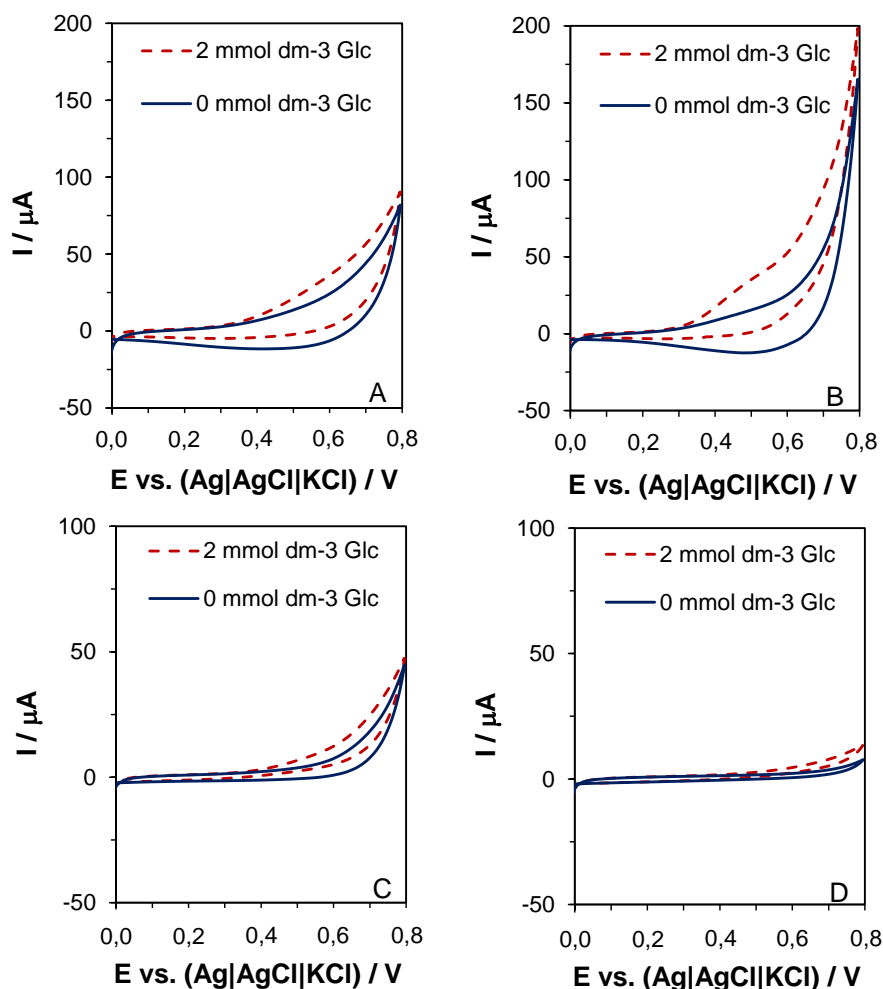
**Rys. 41.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kompozytów CuO–CS otrzymanych w temperaturach 80 °C (A), 100 °C (B), 120 °C (C), 140 °C (D).



**Rys. 42.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kompozytów CuO–CS otrzymanych w czasie 9 h (A), 18 h (B), 27 h (C).

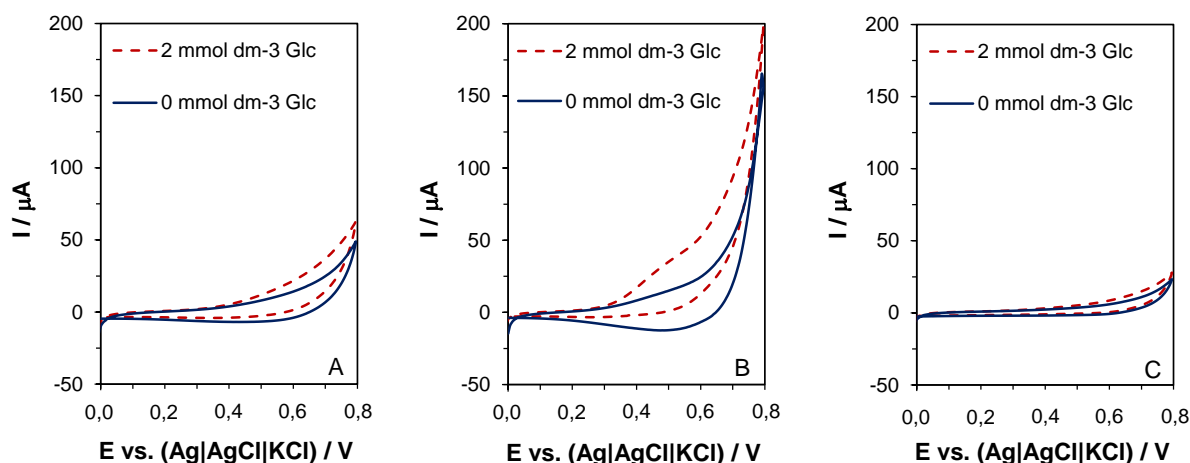
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Na podstawie woltamperometrii cyklicznej dokonano oceny aktywności elektrokatalitycznej wytworzonych materiałów. W tym celu rejestrowano woltamperogramy w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworze NaOH przy szybkości przesuwu potencjału  $50 \text{ mVs}^{-1}$ . Rys. 43 i rys. 44 przedstawiają krzywe woltamperometryczne otrzymane w elektrolicie podstawowym (bez dodatku glukozy) oraz w obecności  $2 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy w układzie. Najwyższą aktywność elektrokatalityczną w kierunku utleniania glukozy posiada elektroda zmodyfikowana CuO–CS<sub>100</sub>, dla której uzyskano o około 35% wyższą odpowiedź prądową ( $I_a = 42,8 \text{ } \mu\text{A}$ ) w stosunku do CuO–CS<sub>80</sub> ( $I_a = 27,8 \text{ } \mu\text{A}$ ). Na podstawie otrzymanych wyników można także zauważyć, że wzrost temperatury syntezy powyżej  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$  prowadzi do zmniejszenia aktywności elektrokatalitycznej kompozytów. Taki sam spadek zanotowano także po wydłużeniu czasu procesu do 27 h.



**Rys. 43.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kompozytów CuO–CS otrzymanych w temperaturach  $80 \text{ } ^\circ\text{C}$  (A),  $100 \text{ } ^\circ\text{C}$  (B),  $120 \text{ } ^\circ\text{C}$  (C),  $140 \text{ } ^\circ\text{C}$  (D).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 44.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kompozytów CuO–CS otrzymanych w czasie 9 h (A), 18 h (B), 27 h (C).

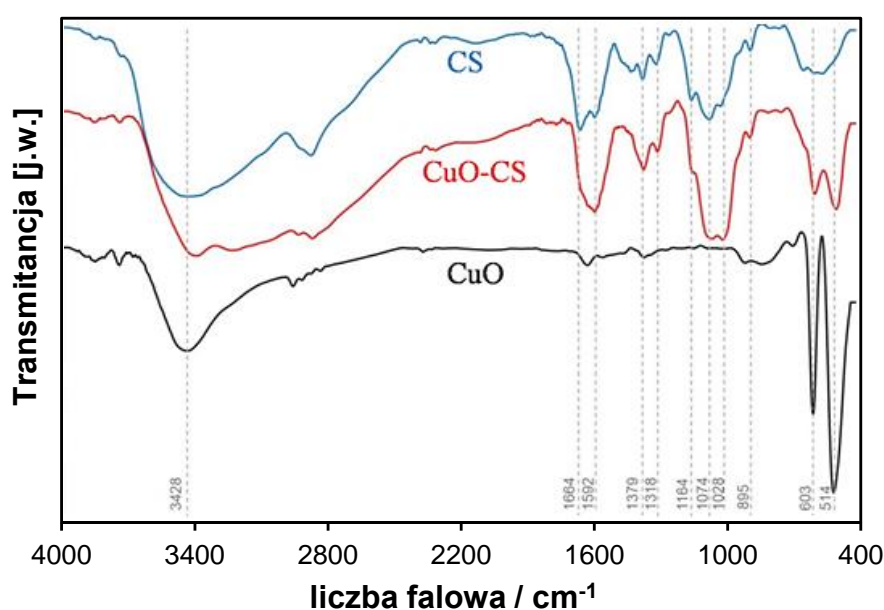
Celem optymalizacji procesu syntezy było otrzymanie kompozytu wykazującego najwyższą aktywność elektrokatalityczną w kierunku utleniania glukozy. Na podstawie analizy otrzymanych woltamperogramów można stwierdzić, że zmiana temperatury oraz czasu syntezy silnie wpływa na elektrokatalityczne właściwości otrzymanych kompozytów. W pierwszym przypadku (zmiany temperatury syntezy) spadek aktywności elektrokatalitycznej zmodyfikowanej elektrody jest najprawdopodobniej związany z tworzeniem się Cu<sub>2</sub>O w kompozycie (co zostało potwierdzone przez analizę XRD) oraz zmianą struktury materiału (co zostało potwierdzone przez analizę SEM). W momencie zmiany czasu syntezy spadek aktywności materiału elektrodowego jest najprawdopodobniej efektem zmiany morfologii materiału i ograniczenia powierzchni aktywnej na co wskazują obrazy SEM otrzymane dla CuO–CS<sub>9</sub> i CuO–CS<sub>27</sub>. Jako optymalne parametry syntezy wybrano 100 °C oraz 18 h. Otrzymany w tych warunkach kompozyt charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią zapewniającą dużą liczbę miejsc aktywnych oraz wysoką aktywnością elektrokatalityczną w kierunku utleniania glukozy.

## 7. Porównanie właściwości CuO–CS i CuO

W celu oceny wpływu obecności chitozanu na strukturę oraz aktywność elektrokatalityczną materiału hybrydowego, przeprowadzono (w warunkach optymalnych) syntezę CuO bez chitozanu.

### 7.1. Charakterystyka strukturalna

W celu potwierdzenia wytworzenia kompozytu chitozanu z tlenkiem miedzi (II) wykorzystano metodę FTIR. Na rys. 45 porównano widma otrzymane dla CuO, CS i CuO–CS.



**Rys. 45.** Widma FTIR CuO, CS i CuO–CS.

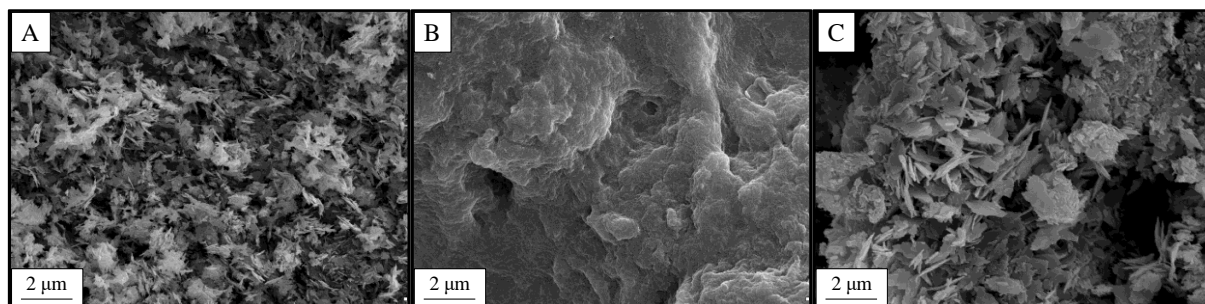
W przypadku tlenku miedzi (II) obserwuje się dwa silne pasma pojawiające się w zakresie 610 – 425  $\text{cm}^{-1}$ , które są charakterystyczne dla CuO. Intensywne pasma przy częstotliwościach 603  $\text{cm}^{-1}$  i 514  $\text{cm}^{-1}$  odpowiadają drganiom rozciągającym Cu – O. W przypadku czystego chitozanu szerokie pasmo absorpcji przy 3428  $\text{cm}^{-1}$  przypisuje się wiązaniom rozciągającym – OH, które pokrywają się z wiązaniem rozciągającym – NH. Dodatkowo szerokie pasmo – OH wskazuje na obecność międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Drgania rozciągające – CH obserwuje się przy długości 2879  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast pasma przy 1664  $\text{cm}^{-1}$  i 1592  $\text{cm}^{-1}$  są przypisane odpowiednio do drgań rozciągających C = O (pasmo amidowe I) i drgań zginających – NH<sub>2</sub> (pasmo amidowe II). Charakterystyczne pasma przy 1162  $\text{cm}^{-1}$ , 1074  $\text{cm}^{-1}$

## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

i  $1028\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań C – O w pierścieniach piranozowych. Pik przy  $895\text{ cm}^{-1}$  można przypisać deformacji C – H wiązań  $\beta$ -1,4-glikozydowych.

Można zauważyć, że kompozyt CuO–CS posiada pasma charakterystyczne zarówno dla CuO jak i CS. Pasma przy  $3395\text{ cm}^{-1}$  i  $3234\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają rozciąganiu odpowiednio – OH i – NH. Drgania zginające – NH (pasmo amidowe II) i deformację C – H w wiązaniach  $\beta$ -1,4-glikozydowych obserwuje się odpowiednio przy  $1592\text{ cm}^{-1}$  i  $895\text{ cm}^{-1}$ . Pasma przy  $603\text{ cm}^{-1}$  i  $514\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają drganiom rozciągającym Cu – O. Otrzymane wyniki potwierdzają powstanie kompozytu CuO–CS.

W kolejnym etapie badań porównano obrazy SEM uzyskane dla CuO, chitozanu oraz CuO–CS (rys. 46). Można zauważyć, że obecność chitozanu znacznie wpływa na morfologię otrzymanego materiału. Otrzymany metodą hydrotermalną CuO charakteryzuje się nieregularną strukturą przypominającą nierozwinięte nanopłatki. Wprowadzenie do mieszaniny reakcyjnej roztworu chitozanu doprowadziło do otrzymania materiału o ściśle określonej strukturze przypominającej nanopłytki.



**Rys. 46.** Obrazy SEM dla CuO (A), CS (B) oraz CuO–CS (C) otrzymanych w temperaturze  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  w czasie 18 h.

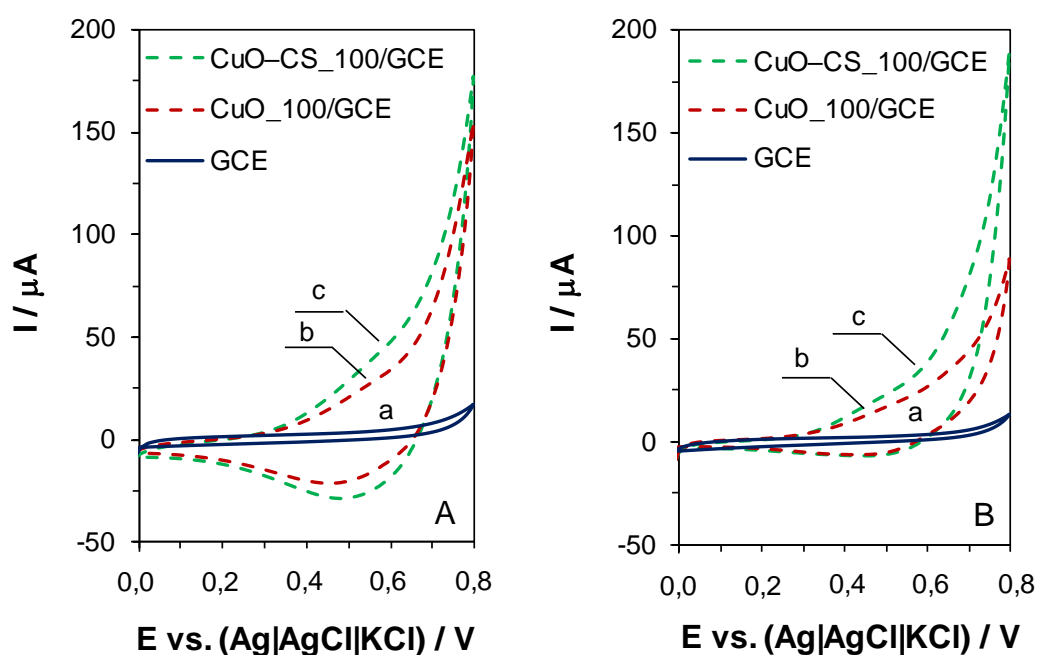
### **7.2. Charakterystyka elektrochemiczna**

Na rys. 47A przedstawiono woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla elektrod GC modyfikowanych CuO–CS oraz CuO po 30 cyklach woltamperometrycznych. Na otrzymanych woltamperogramach obserwuje się powstanie sygnałów katodowych i anodowych odpowiadających parze redox Cu (II)/Cu (III). Wynik ten wskazuje, że powierzchnia elektrody GC została skutecznie zmodyfikowana przez kompozyt CuO–CS oraz CuO. Dodatkowo można zauważyć, że wyższe sygnały prądowe uzyskano dla elektrody zmodyfikowanej kompleksem CuO–CS.



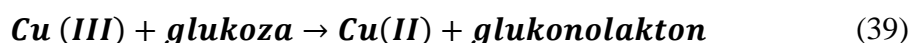
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Aktywność elektrokatalityczną czujników CuO–CS/GCE, CuO/GCE oraz niemodyfikowanej elektrody GC w kierunku utleniania glukozy zbadano za pomocą woltamperometrii cyklicznej w obecności 1 mmol dm<sup>-3</sup> glukozy w układzie. Krzywe woltamperometryczne przedstawione na rys. 47B wskazują, że zdolność elektrokatalityczna została znacznie poprawiona w przypadku czujnika CuO–CS/GCE, w porównaniu z elektrodą GC modyfikowaną CuO. W przypadku czystej (niemodyfikowanej) elektrody GC nie obserwuje się żadnych zmian co świadczy o braku aktywności elektrokatalitycznej tej elektrody i konieczności przeprowadzenia modyfikacji.



**Rys. 47.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla GCE (a), CuO/GCE (b) i CuO–CS/GCE (c) po aktywacji elektrod przy szybkości przesuwu potencjału 100 mVs<sup>-1</sup>(A), oraz po dodaniu 1 mmol dm<sup>-3</sup> glukozy przy szybkości przesuwu potencjału 50 mVs<sup>-1</sup> (B).

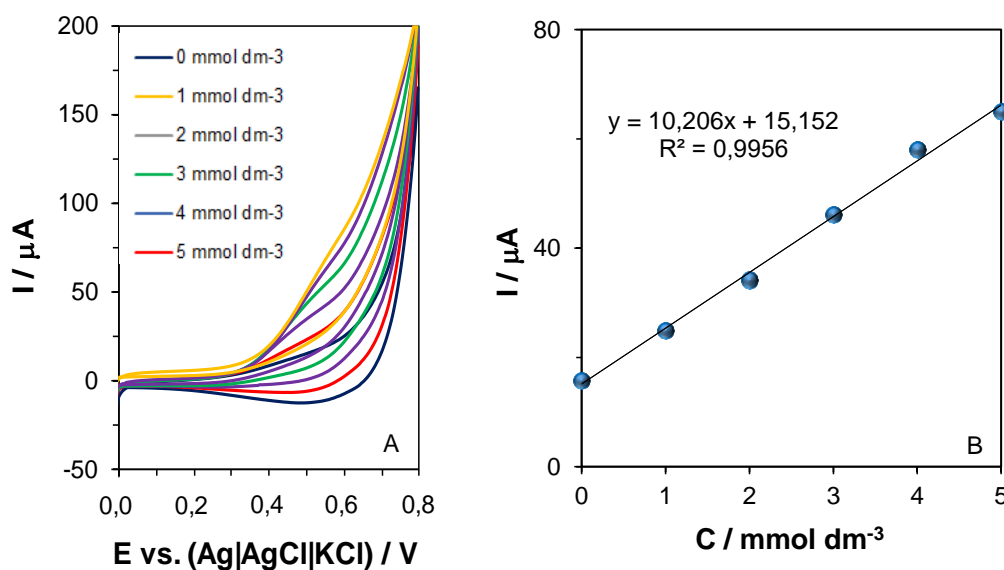
Elektrokatalityczne utlenianie glukozy na elektrodzie GC zmodyfikowanej CuO–CS, w środowisku alkalicznym, zachodzi zgodnie z mechanizmem przedstawionym za pomocą równań (39) i (40)



## *Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer do utleniania glukozy*

Cu na III stopniu utlenienia utlenia glukozę do glukonolaktonu samemu redukując się do Cu na II stopniu utlenienia. W kolejnym etapie Cu (II) ponownie utlenia się do Cu (III).

Na rys. 48 przedstawiono woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla CuO–CS/GCE w elektrolicie podstawowym zawierającym od 1 mmol dm<sup>-3</sup> do 5 mmol dm<sup>-3</sup> glukozy. Wraz ze wzrostem stężenia glukozy obserwuje się wzrost anodowych sygnałów prądowych. Powyżej 5 mmol dm<sup>-3</sup> nie obserwuje się dalszych zmian w rejestrowanych krzywych woltamperometrycznych.



**Rys. 48.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla CuO–CS/GCE przy szybkości przesuwu potencjału  $50 \text{ mVs}^{-1}$  bez dodatku glukozy oraz po dodaniu 1 – 5 mmol dm<sup>-3</sup> glukozy do 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH (A). Zależność  $I=f(C)$  uzyskana na podstawie zarejestrowanych woltamperogramów (B).

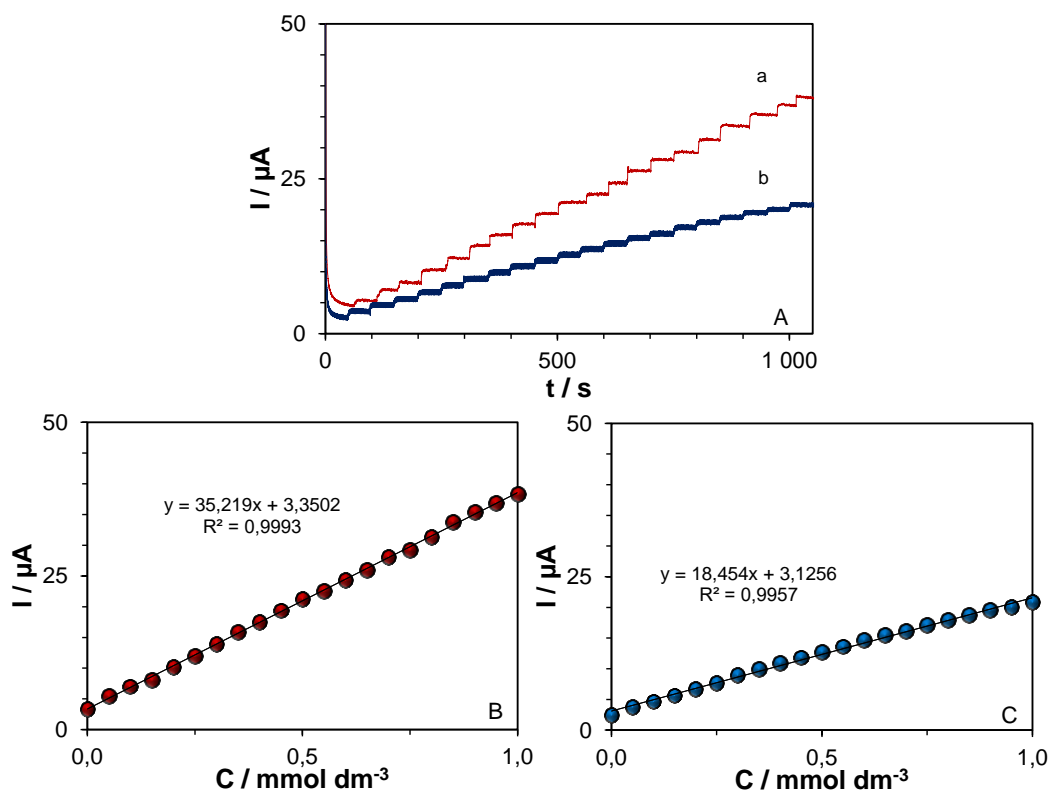
### 7.3. Pomiary amperometryczne

Do oceny czułości, liniowości, granicy wykrywalności i granicy oznaczalności wykorzystano metodę chronoamperometrii. Optymalny potencjał dla utleniania glukozy wyznaczono doświadczalnie rejestrując amperometryczną odpowiedź czujnika w zakresie potencjału 0,45 – 0,70 V w obecności 1 mmol dm<sup>-3</sup> glukozy w układzie. Najwyższą odpowiedź prądową uzyskano przy potencjale 0,6 V (vs. Ag/AgCl). Wartość ta jest zgodna z danymi uzyskanymi metodą woltamperometrii cyklicznej (rys. 48), gdzie sygnały odpowiadające utlenianiu glukozy występują w zakresie potencjału od 0,50 do 0,65 V.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Na rys. 49 przedstawiono amperometryczną odpowiedź czujnika CuO–CS<sub>100</sub>/GCE oraz CuO<sub>100</sub>/GCE przy potencjale 0,6 V podczas regularnego wstrzykiwania 10 μl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworu glukozy. Dla CuO–CS<sub>100</sub>/GCE stały, stabilny sygnał prądowy uzyskano w ciągu 6 s od momentu dodania roztworu glukozy, co wskazuje na szybką odpowiedź czujnika. Elektroda wykazała czułość wynoszącą 503,129 μA mmol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup> cm<sup>-2</sup>, w zakresie liniowości 50 μmol dm<sup>-3</sup> – 1 mmol dm<sup>-3</sup> ( $R^2 = 0,9990$ ) i z niską granicą wykrywalności wynoszącą 11,07 μmol dm<sup>-3</sup>.

Dla porównania wyznaczono czułość CuO/GCE, która wynosi 263,63 μA mmol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup> cm<sup>-2</sup> w zakresie liniowości od 50 μmol dm<sup>-3</sup> do 1 mmol dm<sup>-3</sup> ( $R^2 = 0,9957$ ) i granicy wykrywalności wynoszącej 32 μmol dm<sup>-3</sup>.

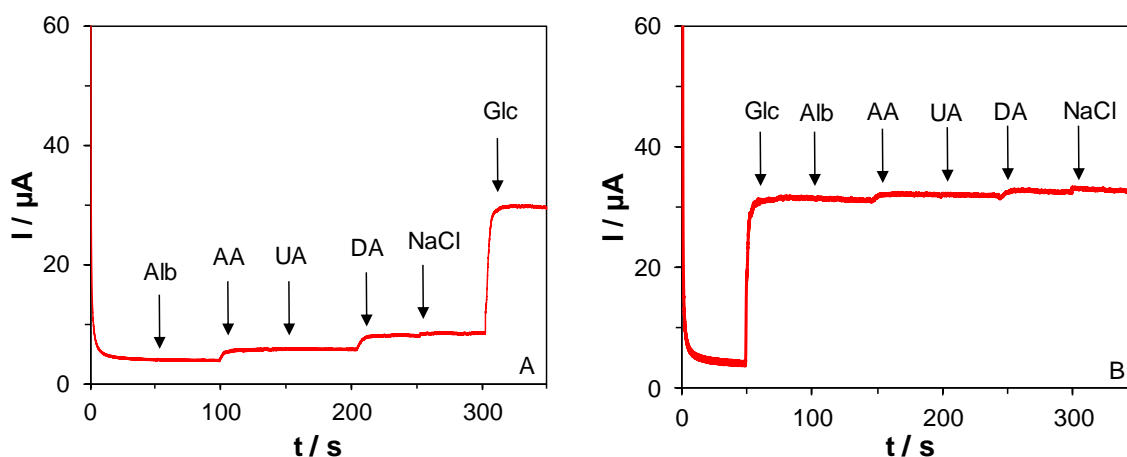


**Rys. 49.** Amperometryczna odpowiedź czujnika CuO–CS/GCE (a) oraz CuO/GCE (b) przy potencjale 0,6 V podczas sukcesywnego dodawania 10 μL glukozy (0,1 mol dm<sup>-3</sup>) (A). Zależność natężenia prądu w funkcji stężenia glukozy dla CuO–CS/GCE (B) oraz CuO/GCE (C) wyznaczona na podstawie zarejestrowanych amperogramów.

#### 7.4. Selektyność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność CuO–CS/GCE

Ze względu na fakt, że czujniki oparte na tlenkach metali są dość często narażone na zatrucie poprzez adsorpcję jonów chlorkowych, zbadano wpływ jonów Cl<sup>-</sup> na aktywność czujnika CuO–CS/GCE. Ponadto dokonano oceny pracy czujnika w obecności innych substancji elektroaktywnych, takich jak kwas askorbinowy (AA), kwas moczowy (UA), dopamina (DA) oraz albumina (Alb), które mogą znacząco zakłócać oznaczanie glukozy.

Jak pokazano na rys. 50 odpowiedź prądowa uzyskana po dodaniu substancji zakłócających jest znikoma i stanowi od 0,0 do 9,8% (rys. 50A) i 0,0 – 3,7% (rys. 50B) w porównaniu z glukozą. Najniższe wartości zanotowano dla albuminy a najwyższe dla dopaminy. Wyniki te wskazują, że czujnik CuO–CS<sub>100</sub>/GCE jest odporny na zatrucia jonami chlorkowymi i wykazuje wysoką selektywność w stosunku do glukozy.



**Rys. 50.** Amperometryczna odpowiedź czujnika CuO–CS/GCE w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH po dodaniu 1,7 · 10<sup>-2</sup> g/l Alb, 0,1 mmol dm<sup>-3</sup> AA, UA, DA i 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl przy braku (A) i obecności 1 mmol dm<sup>-3</sup> glukozy w roztworze (B).

Odtwarzalność czujnika zbadano poprzez pomiar jego odpowiedzi prądowej dla dziewięciu identycznie przygotowanych elektrod CuO–CS/GC przy 0,6 V (vs. Ag/AgCl). Względne odchylenie standardowe wynosi 3,0%. Wynik wskazuje, że przygotowany czujnik charakteryzuje się bardzo wysoką odtwarzalnością.

Powtarzalność badano poprzez wykonanie 9 pomiarów dla jednego czujnika. Rejestrowano odpowiedzi prądowe przy stężeniu glukozy wynoszącym 0,5 mmol dm<sup>-3</sup>. Wartość RSD wynosi 1,9%, co wskazuje na dobrą powtarzalność czujnika.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Długoterminową stabilność czujnika CuO-CS<sub>100</sub>/GCE zbadano przez pomiar natężenia prądu w obecności 0,5 mM glukozy w układzie. Wyniki pokazują, że spadek bieżącej odpowiedzi prądowej wynosi około 0,5% dziennie przez pierwsze 3 dni. Po tygodniu odnotowano 2% a po dwóch tygodniach 5% spadek. W ciągu czterech tygodni przechowywania czujnika w warunkach otoczenia (25 °C i wilgotności 50 – 60%) zostało zachowane 93,5% jego pierwotnej czułości.

## 8. Otrzymywanie i charakterystyka Ni(OH)<sub>2</sub>-CS

### 8.1. Synteza kompozytu Ni(OH)<sub>2</sub>-CS

Metoda hydrotermalna wykorzystana została do syntezy Ni(OH)<sub>2</sub>-CS. Zmieniając warunki procesu (temperaturę i czas syntezy) otrzymano szereg kompozytów Ni(OH)<sub>2</sub>-CS. Stosowane w pracy skróty oznaczeń otrzymanych materiałów wraz z warunkami syntezy przedstawia tabela 10.

**Tabela 10.** Skróty nazw stosowane dla kompozytów Ni(OH)<sub>2</sub>-CS

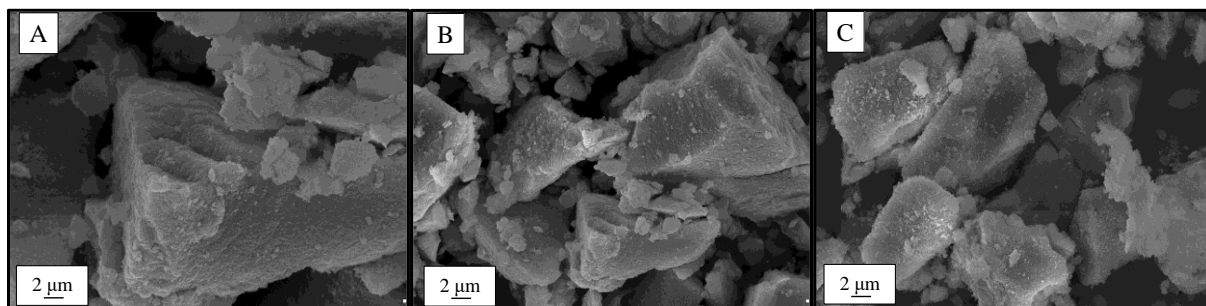
Skrót	Warunki syntezy	
	T / °C	t / h
Ni(OH) <sub>2</sub> -CS_80	80	18
Ni(OH) <sub>2</sub> -CS_100	100	18
Ni(OH) <sub>2</sub> -CS_120	120	18
Ni(OH) <sub>2</sub> -CS_140	140	18
Ni(OH) <sub>2</sub> -CS_9	100	9
Ni(OH) <sub>2</sub> -CS_18	100	18
Ni(OH) <sub>2</sub> -CS_27	100	27

### 8.2. Charakterystyka strukturalna i elektrochemiczna

Wytworzone kompozyty analizowano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej. Na podstawie analizy obrazów SEM przedstawionych na rys. 51 i 52 można dostrzec różnice w strukturze materiałów, które wytworzono

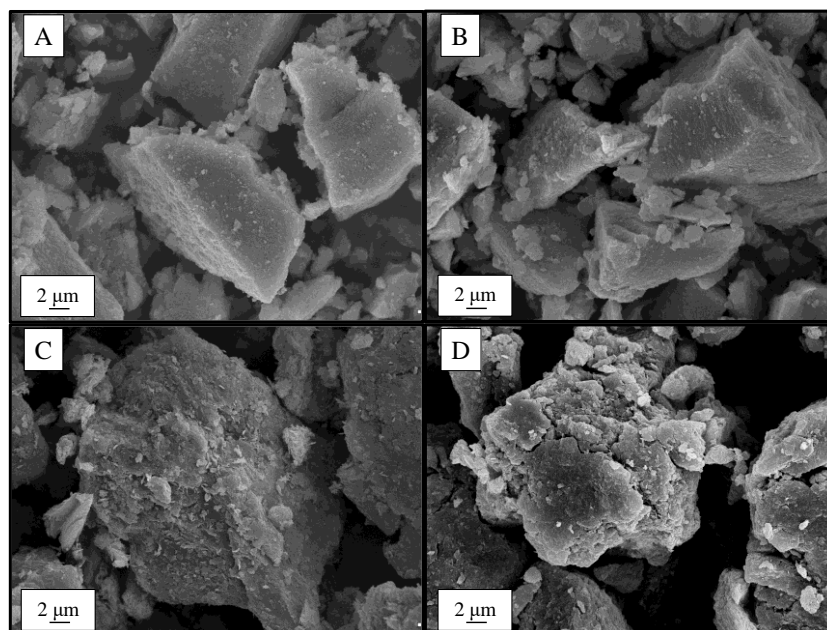
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

w temperaturach 80 – 100 °C w czasie 18 h oraz materiałów otrzymanych w stałej temperaturze (100 °C) w czasie 9, 18, 27 h.



**Rys. 51.** Obrazy SEM dla kompozytów Ni(OH)<sub>2</sub>-CS otrzymanych w temperaturze 100 °C w czasie: 9 h (A), 18 h (B) i 27 h (C).

Porównując obrazy SEM dla Ni(OH)<sub>2</sub>-CS otrzymanych w czasie 9, 18, 27 h można zauważyć, że wszystkie materiały charakteryzują się nieregularną strukturą. Prowadząc syntezę przez 9 h otrzymuje się kompozyt o największym rozmiarze cząstek (~ 40 μm). Wydłużenie czasu syntezy prowadzi do powstania cząstek o rozmiarze wynoszącym ok. 20 μm. W przypadku Ni(OH)<sub>2</sub>-CS\_18 można zauważyć także obecność licznych mniejszych nanocząstek (~ 2 μm), które wykazują tendencję do aglomeracji. Na obrazie zarejestrowanym dla Ni(OH)<sub>2</sub>-CS\_27 obserwuje się cząstki o rozmiarze ok. 20 μm oraz nieliczne nanocząstki (~ 2 μm).



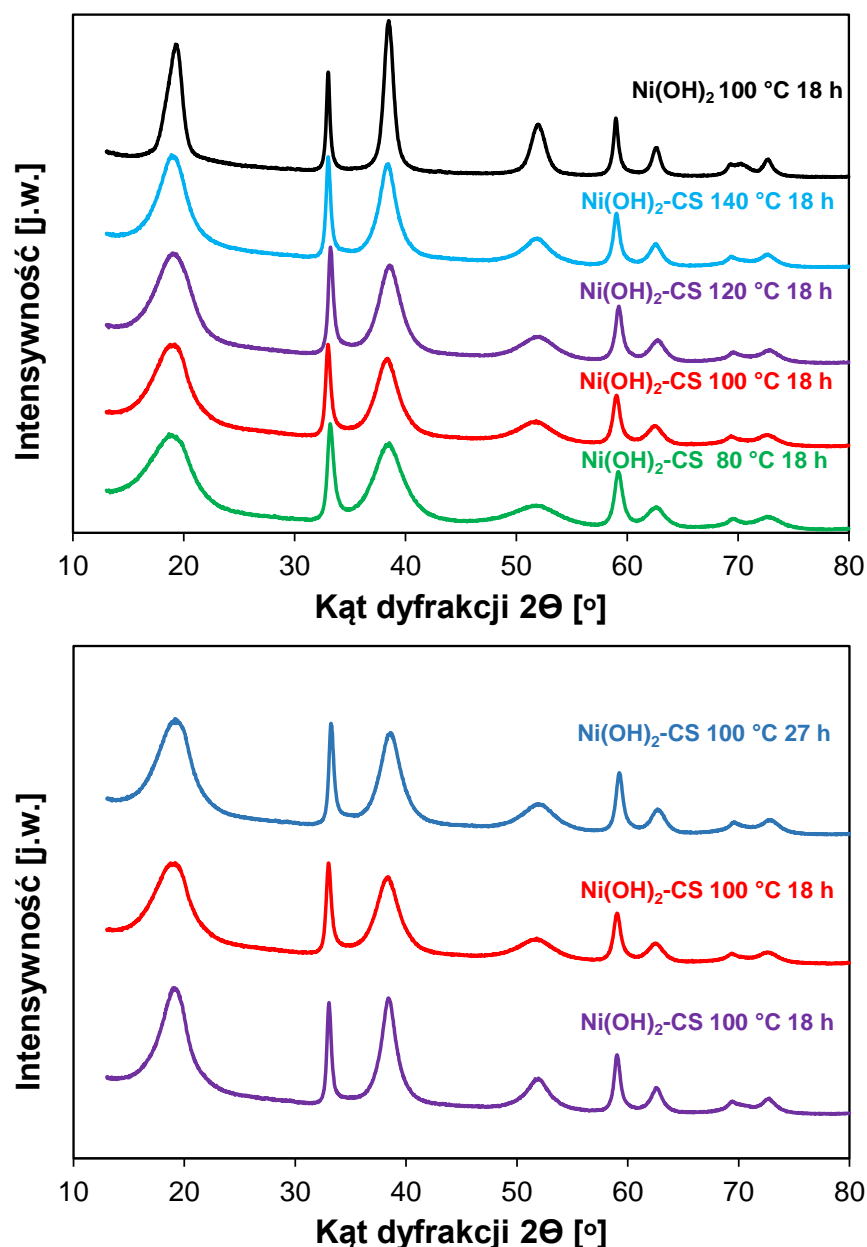
**Rys. 52.** Obrazy SEM dla kompozytów Ni(OH)<sub>2</sub>-CS otrzymanych w temperaturach: 80 °C (A), 100 °C (B), 120 °C (C) i 140 °C (D) w czasie 18 h.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

Obrazy SEM otrzymane dla kompozytów Ni(OH)<sub>2</sub>-CS otrzymanych w temperaturach od 80 °C do 140 °C w czasie 18 h przedstawiono na rys. 52. Można zauważyć, że w niższych temperaturach (80 °C, 100 °C) otrzymujemy cząstki o zbliżonych rozmiarach, które charakteryzują się nieregularną strukturą. Podwyższenie temperatury do 120 °C prowadzi do otrzymania materiału o większym rozmiarze cząstek. Natomiast obraz SEM wykonany dla materiału otrzymanego w 140 °C wskazuje na częściową degradację struktury.

W celu przeprowadzenia dokładniejszej analizy wykorzystano technikę dyfrakcji rentgenowskiej. Na wszystkich zarejestrowanych dyfraktogramach (rys. 53) obserwuje się charakterystyczne piki występujące przy 19,29°, 33,11°, 38,75°, 51,91°, 59,21°, 62,89°, 73,36° odpowiadające płaszczyznom (001), (100), (101), (102), (110), (111), (103) heksagonalnego Ni(OH)<sub>2</sub> (JCPDS nr 14-0117). Nie są widoczne dodatkowe piki. Można także zauważyć, że na wszystkich obrazach XRD sygnał odpowiadający chitozanowi został zakryty przez pik odpowiadający Ni(OH)<sub>2</sub>.

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

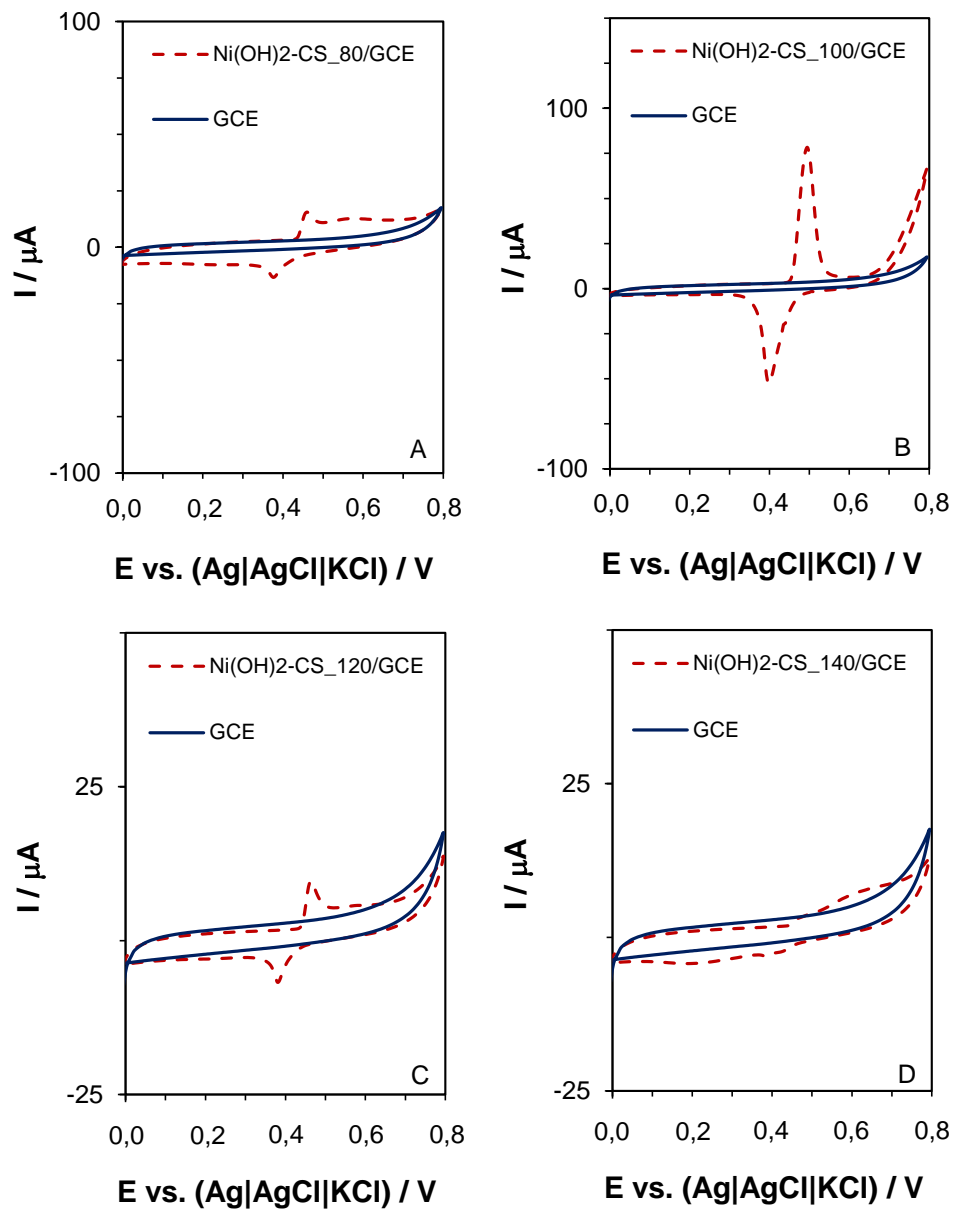


**Rys. 53.** Obrazy XRD kompozytów Ni(OH)<sub>2</sub>-CS otrzymanych w różnych temperaturach (80 – 100 °C) przez 18 h (A) oraz w 100 °C w czasie 9, 18, 27 h (B).

W celu porównania właściwości elektrochemicznych wytworzonych materiałów rejestrowano woltamperogramy cykliczne w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworze NaOH przy szybkości przesuwu potencjału 100 mVs<sup>-1</sup> (rys. 54 i rys. 55). Można zauważyć, że anodowe i katodowe piki odpowiadające reakcji utleniania i redukcji dla pary redox Ni (II)/Ni (III) występują przy potencjałach 0,37 V i 0,47 V. Najwyższe sygnały prądowe uzyskano dla elektrody GC modyfikowanej kompleksem Ni(OH)<sub>2</sub>-CS otrzymanym w 100 °C przez 18 h.

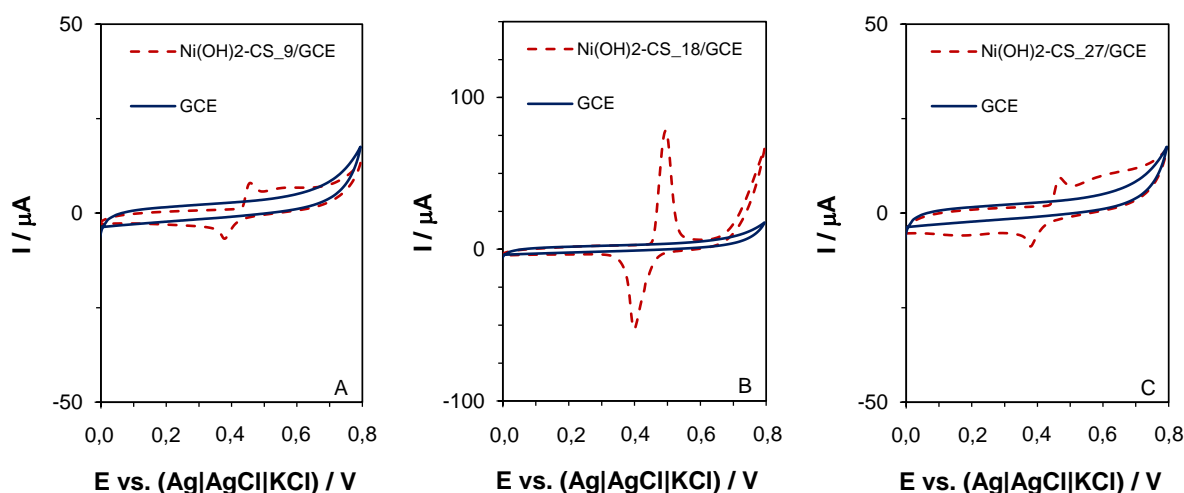


*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 54.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kompozytów  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}$  otrzymanych w temperaturach 80 °C (A), 100 °C (B), 120 °C (C), 140 °C (D).

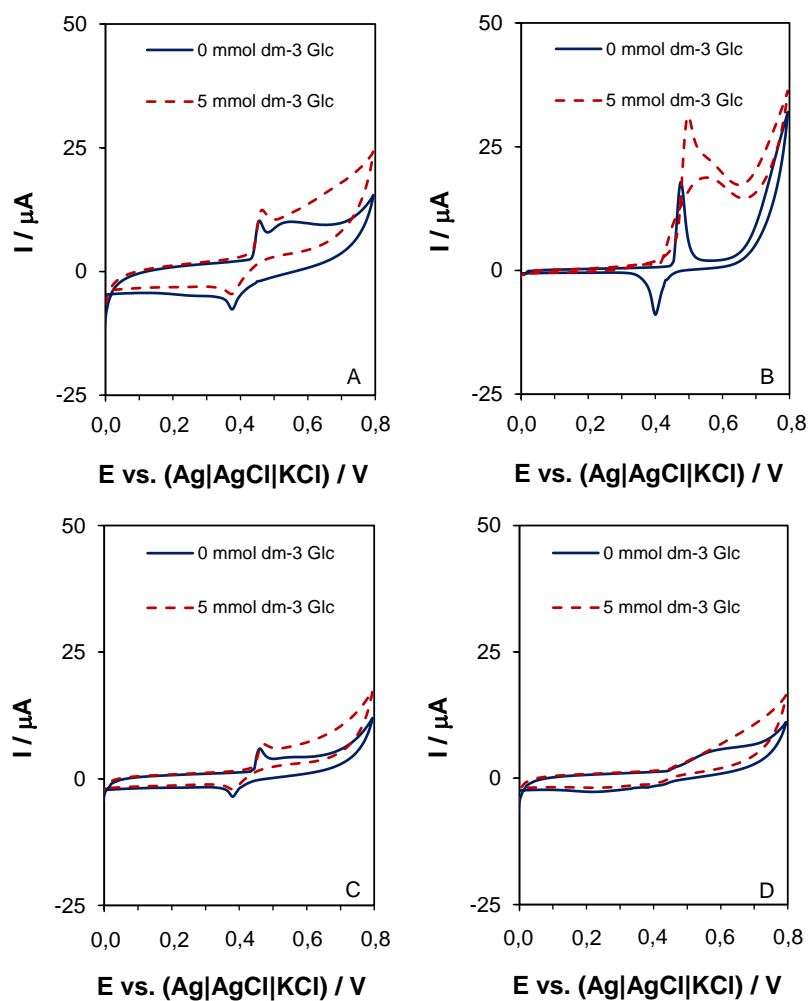
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



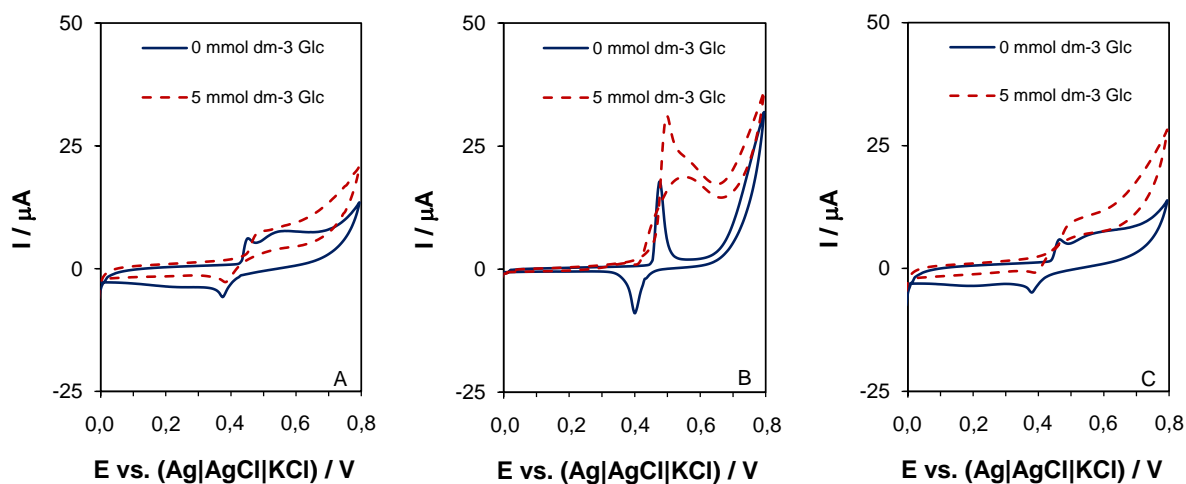
**Rys. 55.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kompozytów  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS}$  otrzymanych w czasie 9 h (A), 18 h (B), 27 h (C).

Woltamperometria cykliczna wykorzystana została także do oceny aktywności elektrokatalitycznej elektrod modyfikowanych kompozytami  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS}$ . Rys. 56 i rys. 57 przedstawiają krzywe woltamperometryczne otrzymane w elektrolicie podstawowym (bez dodatku glukozy) oraz w obecności  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy w układzie. Najwyższy sygnał prądowy uzyskano dla elektrody modyfikowanej  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS}_{100}$  ( $I_a = 20,8 \mu\text{A}$ ). Wzrost temperatury syntezy prowadzi do spadku aktywności elektrokatalitycznej. Dla elektrod modyfikowanych  $\text{Ni}(\text{H})_2\text{-CS}_{120}$  i  $\text{Ni}(\text{H})_2\text{-CS}_{140}$  uzyskano odpowiedzi prądowe wynoszące odpowiednio  $I_a = 7,50 \mu\text{A}$  i  $I_a = 7,31 \mu\text{A}$ . W przypadku  $\text{Ni}(\text{H})_2\text{-CS}_{80}$  otrzymano o 32,69% ( $I_a = 14,0 \mu\text{A}$ ) niższe sygnały w porównaniu do  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS}_{100}$ . Na podstawie woltamperogramów uzyskanych dla kompozytów otrzymanych w temperaturze  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  w czasie 9, 18 i 27 h można stwierdzić, że w wyniku syntezy prowadzonej przez 18 h otrzymano materiał o najwyższej aktywności elektrokatalitycznej. W przypadku wydłużenia czasu syntezy do 27 h, obserwuje się spadek sygnału prądowego o 43,27% ( $I_a = 11,8 \mu\text{A}$ ) w porównaniu do  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS}_{18}$ . Natomiast skrócenie czasu syntezy do 9 h prowadzi do obniżenia odpowiedzi o 52,07% ( $I_a = 9,76 \mu\text{A}$ ).

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 56.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kompozytów  $Ni(OH)_2$ -CS otrzymanych w temperaturach 80 °C (A), 100 °C (B), 120 °C (C), 140 °C (D).

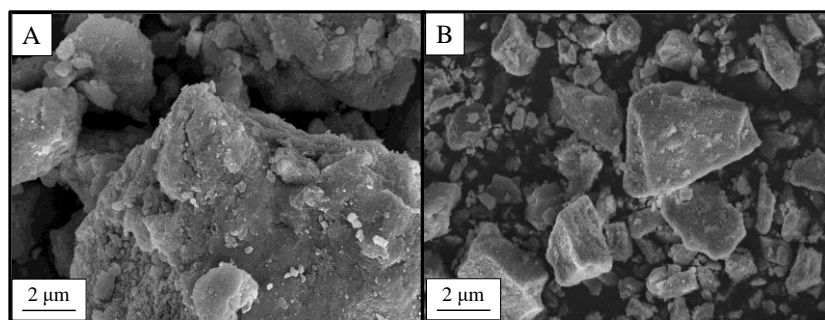


**Rys. 57.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla kompozytów  $Ni(OH)_2$ -CS otrzymanych w czasie 9 h (A), 18 h (B), 27 h (C).

### 8.3. Porównanie właściwości $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}$ i $\text{Ni(OH)}_2$

#### 8.3.1. Charakterystyka strukturalna

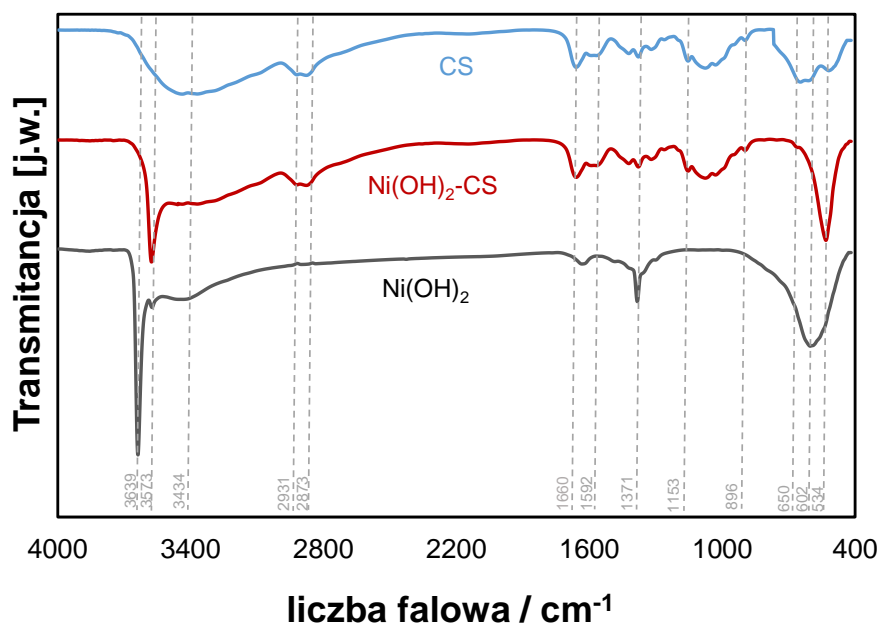
Zsyntetyzowany metodą hydrotermalną kompozyt  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}$  (100 °C, 18 h) porównano z otrzymanym w tych samych warunkach procesu,  $\text{Ni(OH)}_2$ . Na obrazach SEM, uzyskanych dla  $\text{Ni(OH)}_2$  oraz  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}$ , można zauważyć nieznaczne różnice w strukturze tych materiałów (rys. 58),



**Rys. 58.** Obrazy SEM dla  $\text{Ni(OH)}_2$  (A) oraz  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}$  (B) otrzymanych w temperaturze 100 °C w czasie 18 h.

W celu dokładnej analizy porównano widma FTIR uzyskane dla CS,  $\text{Ni(OH)}_2$  i  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}$  (rys. 59). W przypadku  $\text{Ni(OH)}_2$  i  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}$  obserwuje się pasma występujące przy częstotliwościach 3639 oraz 3573  $\text{cm}^{-1}$ , które wskazują na obecność izolowanych grup hydroksylowych. Szerokie pasmo absorpcji przy 3434  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada wiązaniom rozciągającym – OH. Natomiast pasma pojawiające się przy długościach 602 i 534  $\text{cm}^{-1}$  można przypisać wiązaniom zginającym Ni – O – H. Kompozyt  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}$  dodatkowo posiada pasma charakterystyczne dla chitozanu. Przy długościach 2931 i 2873  $\text{cm}^{-1}$  obserwuje się drgania rozciągające – CH, natomiast charakterystyczne pasma występujące przy 1660  $\text{cm}^{-1}$  i 1592  $\text{cm}^{-1}$  są przypisane odpowiednio do drgań rozciągających C = O (pasma amidowe I) i drgań zginających – NH<sub>2</sub> (pasma amidowe II). Pasma występujące przy długości 1153  $\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym wiązań C – O w pierścieniach piranozowych. Pik pojawiający się przy 896  $\text{cm}^{-1}$  można przypisać deformacji C – H wiązań  $\beta$ -1,4-glikozydowych. Otrzymane wyniki potwierdzają powstanie kompozytu  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}$ .

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

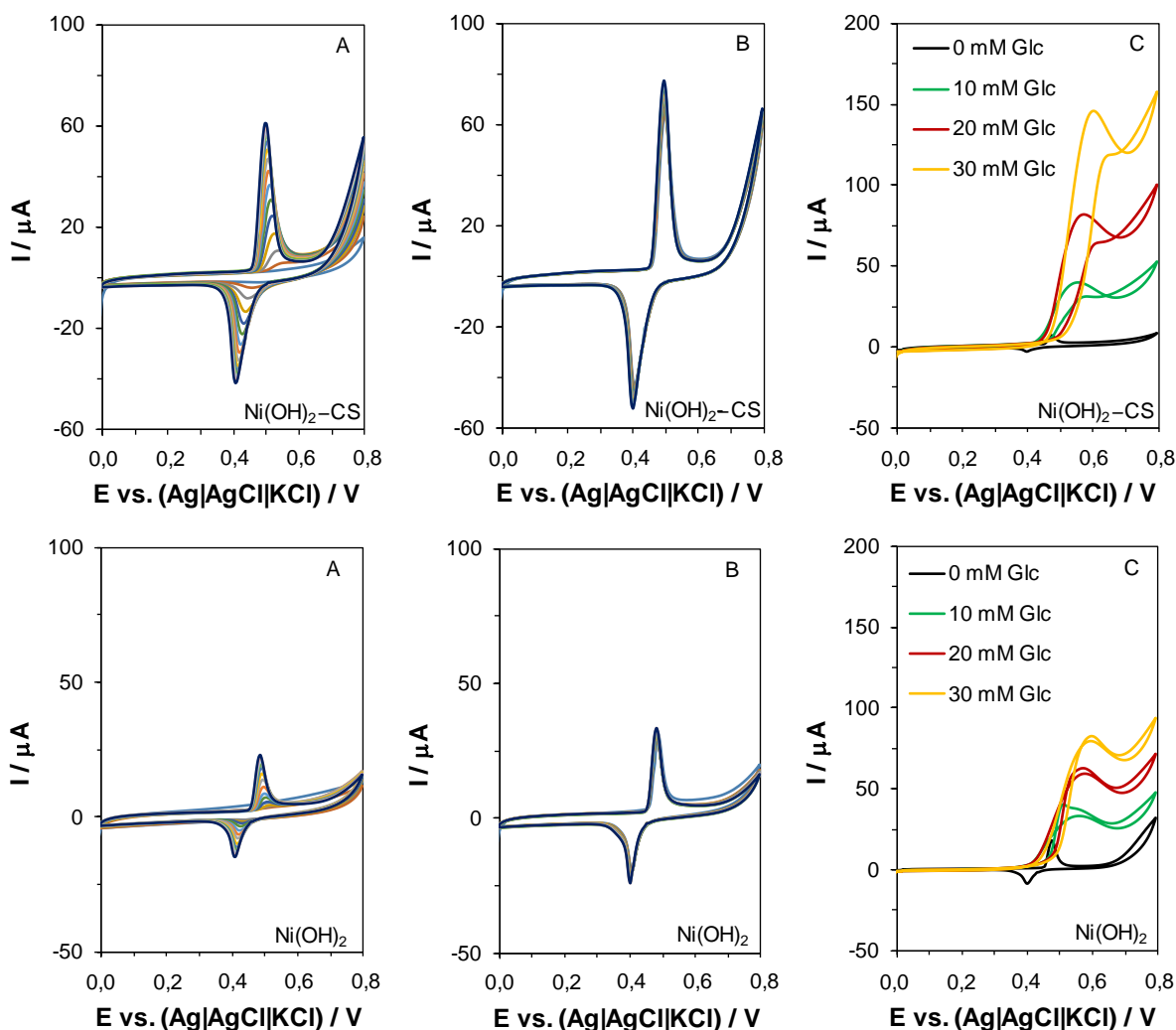


*Rys. 59. Widma FTIR Ni(OH)<sub>2</sub>, CS i Ni(OH)<sub>2</sub>-CS.*

### 8.3.2. Charakterystyka elektrochemiczna

W kolejnym etapie badań porównano właściwości elektrochemiczne wytworzonych materiałów. W tym celu rejestrowano woltamperogramy cykliczne dla elektrody GC zmodyfikowanej Ni(OH)<sub>2</sub>-CS oraz Ni(OH)<sub>2</sub> przy szybkości przesuwu potencjału 100 mVs<sup>-1</sup> w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH (rys. 60A i B). Na otrzymanych krzywych woltamperometrycznych można zauważyć, że piki odpowiadające parze Ni (II)/Ni (III) występują przy tych samych wartościach potencjału, jednak w przypadku elektrody modyfikowanej kompozytem uzyskano ponad dwukrotnie wyższe sygnały prądowe ( $I_a = 75 \mu\text{A}$ ,  $I_k = 52.1 \mu\text{A}$ ) w porównaniu z elektrodą Ni(OH)<sub>2</sub>/GC ( $I_a = 31 \mu\text{A}$ ,  $I_k = 24.5 \mu\text{A}$ ).

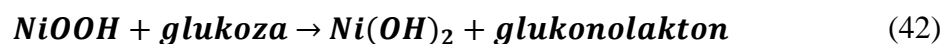
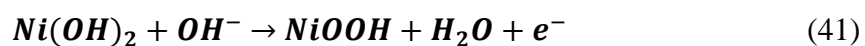
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 60.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS/GCE}$  oraz  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{GCE}$ : pierwsze 15 cykli (A), kolejne 15 cykli (B) przy szybkości przesuwu potencjału  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane po dodaniu  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $30 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy do  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH przy szybkości przesuwu potencjału  $50 \text{ mVs}^{-1}$  (C).

Na rys. 60C przedstawiono woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS/GCE}$  oraz  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{GCE}$  przy szybkości przesuwu potencjału  $50 \text{ mVs}^{-1}$  w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH bez dodatku glukozy oraz w obecności  $10$ ,  $20$  oraz  $30 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy. Utlenianie glukozy na elektrodzie modyfikowanej  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS/GC}$  oraz  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{GC}$  obserwuje się jako wzrost anodowego piku prądowego przy jednoczesnym zmniejszeniu piku katodowego. Reakcja utleniania glukozy do glukonolaktonu jest katalizowana przez parę redoks Ni (II)/Ni (III) zgodnie z równaniami (41) i (42).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

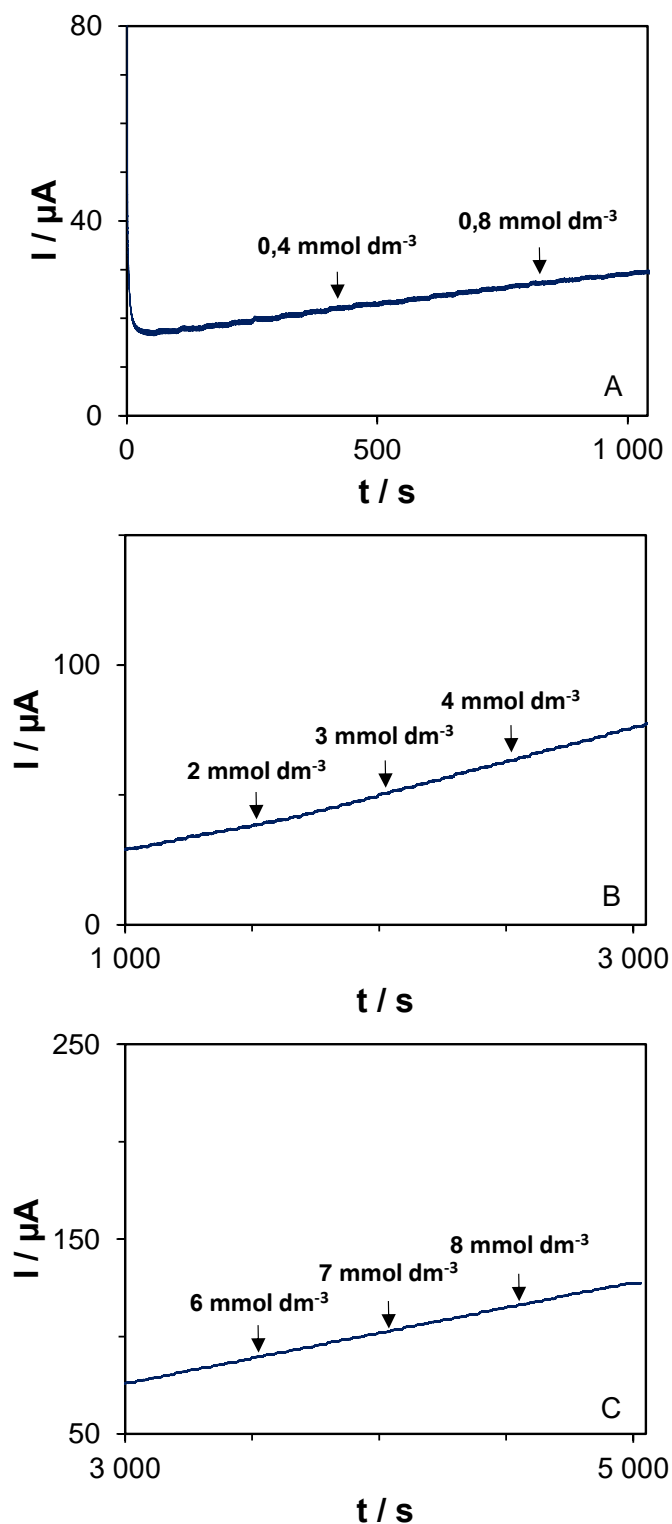


Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że obecność chitozanu wpływa na aktywność elektrokatalityczną przygotowanego materiału. W przypadku Ni(OH)<sub>2</sub>-CS/GCE uzyskano wyższe anodowe piki prądowe. W obecności 30 mmol dm<sup>-3</sup> glukozy w układzie sygnał utleniania glukozy wyniósł 123 μA dla Ni(OH)<sub>2</sub>-CS/GCE, oraz 74 μA dla Ni(OH)<sub>2</sub>/GCE.

### **8.3.3. Pomiary amperometryczne**

W celu oceny możliwości zastosowania Ni(OH)<sub>2</sub>/GCE oraz Ni(OH)<sub>2</sub>-CS/GCE jako amperometryczne czujniki glukozy rejestrowano zależności  $I = f(t)$  przy potencjale 0,6 V w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH. Zgodnie z amperogramami przedstawionymi na rys. 61 i rys. 62 stabilną odpowiedź prądową uzyskano, od momentu dodania roztworu glukozy, w ciągu 10 s dla Ni(OH)<sub>2</sub>/GCE i 7 s dla Ni(OH)<sub>2</sub>-CS/GCE.

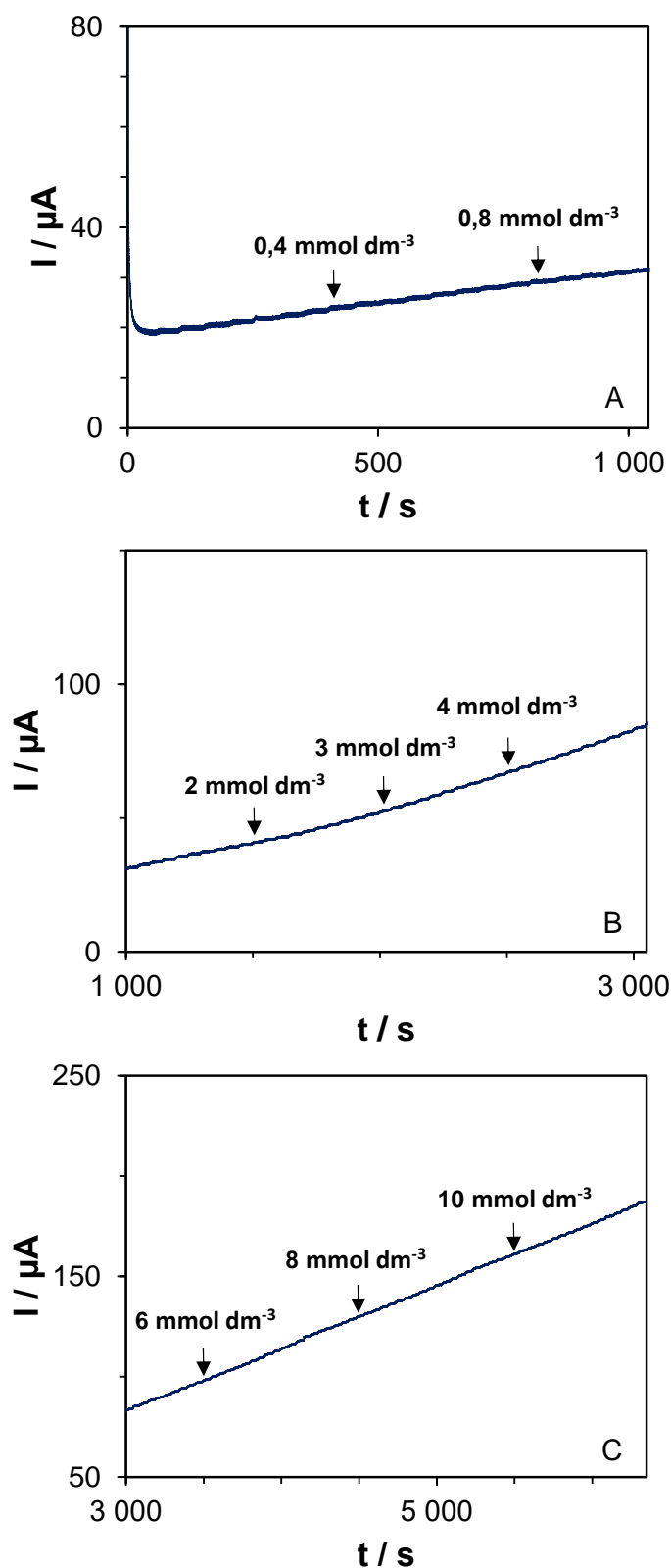
*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 61.** Amperometryczna odpowiedź czujnika  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{GCE}$  przy potencjale 0,6 V (vs. Ag/AgCl) podczas dodawania  $10 \mu\text{l}$   $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu glukozy (A) oraz  $10 \mu\text{l}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu glukozy (B i C) do  $10 \text{ ml}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH.



*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

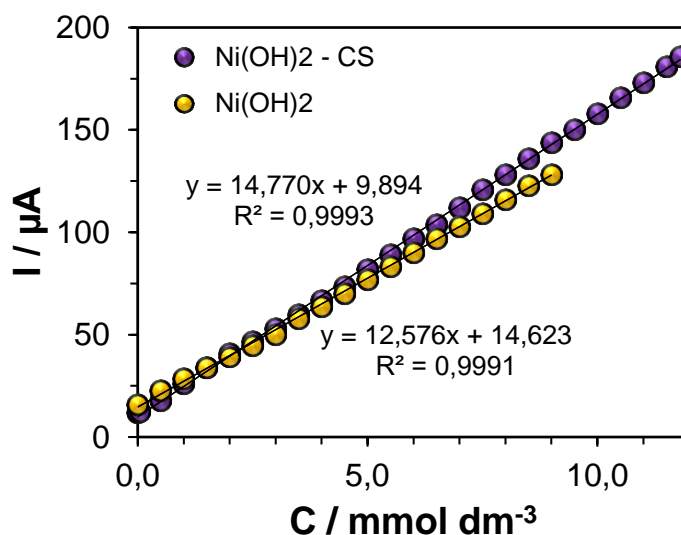


**Rys. 62.** Amperometryczna odpowiedź czujnika  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS/GCE}$  przy potencjale 0,6 V (vs. Ag/AgCl) podczas dodawania  $10 \mu\text{l}$   $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu glukozy (A) oraz  $10 \mu\text{l}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu glukozy (B i C) do  $10 \text{ ml}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Na rys. 63 przedstawiono liniową zależność między amperometryczną odpowiedzią czujnika a stężeniem glukozy. Ni(OH)<sub>2</sub>-CS/GCE wykazuje liniowość w zakresie 0,05 – 11,8 mmol dm<sup>-3</sup> (R<sup>2</sup> = 0,9993) z granicą wykrywalności wynoszącą 42,40 μmol dm<sup>-3</sup> i czułością 211,46 μA mmol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup> cm<sup>-2</sup>. Natomiast Ni(OH)<sub>2</sub>/GCE posiada węższy zakres liniowości wynoszący 0,05 – 9,0 mmol dm<sup>3</sup>, (R<sup>2</sup> = 0,9991) i wyższą granicę wykrywalności (45,10 μmol dm<sup>3</sup>). Elektroda charakteryzuje się niższą czułością wynoszącą 179,66 μA mmol<sup>-1</sup>dm<sup>3</sup> cm<sup>-2</sup>.

Wyższa czułość, niższa granica wykrywalności oraz szerszy zakres liniowości Ni(OH)<sub>2</sub>-CS/GCE może wynikać z synergistycznego działania Ni(OH)<sub>2</sub> z chitozaniem.

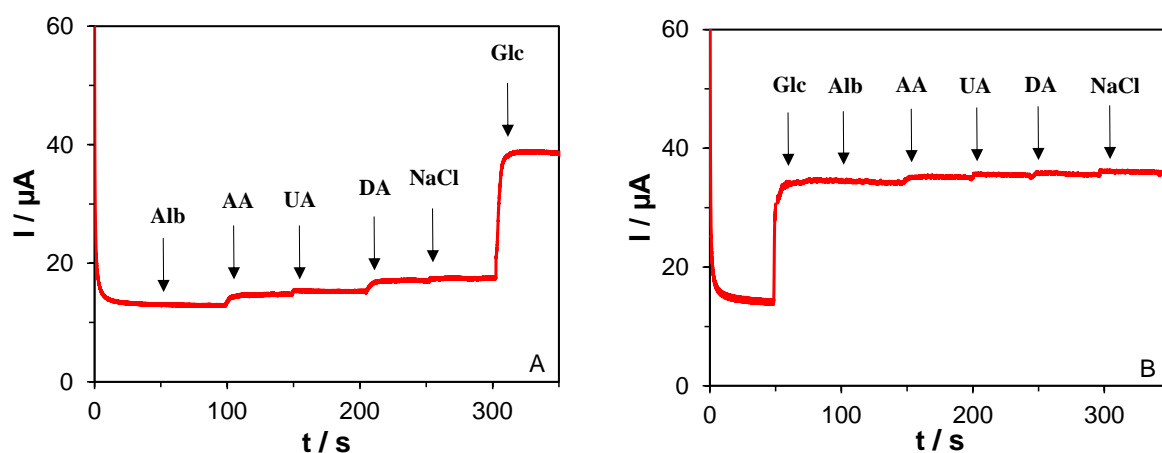


**Rys. 63.** Zakres liniowości dla elektrody GC modyfikowanej Ni(OH)<sub>2</sub>-CS i Ni(OH)<sub>2</sub>.

#### 8.3.4. Selektywność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność Ni(OH)<sub>2</sub>-CS/GCE

Na podstawie amperogramu zarejestrowanego dla Ni(OH)<sub>2</sub>-CS/GCE można zauważyć, że odpowiedź prądowa uzyskana po dodaniu substancji zakłócających (Alb, AA, UA, DA, Cl<sup>-</sup>) jest znikoma i stanowi od 0,0 do 7,5% (rys. 64A) i 0,0 – 4,5% (rys. 64B) w porównaniu z glukozą. Podobnie jak w przypadku czujników opartych na CuO-CS, dla Ni(OH)<sub>2</sub>-CS najniższe wartości zanotowano dla albuminy a najwyższe dla dopaminy i kwasu askorbinowego. Wyniki te wskazują, że przygotowany czujnik wykazuje wysoką selektywność w stosunku do glukozy.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 64.** Amperometryczna odpowiedź czujnika  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS/GCE}$  w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  po dodaniu  $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ g/l Alb}$ ,  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ AA}$ ,  $\text{UA}$ ,  $\text{DA}$  i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$  przy braku (A) i obecności  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy w roztworze (B).

Odtwarzalność nieenzymatycznego czujnika  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS/GCE}$  została oceniona poprzez porównanie sygnałów prądowych uzyskanych dla dziewięciu przygotowanych elektrod. Wartość RSD wynosi 1,4%, co wskazuje na dobrą odtwarzalność czujnika.

Powtarzalność badano poprzez rejestrację amperometrycznej odpowiedzi czujnika wykonując 9 pomiarów w obecności  $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy. Wartość RSD wynosi 1,1% co wskazuje na dobrą powtarzalność czujnika.

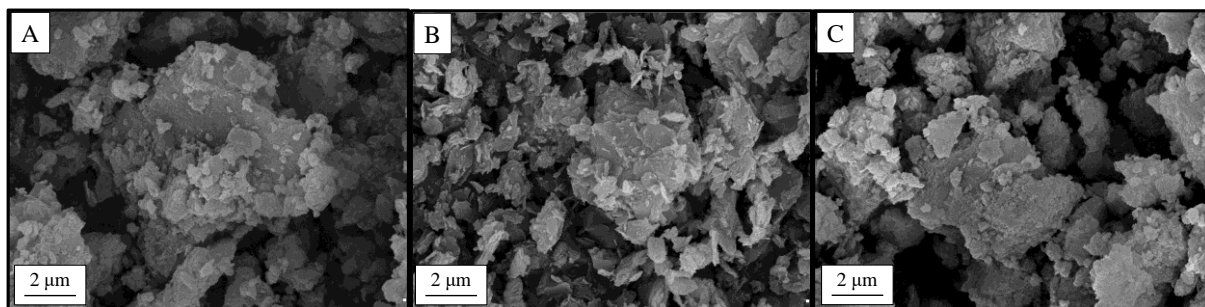
W celu określenia długoterminowej stabilności czujnika rejestrowano amperometryczną odpowiedź czujnika w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  w obecności  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  glukozy, pomiary wykonywano przez cztery tygodnie. Po 7 dniach obserwuje się spadek odpowiedzi prądowej o 1,4%. Po miesiącu sygnał prądowy wynosi 94,1% początkowej wartości co świadczy o wysokiej stabilności czujnika.

## **9. Otrzymywanie i charakterystyka CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>**

Analiza danych uzyskanych dla CuO–CS i Ni(OH)<sub>2</sub>–CS pozwoliła na wybranie optymalnych warunków syntezy CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>–CS. W pierwszym etapie badań otrzymano CuO–Ni(OH)<sub>2</sub> bez chitozanu. Przygotowano mieszaniny reakcyjne, w których stosunek molowy Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> do Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> wynosił 3:1, 1:1 i 1:3. Syntezę prowadzono w temperaturze 100 °C w czasie 18 h. Otrzymane materiały oznaczono odpowiednio Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO (3:1), Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO (1:1), Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO (1:3).

### **9.1. Charakterystyka strukturalna**

Na rys. 65 przedstawiono strukturę wytworzonych materiałów. Zastosowane warunki syntezy hydrotermalnej pozwoliły otrzymać CuO o strukturze nanopłytek oraz większe nanocząstki Ni(OH)<sub>2</sub>.

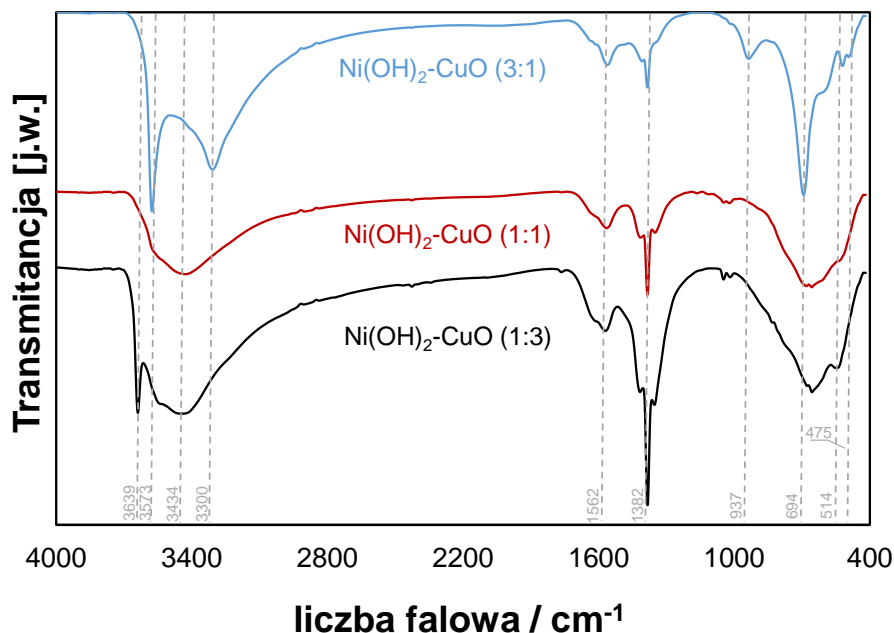


**Rys. 65.** Obrazy SEM dla Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO (3:1) (A), Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO (1:1) (B), Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO (1:3) (C).

Na podstawie obrazów uzyskanych ze skaningowego mikroskopu elektronowego można zauważyć, że nanocząstki Ni(OH)<sub>2</sub> stanowią powierzchnię, na której osadzają się nanopłytki CuO. W przypadku Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO (1:1) zaobserwowano, że Ni(OH)<sub>2</sub> jest w znacznym stopniu pokryty przez CuO. Kiedy stosunek molowy Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> do Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> wynosi 3:1 widoczne jest częściowe pokrycie powierzchni nanopłytkami CuO. Natomiast w przypadku Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO (1:3) następuje aglomeracja nanopłytek CuO i wytworzenie większych nanocząstek skupionych na powierzchni Ni(OH)<sub>2</sub>.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

W celu dokładniejszej analizy porównano widma FTIR otrzymane dla  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (3:1),  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (1:1) oraz  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (1:3) (rys. 66).



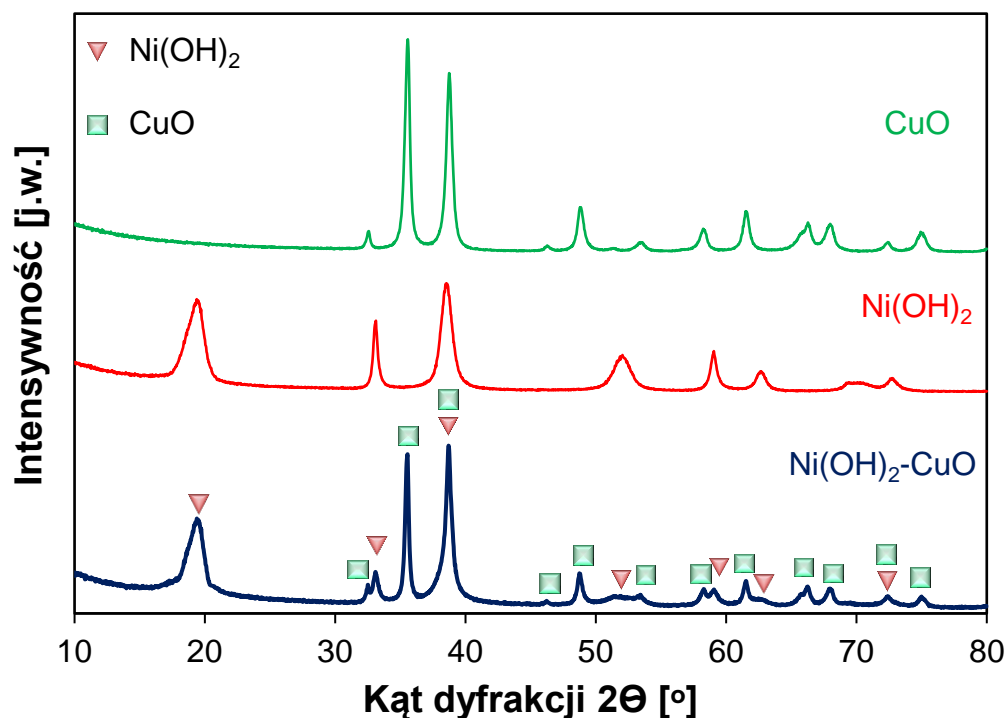
**Rys. 66.** Widma FTIR dla  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (3:1),  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (1:1),  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (1:3).

Pasmo absorpcji przy 475 cm<sup>-1</sup> odpowiada wiązaniom rozciągającym Ni – O, natomiast pasmo 514 cm<sup>-1</sup> przypisuje się wiązaniom zginającym Ni – O – H. Pasmo znajdujące się przy długości 694 cm<sup>-1</sup> można przypisać drganiom rozciągającym Cu – O. Obecność pasm przy 1352 i 1562 cm<sup>-1</sup> odpowiada drganiom zginającym cząsteczki wody. Szerokie pasmo absorpcji obserwuje się przy 3434 cm<sup>-1</sup> co odpowiada wiązaniom rozciągającym – OH. Pasma pojawiające się przy 3573 i 3639 cm<sup>-1</sup> wskazują na obecność izolowanych grup hydroksylowych.

Na rys. 67 przedstawiono obrazy XRD otrzymane dla CuO,  $\text{Ni(OH)}_2$  oraz  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$ . Dla CuO obserwuje się intensywne piki przy 32,50°, 35,47°, 38,73°, 48,64°, 53,45°, 58,34°, 61,42°, 66,25°, 67,85°, 72,43°, 76,86° odpowiadające płaszczyznom (110), (-111), (111), (-202), (020), (202), (-113), (-311), (220), (311), (004) jednoskośnego CuO (JCPDS No 05-0661/01-078-2076). Natomiast dla  $\text{Ni(OH)}_2$  charakterystyczne są piki przy 19,71°, 33,17°, 38,50°, 52,45°, 59,10°, 62,70°, 73,21° odpowiadające płaszczyznom (001), (100), (101), (102), (110), (111), (103) heksagonalnego  $\text{Ni(OH)}_2$  (JCPDS nr 14-0117). Na obrazie XRD zarejestrowanym dla  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  obserwuje się piki charakterystyczne zarówno dla CuO ( $2\theta = 32,89^\circ, 35,47^\circ, 38,73^\circ, 46,62^\circ, 48,91^\circ, 53,27^\circ, 59,01^\circ, 61,49^\circ, 66,44^\circ, 67,89^\circ, 72,25^\circ,$

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

75,33°) oraz dla Ni(OH)<sub>2</sub> (2θ = 19,45°, 33,02°, 38,73°, 51,51°, 58,40°, 62,70°, 72,25°). Zaobserwowano nieznaczne przesunięcia w położeniu niektórych pików dyfrakcyjnych co świadczy o zachowaniu struktury krystalicznej CuO oraz Ni(OH)<sub>2</sub> w Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO. Dodatkowo obserwowany jest spadek intensywności sygnałów przy 19,75°, 38,50°, 52,45°, 59,10°, 62,72° co wskazuje, że nanocząstki Ni(OH)<sub>2</sub> zostały pokryte nanopłytkami CuO.



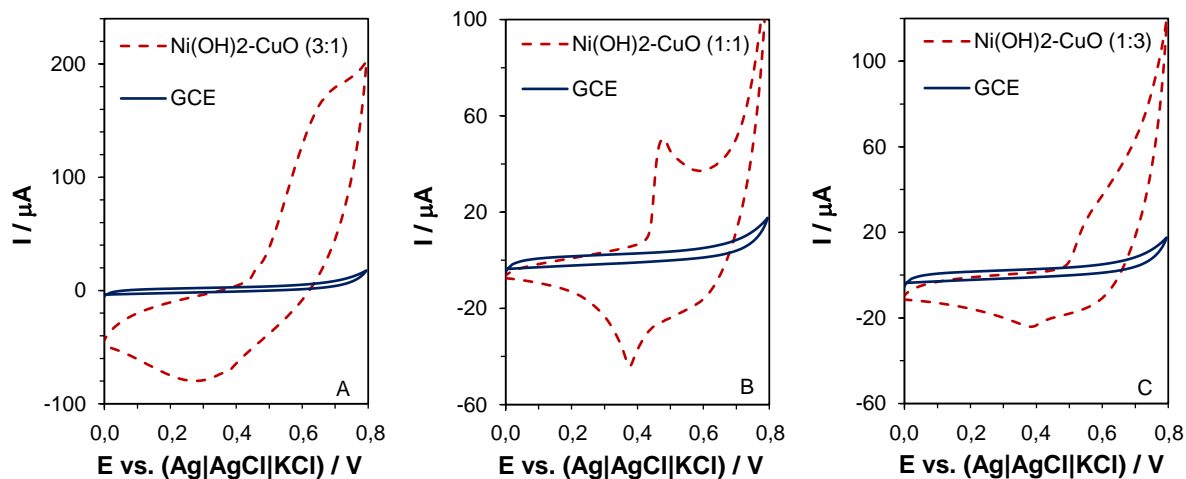
**Rys. 67.** Obrazy XRD otrzymane dla CuO, Ni(OH)<sub>2</sub> i Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO.

## 9.2. Charakterystyka elektrochemiczna

Woltamperometria cykliczna została wykorzystana do porównania i oceny właściwości elektrokatalitycznych elektrod GC modyfikowanych Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO (3:1), Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO (1:1) oraz Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO (1:3). Na rys. 68 przedstawiono woltamperogramy zarejestrowane po 30 cyklach. Można zauważyć wyraźne różnice w kształcie otrzymanych krzywych. W przypadku Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO (3:1)/GCE obserwuje się rozmyte piki pary Ni (II)/Ni (III), natomiast niewidoczne są sygnały charakterystyczne dla Cu (II)/Cu (III). Na woltamperogramie cyklicznym zarejestrowanym dla Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO (1:1)/GCE przy potencjałach 0,38 V i 0,45 V, obserwuje się wyraźne piki utleniania i redukcji dla pary Ni (II)/Ni (III). Dodatkowo w zakresie potencjału 0,50 – 0,65 V obserwuje się sygnały odpowiadające parze Cu (II)/Cu (III).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

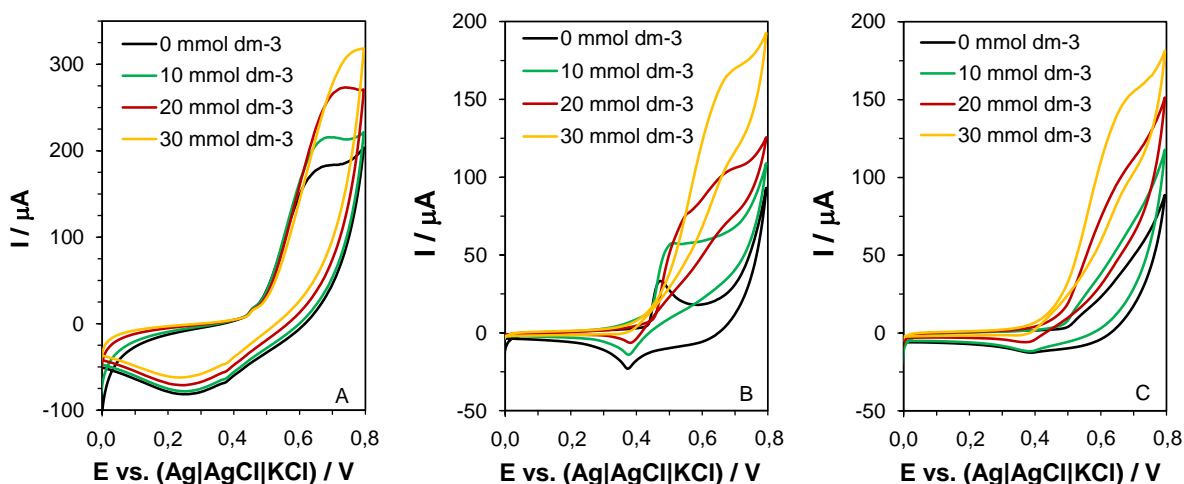
W przypadku elektrody modyfikowanej  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (1:3) piki odpowiadające  $\text{Ni}$  (II)/ $\text{Ni}$  (III) częściowo pokrywają się z sygnałami pary  $\text{Cu}$  (II)/ $\text{Cu}$  (III).



**Rys. 68.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (3:1)/GCE (A),  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (1:1)/GCE (B),  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (1:3)/GCE (C) w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  przy szybkości przesuwu potencjału  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .

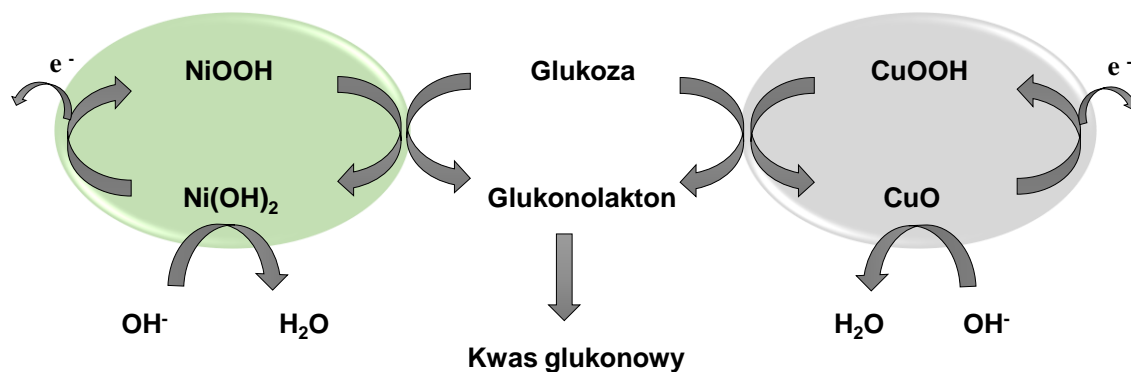
W kolejnym etapie badań porównano aktywność przygotowanych materiałów. Na rys. 69 przedstawione zostały woltamperogramy cykliczne zarejestrowane w elektrolicie podstawowym (bez dodatku glukozy) oraz w obecności 10, 20 i 30  $\text{mmol dm}^{-3}$  glukozy w układzie. Po dodaniu glukozy intensywność piku utleniania wzrasta, co wskazuje, że zarówno  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (3:1),  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (1:1) oraz  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (1:3) mogą być wykorzystane jako katalizatory w procesie elektROUTLENIANIA glukozy.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 69.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (3:1)/GCE (A),  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (1:1)/GCE (B),  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (1:3)/GCE (C) w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH przy szybkości przesuwu potencjału  $50 \text{ mVs}^{-1}$  po dodaniu  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$  i  $30 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy.

Można zauważyć, że skład mieszaniny reakcyjnej ma wpływ na aktywność otrzymanych materiałów.  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  charakteryzujący się wysoką aktywnością elektrokatalityczną w kierunku utleniania glukozy otrzymuje się gdy stosunek molowy  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  do  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  wynosi 1:1. Dla elektrody GC modyfikowanej  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (1:1) uzyskano najwyższe zmiany w odpowiedzi prądowej. Mechanizm utleniania glukozy za pomocą  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  przedstawiono na rys. 70. W środowisku alkalicznym  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  jest początkowo utleniany do  $\text{NiOOH}$ , natomiast  $\text{CuO}$  utlenia się do  $\text{CuOOH}$ . Zarówno  $\text{NiOOH}$  jak i  $\text{CuOOH}$  uczestniczą w procesie elektrokatalitycznego utleniania glukozy do glukonolaktonu, który dalej ulega hydrolizie do kwasu glukonowego.



**Rys. 70.** Mechanizm utleniania glukozy na elektrodzie  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}/\text{GC}$ .

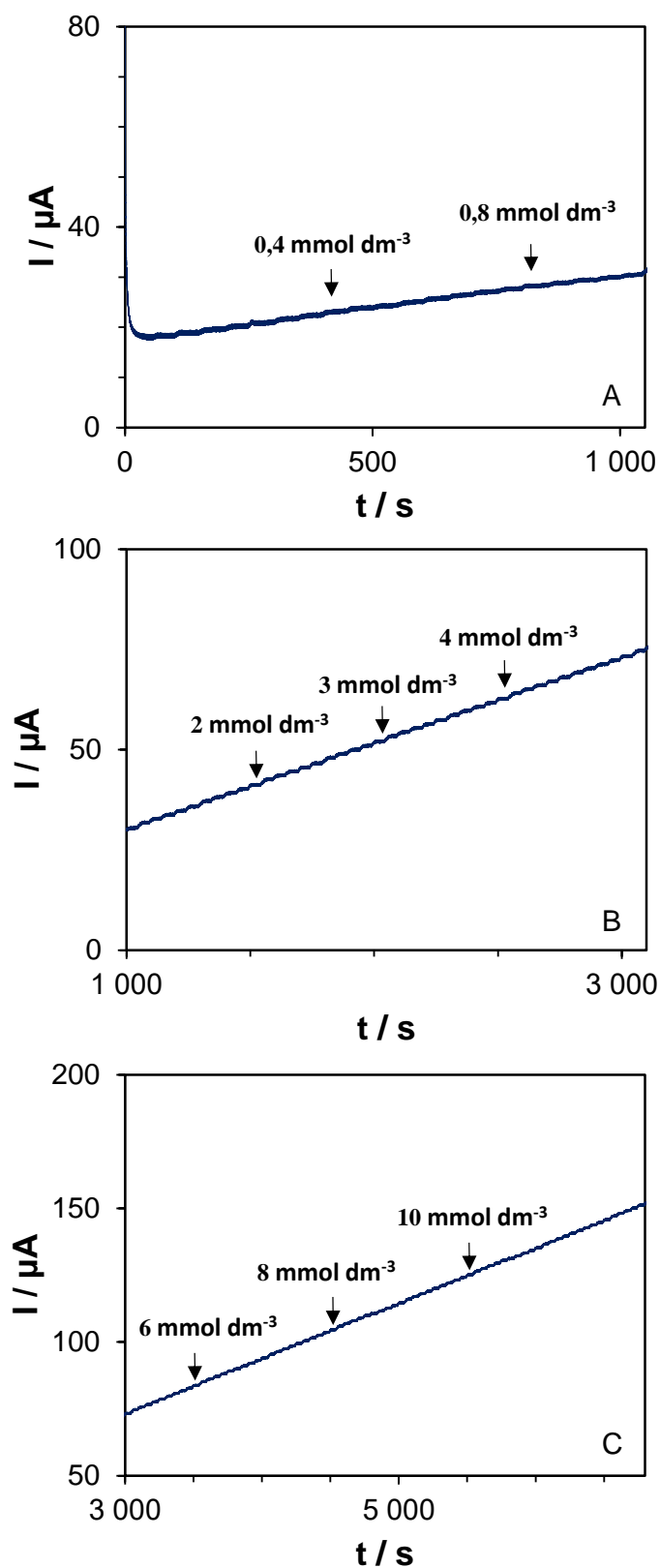


*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

### **9.3. Pomiary amperometryczne**

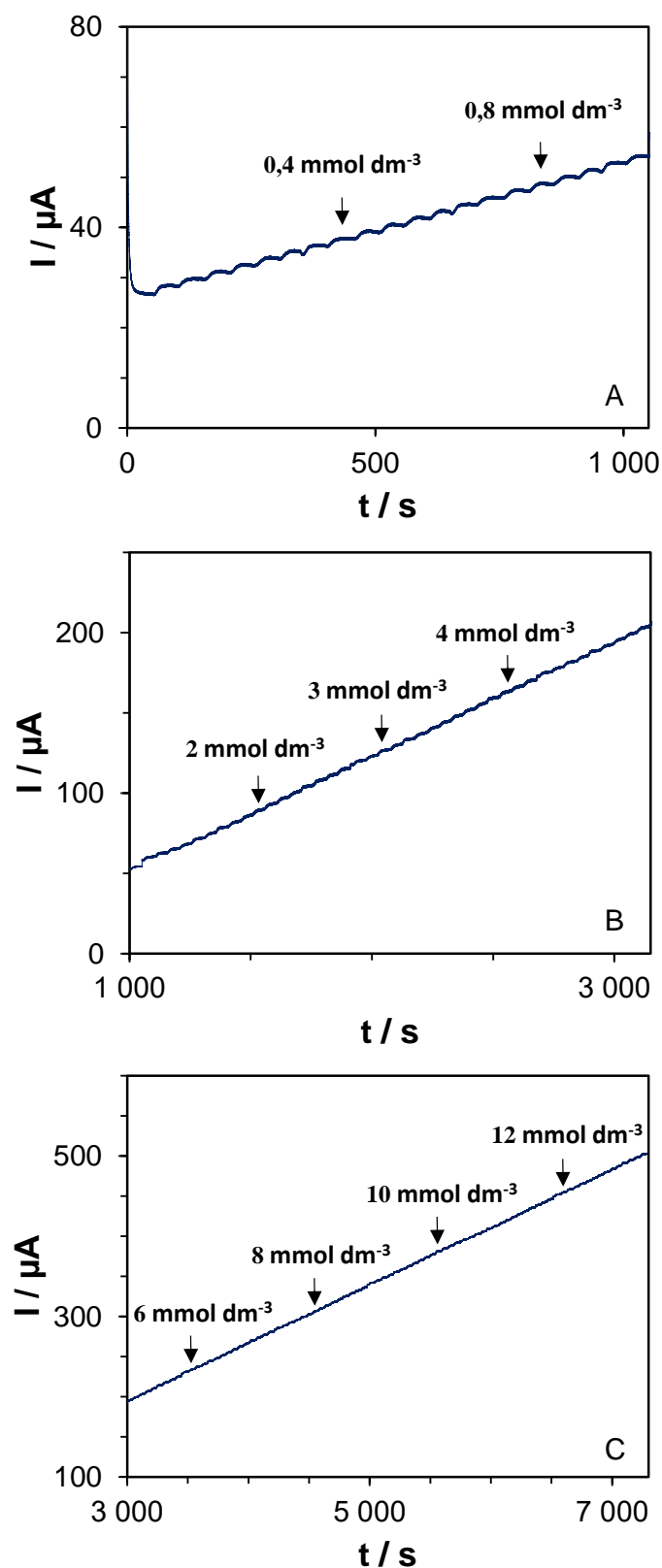
W amperometrycznym wykrywaniu glukozy wykorzystano Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO (3:1)/GCE, Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO (1:1)/GCE, Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO (1:3)/GCE. Rejestrowano zmiany natężenia prądu po każdorazowym dodaniu 10 µl 0,05 mol dm<sup>-3</sup> roztworu glukozy oraz 10 µl 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworu glukozy (rys. 71 – rys. 73). Można zauważyć, że amperometryczna odpowiedź, dla wszystkich przygotowanych elektrod, stopniowo wzrasta podczas dodawania kolejnych porcji roztworu glukozy. Pomiary prowadzono do momentu gdy kolejny dodatek roztworu glukozy nie powodował zmiany w odpowiedzi prądowej czujnika.

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



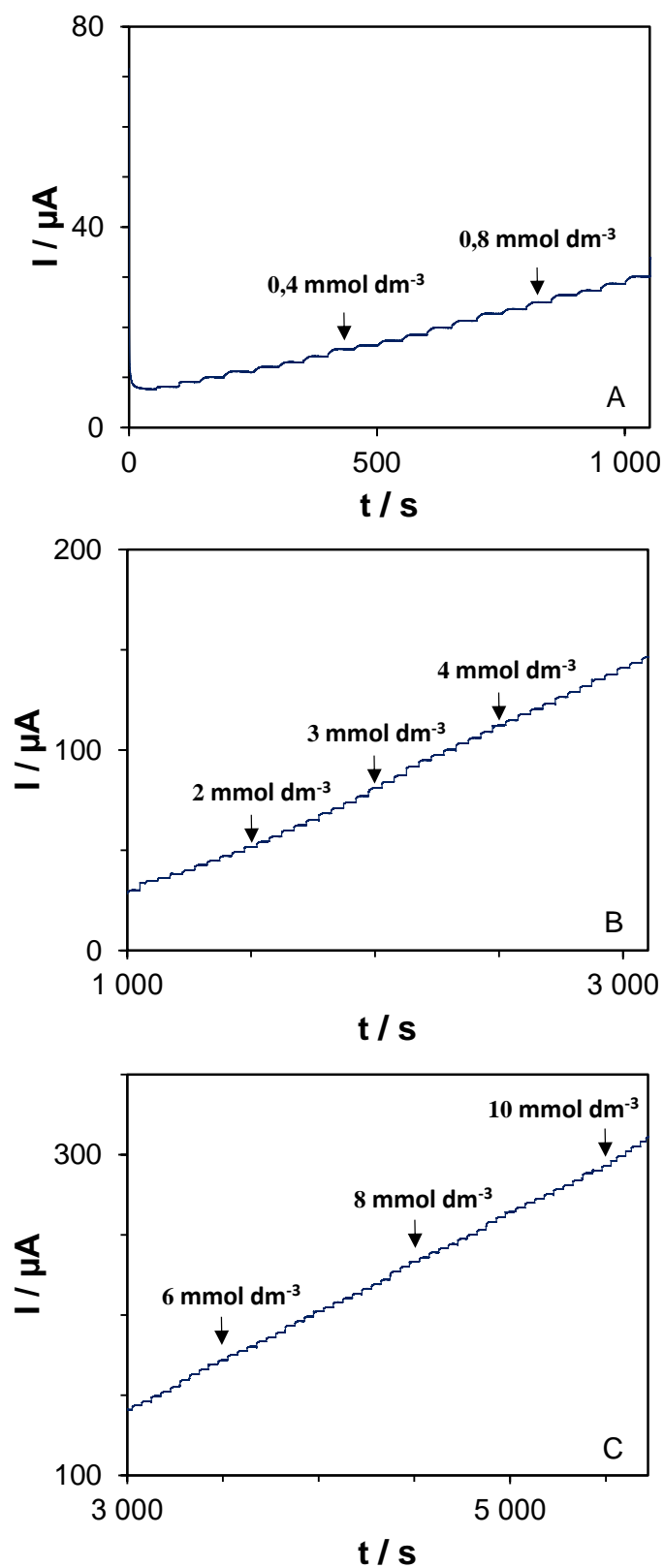
**Rys. 71.** Amperometryczna odpowiedź czujnika  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (3:1)/GCE przy potencjale 0,6 V (vs. Ag/AgCl) podczas dodawania  $10 \mu\text{l}$   $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu glukozy (A) oraz  $10 \mu\text{l}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu glukozy (B i C) do  $10 \text{ ml}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH.

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 72.** Amperometryczna odpowiedź czujnika  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO (1:1)/GCE}$  przy potencjale 0,6 V (vs.  $\text{Ag/AgCl}$ ) podczas dodawania  $10 \mu\text{l}$   $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu glukozy (A) oraz  $10 \mu\text{l}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu glukozy (B i C) do  $10 \text{ ml}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$ .

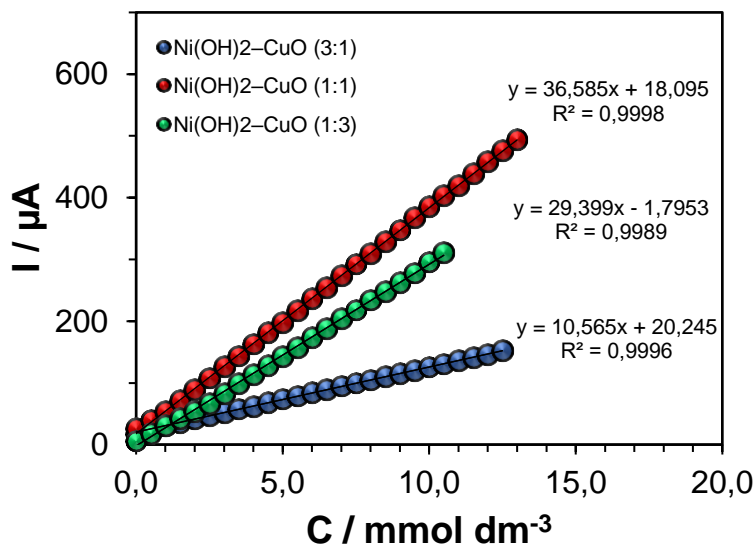
*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 73.** Amperometryczna odpowiedź czujnika  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$  (1:3)/GCE przy potencjale 0,6 V (vs. Ag/AgCl) podczas dodawania  $10 \mu\text{l}$   $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu glukozy (A) oraz  $10 \mu\text{l}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworu glukozy (B i C) do  $10 \text{ ml}$   $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Przygotowane elektrody charakteryzują się szybką odpowiedzią prądową wynoszącą 6s, 4s, 5s odpowiednio dla  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (3:1)/GCE,  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (1:1)/GCE i  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (1:3)/GCE oraz znacznie szerszym zakresem liniowości w stosunku do elektrod modyfikowanych  $\text{CuO-CS}$  czy  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}$ . Najszerszy zakres liniowości, wynoszący 0,05 – 13,3  $\text{mmol dm}^{-3}$  otrzymano dla elektrody modyfikowanej  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (1:1) (rys. 74).



**Rys. 74.** Zakres liniowości dla elektrody GC modyfikowanej  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (3:1),  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (1:1),  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$  (1:3).

W tabeli 11 porównano parametry pracy czujników opartych na kompozytach  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$ . Czujnik  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$ .(1:1)/GCE charakteryzuje się najwyższą czułością wynoszącą 522,64  $\mu\text{A mmol}^{-1}\text{dm}^3 \text{cm}^{-2}$  oraz najniższą granicą wykrywalności (19,94  $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

**Tabela 11.** Parametry pracy czujników  $Ni(OH)_2-CuO$  (3:1)/GCE,  $Ni(OH)_2-CuO$  (1:1)/GCE,  $Ni(OH)_2-CuO$  (1:3)/GCE

Material elektrodowy	Czułość elektrody $\mu A\ mmol^{-1}dm^3\ cm^{-2}$	Liniowość $mmol\ dm^{-3}$	LOD $\mu mol\ dm^{-3}$	$R^2$
$Ni(OH)_2-CuO$ (3:1)	150,93	0,05 – 12,5	40,36	0,9996
$Ni(OH)_2-CuO$ (1:1)	522,64	0,05 – 13,3	19,94	0,9998
$Ni(OH)_2-CuO$ (1:3)	419,99	0,05 – 10,5	27,81	0,9989

#### 9.4. Selektywność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność $Ni(OH)_2-CuO/GCE$

Oceniono wpływ obecności substancji zakłócających na aktywność elektrody modyfikowanej  $Ni(OH)_2-CuO$  (1:1). Badania prowadzono początkowo w układzie bez glukozy, następnie dodano  $1\ mmol\ dm^{-3}$  Glc. Zmiany sygnału prądowego, w momencie dodania do elektrolitu  $0,1\ mmol\ dm^{-3}$  kwasu askorbinowego, kwasu moczowego, dopaminy oraz  $0,1\ mol\ dm^{-3}$  chlorku sodu wyniosły 1,10%, 1,20%, 1,61%, 2,36% (w układzie bez glukozy) oraz 0,75%, 1,12%, 1,50%, 1,70% (w układzie z glukozą). Można zauważyć znikomy wpływ AA, UA i DA zarówno w układzie bez glukozy, jak i w obecności  $1\ mM$  glukozy. W przypadku jonów  $Cl^-$  zmiana sygnału prądowego nie przekracza 2,40%. Otrzymane wyniki świadczą o wysokiej selektywności przygotowanej elektrody.

W celu zbadania odtwarzalności porównano sygnały prądowe uzyskane po dodaniu  $0,5\ mmol\ dm^{-3}$  glukozy dla dziewięciu przygotowanych elektrod. Wartość RSD wynosi 1,6%, co wskazuje na dobrą odtwarzalność czujnika.

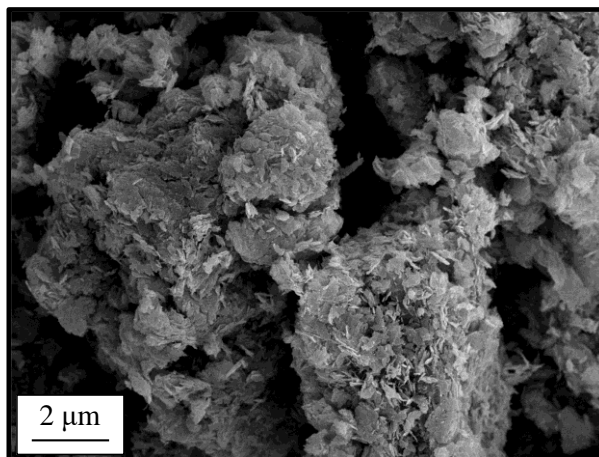
Powtarzalność badano poprzez rejestrację amperometrycznej odpowiedzi czujnika dla 9 próbek zawierających  $0,5\ mmol\ dm^{-3}$  glukozy. Pomiary wykonano dla jednej elektrody  $Ni(OH)_2-CuO/GC$ . Wartość RSD wynosi 1,4% co wskazuje na dobrą powtarzalność czujnika.

W celu określenia długoterminowej stabilności rejestrowano amperometryczną odpowiedź czujnika w  $0,1\ mol\ dm^{-3}$  NaOH w obecności  $1\ mmol\ dm^{-3}$  glukozy, pomiary wykonywano przez miesiąc. Po 7 dniach obserwuje się spadek odpowiedzi prądowej o około 1,5 %, natomiast po miesiącu osiągnęła 92% wartości początkowej.

## 10. Otrzymywanie i charakterystyka CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>–CS

### 10.1. Charakterystyka strukturalna

W kolejnym etapie badań zsyntetyzowano Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO z chitozaniem metodą hydrotermalną (100 °C, 18 h) przy stosunku molowym Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> do Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> wynoszącym 1:1. Na rys. 75 przedstawiono strukturę otrzymanego materiału.



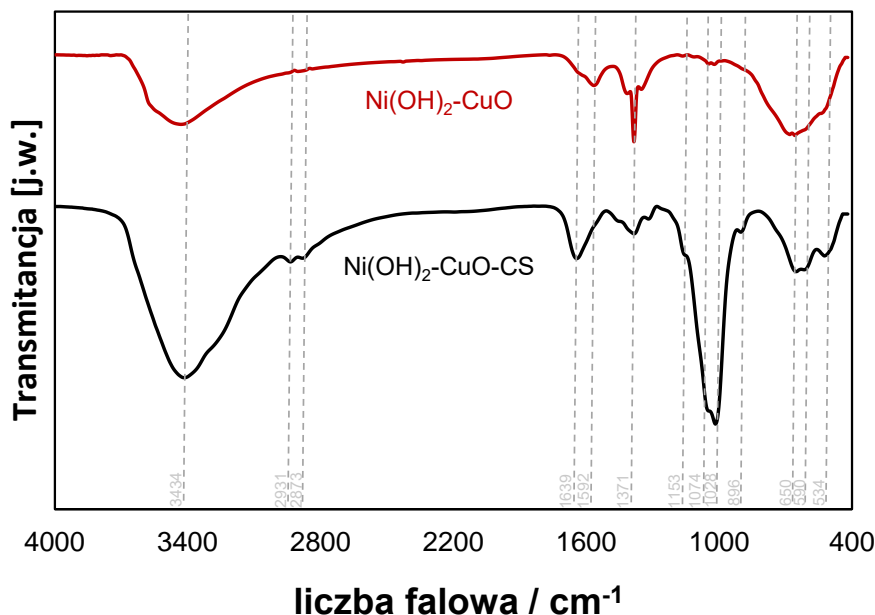
*Rys. 75. Obraz SEM uzyskany dla Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO–CS.*

Można zauważyć różnice w obrazach SEM uzyskanych dla CuO–CS (rys. 46), Ni(OH)<sub>2</sub>–CS (rys. 58), Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO (rys. 65) oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO–CS. W przypadku Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO–CS obserwuje się liczne nanopłytki CuO, które równomiernie pokrywają całą powierzchnię Ni(OH)<sub>2</sub>.

W celu dokładniejszej analizy porównano widma FTIR dla CuO–Ni(OH)<sub>2</sub> oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO–CS (rys. 76). Widmo Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO–CS posiada pasma charakterystyczne dla chitozanu, oraz kompozytu Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO. Obserwujemy szerokie pasmo absorpcji przy 3434 cm<sup>-1</sup> odpowiadające wiązaniom rozciągającym – OH. Natomiast pasma pojawiające się przy długościach 2931 i 2873 cm<sup>-1</sup> można przypisać do drgań rozciągających – CH. Charakterystyczne pasma przy 1639 cm<sup>-1</sup> i 1592 cm<sup>-1</sup> są przypisane odpowiednio do drgań rozciągających C = O (pasmo amidowe I) i drgań zginających – NH<sub>2</sub> (pasmo amidowe II). Piki pojawiające się przy 1153 cm<sup>-1</sup>, 1074 cm<sup>-1</sup> i 1028 cm<sup>-1</sup> odpowiadają drganiom rozciągającym wiązań C – O w pierścieniach piranozowych. Pik pojawiający się przy 896 cm<sup>-2</sup> można przypisać deformacji C – H wiązań β-1,4-glikozydowych. Obecność pasma przy długości 650

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

$\text{cm}^{-1}$  odpowiada drganiom rozciągającym Cu – O. Natomiast pasma pojawiające się przy 590 i  $534 \text{ cm}^{-1}$  można przypisać wiązaniom zginającym Ni – O – H.



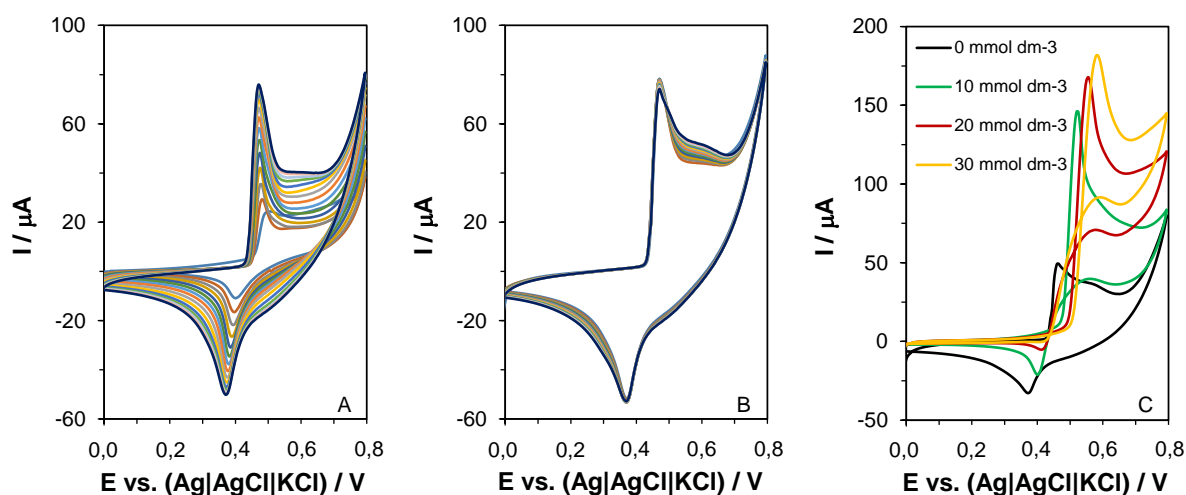
**Rys. 76.** Widma FTIR otrzymane dla  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO-CS}$ .

## 10.2. Charakterystyka elektrochemiczna

Woltamperogramy cykliczne uzyskane dla  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO-CS/GCE}$  (rys. 77) wykazują podobieństwo do woltamperogramów otrzymanych dla  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO (1:1)/GCE}$  (rys. 68). Przy potencjałach 0,38 V i 0,42 V obserwuje się dobrze zdefiniowane piki pary Ni (II)/Ni (III) oraz w zakresie potencjału 0,48 – 0,70 V można zauważyć sygnały odpowiadające parze Cu (II)/Cu (III).



**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



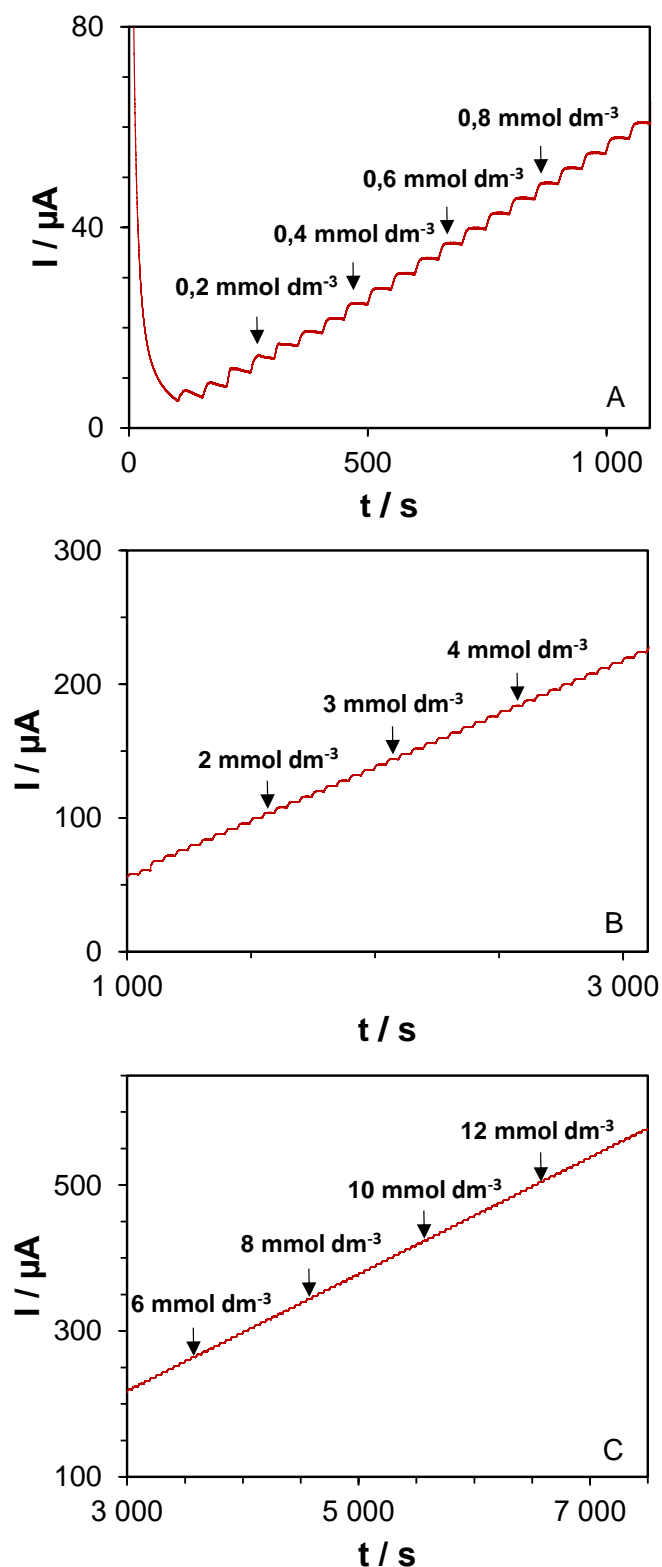
**Rys. 77.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO-CS/GCE}$ : pierwsze 15 cykli (A), kolejne 15 cykli (B) przy szybkości przesuwu potencjału  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane po dodaniu  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $20 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $30 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy do  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH przy szybkości przesuwu potencjału  $50 \text{ mVs}^{-1}$  (C).

Aktywność elektrokatalityczną  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO-CS/GCE}$  badano rejestrując woltamperogramy cykliczne w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH bez dodatku glukozy oraz gdy stężenie glukozy wyniosło 10, 20, 30  $\text{mmol dm}^{-3}$ . Na podstawie krzywych woltamperometrycznych przedstawionych na rys. 77 można stwierdzić, że elektroda  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO-CS/GCE}$  wykazuje wyższą aktywność w procesie elektrokatalitycznego utleniania glukozy w porównaniu do elektrody GC modyfikowanej  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO}$ .

### 10.3. Pomiary amperometryczne

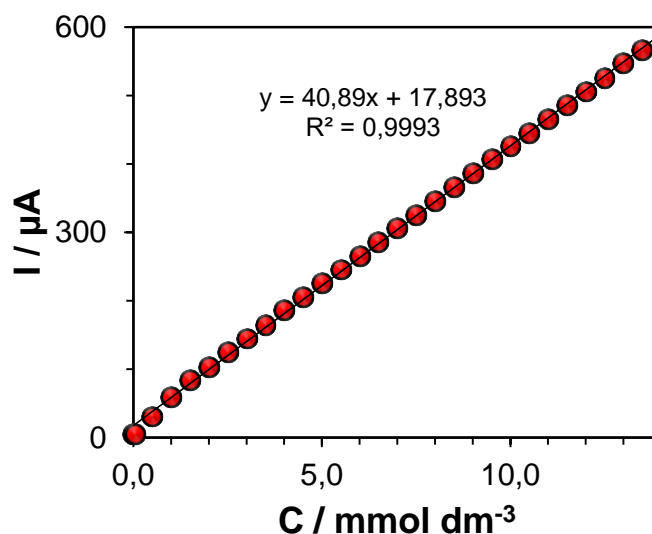
W celu oceny możliwości zastosowania  $\text{CuO-Ni}(\text{OH})_2\text{-CS/GCE}$  jako amperometrycznego czujnika glukozy rejestrowano zależności  $I = f(t)$  przy potencjale 0,6 V (rys. 78). Na podstawie otrzymanego amperogramu ustalono, że stabilną odpowiedź prądową uzyskano w ciągu 5 s od momentu dodania roztworu glukozy. Czujnik charakteryzuje się stosunkowo wysoką czułością ( $580,61 \mu\text{A mmol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-2}$ ) przy szerokim zakresie liniowości wynoszącym od 0,05 do  $13,8 \text{ mmol dm}^{-3}$  ( $R^2 = 0,9995$ ) oraz niską granicą wykrywalności ( $9,4 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) (rys. 79).

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 78.** Amperometryczna odpowiedź czujnika  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO-CS/GCE}$  przy potencjale 0,6 V (vs.  $\text{Ag/AgCl}$ ) podczas dodawania 10  $\mu\text{l}$  0,05 mol  $\text{dm}^{-3}$  roztworu glukozy (A) oraz 10  $\mu\text{l}$  0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  roztworu glukozy (B i C) do 10 ml 0,1 mol  $\text{dm}^{-3}$  NaOH.

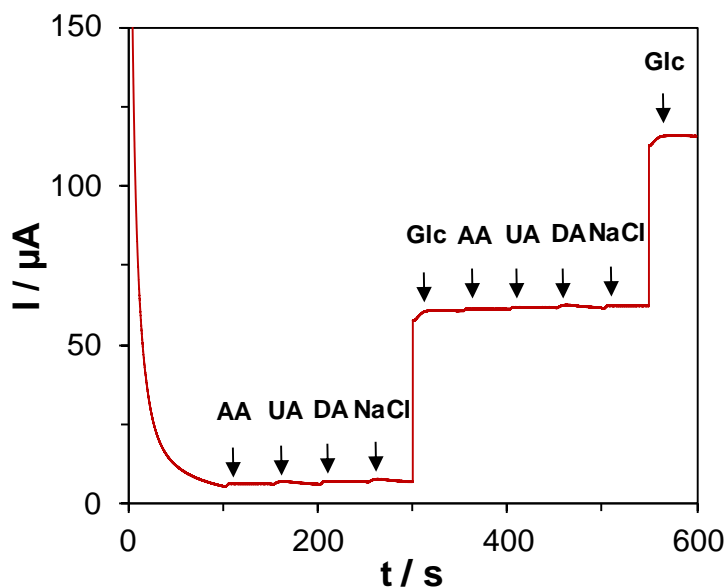
*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 79.** Zakres liniowości dla elektrody GC modyfikowanej  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO-CS}$ .

**10.4. Selektyność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO-CS/GCE}$**

Jak pokazano na rys. 80 obecność substancji zakłócających nieznacznie wpływa na amperometryczną odpowiedź czujnika. W układzie bez glukozy sygnał zmienia się o 1,04%, 1,22%, 1,56% i 2,24% (w porównaniu do sygnału glukozy) odpowiednio po dodaniu 0,1  $\text{mmol dm}^{-3}$  AA, UA, DA oraz  $\text{Cl}^-$ . Przy obecności 1  $\text{mmol dm}^{-3}$  glukozy obserwuje się zmianę sygnału o 0,60%, 1,11%, 1,40% i 1,72%.



**Rys. 80.** Amperometryczna odpowiedź czujnika  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO-CS/GCE}$  w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  po dodaniu  $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$  AA, UA, DA i  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$  oraz  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Odtwarzalność nieenzymatycznego czujnika  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO-CS/GCE}$  została oceniona poprzez porównanie sygnałów prądowych uzyskanych dla dziewięciu przygotowanych elektrod po dodaniu  $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy. Wartość RSD wynosi  $1,4\%$ , co wskazuje na dobrą odtwarzalność czujnika.

Powtarzalność badano poprzez rejestrację amperometrycznej odpowiedzi czujnika wykonując 9 pomiarów przy stężeniu glukozy  $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$  dla jednej elektrody. Wartość RSD wynosi  $1,2\%$  co wskazuje na dobrą powtarzalność czujnika.

W celu określenia długoterminowej stabilności czujnika rejestrowano amperometryczną odpowiedź czujnika w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH w obecności  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy, pomiary wykonywano przez cztery tygodnie. Po 7 dniach obserwuje się spadek odpowiedzi prądowej o  $1,8\%$ . Po miesiącu sygnał prądowy wynosi  $57 \mu\text{A}$  co stanowi  $93,9\%$  początkowej wartości.

## **11. Otrzymywanie i charakterystyka CuO-CS/C**

### **11.1. Otrzymywanie CuO-CS/C**

Otrzymane hydrotermalnie ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 18h) CuO-CS poddano obróbce cieplnej w temperaturach  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  i  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  przez 5 h. Uzyskane materiały oznaczono odpowiednio CuO-CS/C\_250, CuO-CS/C\_350, CuO-CS/C\_450, CuO-CS/C\_550 i CuO-CS/C\_650 (tabela 12).

**Tabela 12.** *Skróty nazw stosowane dla kompozytów CuO-CS/C*

Skrót	Warunki syntezy	
	T / $^\circ\text{C}$	t / h
CuO-CS/C_250	250	5
CuO-CS/C_350	350	5
CuO-CS/C_450	450	5
CuO-CS/C_550	550	5
CuO-CS/C_650	650	5

Zawartość miedzi w CuO-CS oraz w CuO-CS/C oznaczono techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Zaobserwowano, że w miarę wzrostu temperatury od  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  obserwuje się wzrost zawartości miedzi w próbce (tabela 13). Uzyskane wartości

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

porównano z próbką wyjściową (CuO–CS<sub>100</sub>). Można zauważyć, że w CuO–CS/C<sub>550</sub> zawartość miedzi w 1 mg próbki jest ponad trzykrotnie większa niż w CuO–CS. Otrzymany wynik świadczy, że podwyższenie temperatury może prowadzić do częściowej karbonizacji chitozanu co wpływa na skład otrzymanych materiałów.

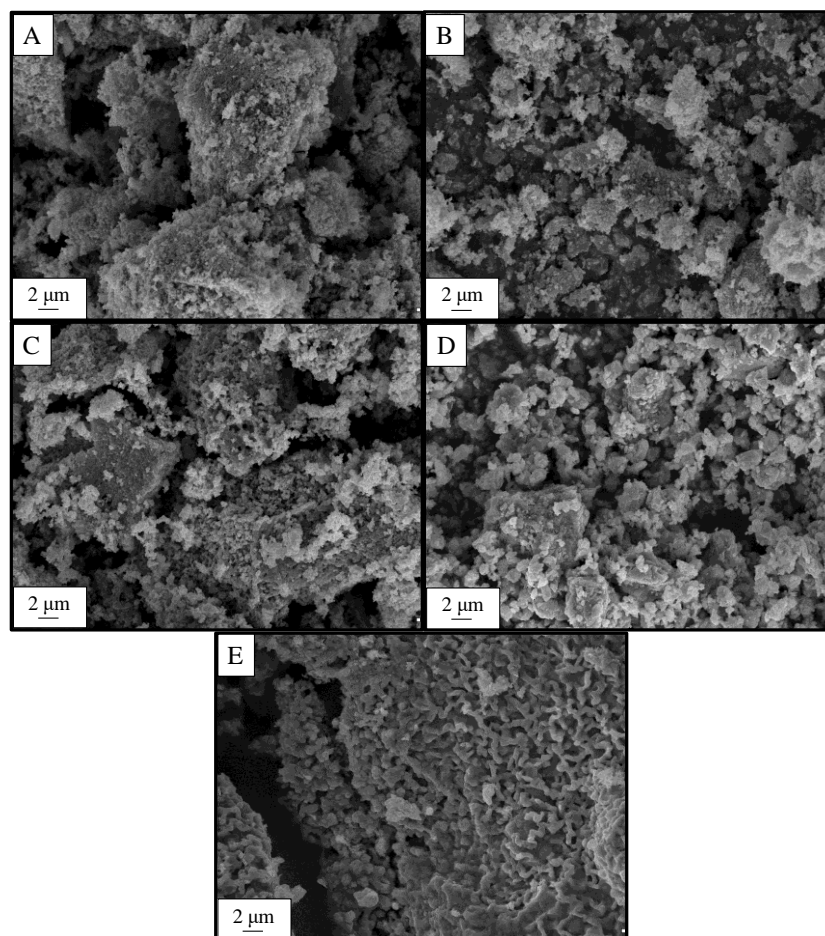
**Tabela 13.** Zawartość miedzi w CuO–CS/C oraz CuO–CS

Skrót	Zawartość Cu w materiale mg Cu/mg
CuO–CS/C <sub>250</sub>	0,204
CuO–CS/C <sub>350</sub>	0,274
CuO–CS/C <sub>450</sub>	0,321
CuO–CS/C <sub>550</sub>	0,482
CuO–CS/C <sub>650</sub>	0,098
CuO–CS	0,143

## **11.2. Charakterystyka strukturalna i elektrochemiczna CuO–CS/C**

Na obrazach SEM wykonanych dla CuO–CS/C można zaobserwować wyraźną zmianę w strukturze otrzymanych materiałów. Wraz ze wzrostem temperatury zanikają nanopłytki CuO–CS i powstają mniejsze ziarniste nanocząsteczki CuO–CS/C. Rys. 81A - D wskazują na znaczne rozwinięcie powierzchni materiału, co korzystnie wpływa na proces katalitycznego utleniania glukozy. Istotna zmiana morfologii obserwowana jest dla CuO–CS/C<sub>650</sub> (rys. 81E), gdzie można zaobserwować aglomerację nanocząsteczek prowadzącą do otrzymania litej struktury, która może znacznie obniżyć aktywność elektrokatalityczną materiału.

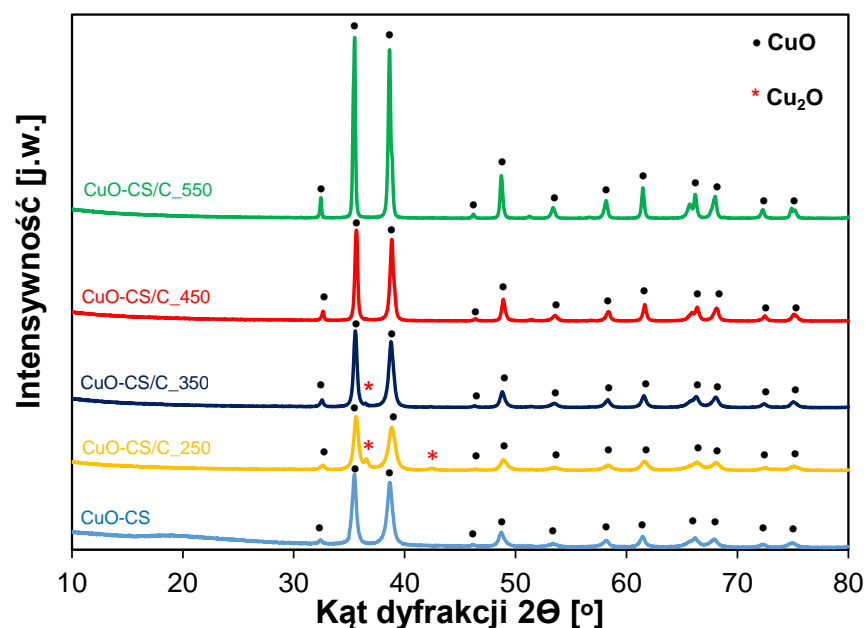
*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 81.** Obrazy SEM dla CuO–CS/C otrzymanych w temperaturach: 250 °C (A), 350 °C (B), 450 °C (C), 550 °C (D) i 650 °C (E) przez 5 h.

Struktura fazowa CuO–CS/C<sub>550</sub>, CuO–CS/C<sub>450</sub>, CuO–CS/C<sub>350</sub> i CuO–CS/C<sub>250</sub> została scharakteryzowana techniką XRD (rys. 82). Charakterystyczne piki przy 32,50°, 35,47°, 38,73°, 48,64°, 53,45°, 58,34°, 61,42°, 66,25°, 67,85°, 72,43°, 77,86° odpowiadające (110), (-111), (111), (-202), (020), (202), (-113), (-311), (220), (311), (004) (JCPDS nr 05 0661/01-078-2076), można przypisać fazie CuO. Dodatkowo dla CuO–CS/C<sub>250</sub> i CuO–CS/C<sub>350</sub> obserwujemy pojawienie się pików przy 37,20°, 42,60°, które odpowiadają płaszczyznom (111) i (200) dla Cu<sub>2</sub>O (JCPDS nr 05-0667/01-080-0076). Można zauważyć, że wraz ze wzrostem temperatury zanika charakterystyczny sygnał pochodzący od chitozanu ( $2\theta = 20^\circ$ ) a piki odpowiadające CuO są bardziej intensywne, co jest zgodne z wynikami uzyskanymi techniką AAS.

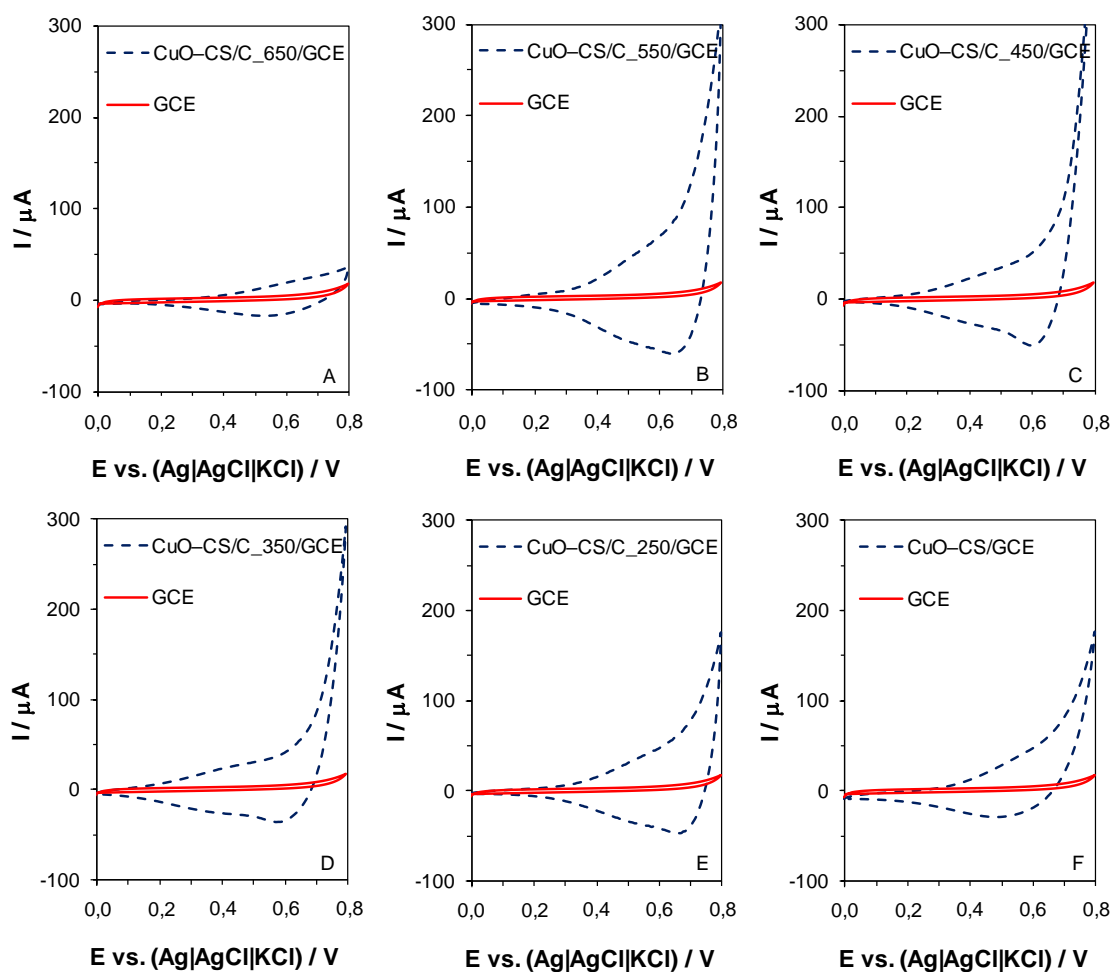
*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 82.** Wykresy XRD dla CuO–CS/C otrzymanych w temperaturach 250 °C – 550 °C.

Rys. 83 przedstawia woltamogramy cykliczne uzyskane dla niemodyfikowanej elektrody GC i elektrody GC modyfikowanej otrzymanymi materiałami. Jak widać, wraz ze wzrostem temperatury od 250 °C do 550 °C obserwuje się wzrost sygnałów prądowych odpowiadających parze Cu (II)/Cu (III). Najwyższe sygnały uzyskała elektroda GC modyfikowana CuO–CS/C\_550 ( $I_a = 61,5 \mu\text{A}$ ,  $I_k = 60,8 \mu\text{A}$ ). Najniższe sygnały otrzymano dla CuO–CS/C\_650 ( $I_a = 21,2 \mu\text{A}$ ,  $I_k = 13,1 \mu\text{A}$ ). Wyniki wskazują, że optymalna temperatura dla procesu syntezy CuO–CS/C wynosi 550 °C.

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

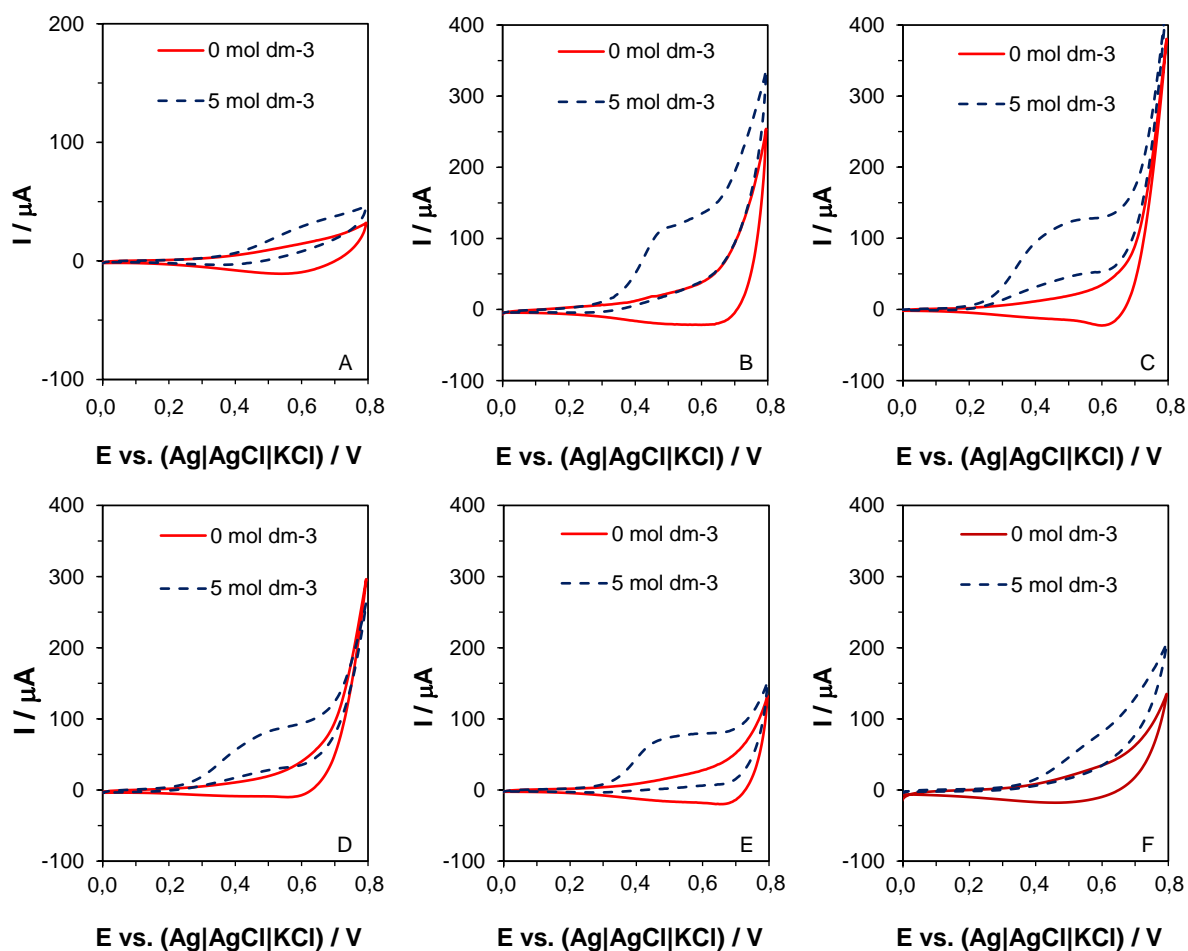


**Rys. 83.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla czystej elektrody GC i elektrody modyfikowanej CuO–CS/C<sub>650</sub> (A), CuO–CS/C<sub>550</sub> (B), CuO–CS/C<sub>450</sub> (C), CuO–CS/C<sub>350</sub> (D), CuO–CS/C<sub>250</sub> (E), CuO–CS<sub>100</sub> (F) w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH przy szybkości przesuwu potencjału 100 mVs<sup>-1</sup>.

Oceny aktywności elektrokatalitycznej otrzymanych materiałów dokonano za pomocą woltamperometrii cyklicznej. Rejestrowano woltamperogramy w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworze NaOH zawierającym 5 mmol dm<sup>-3</sup> glukozy przy 50 mVs<sup>-1</sup> (Rys. 84). W momencie pojawienia się glukozy w układzie widoczny jest wzrost sygnału prądowego co wskazuje, że wszystkie przygotowane elektrody mogą zostać użyte w procesie utleniania glukozy. Elektroda modyfikowana CuO–CS/C<sub>550</sub> wykazuje najwyższą aktywność elektrokatalityczną w porównaniu z pozostałymi elektrodami.



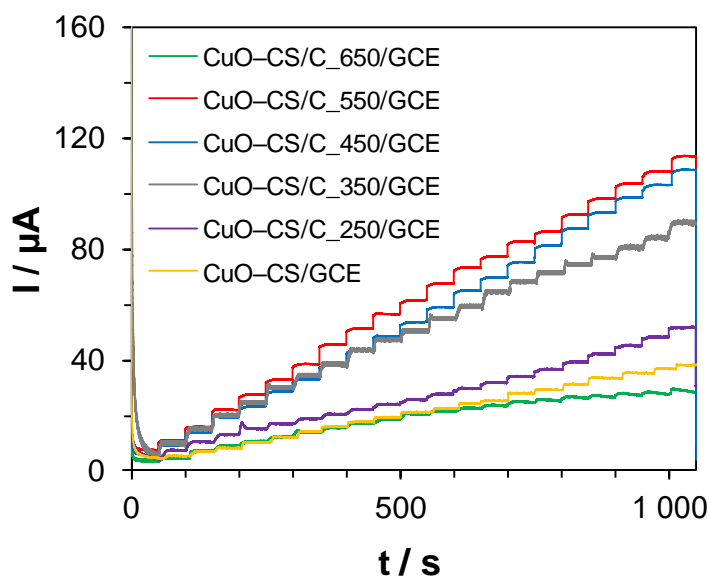
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 84.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla  $\text{CuO-CS/C}_{650}/\text{GCE}$  (A),  $\text{CuO-CS/C}_{550}/\text{GCE}$  (B),  $\text{CuO-CS/C}_{450}/\text{GCE}$  (C),  $\text{CuO-CS/C}_{350}/\text{GCE}$  (D),  $\text{CuO-CS/C}_{250}/\text{GCE}$  (E),  $\text{CuO-CS}/\text{GCE}$  (F) przy braku oraz obecności  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH przy szybkości przesuwu potencjału  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

W celu przeprowadzenia dokładniejszej oceny przygotowanych czujników wykonano pomiary amperometryczne. Amperogramy przedstawione na rys. 85 wskazują, że dla wszystkich przygotowanych czujników sygnały prądowe wzrastają proporcjonalnie wraz ze wzrostem stężenia glukozy.

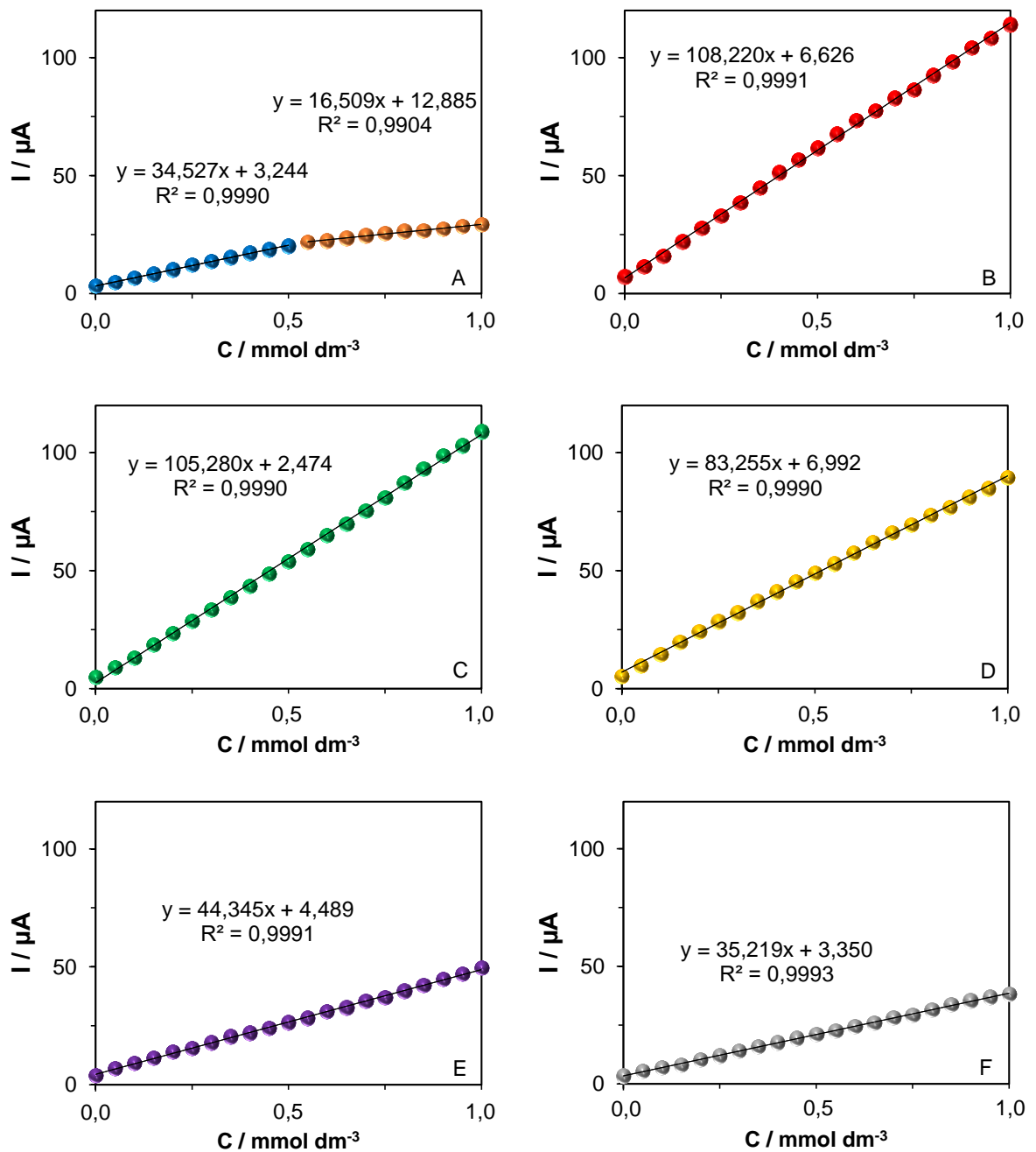
*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 85.** Amperometryczna odpowiedź czujnika CuO–CS/C<sub>650</sub>/GCE, CuO–CS/C<sub>550</sub>/GCE, CuO–CS/C<sub>450</sub>/GCE, CuO–CS/C<sub>350</sub>/GCE, CuO–CS/C<sub>250</sub>/GCE, CuO–CS/GCE przy potencjale 0,6 V (vs. Ag/AgCl) podczas sukcesywnego dodawania 10 μL glukozy (0,05 mol dm<sup>-3</sup>).

Na podstawie zarejestrowanych amperogramów otrzymano zależności natężenia prądu w funkcji stężenia glukozy co pozwoliło na wyznaczenie zakresu liniowości, czułości oraz granicy wykrywalności (rys. 86). Dla wszystkich przygotowanych czujników uzyskano dobrą liniowość ( $R^2 > 0,999$ ) w zakresie od 50 μmol dm<sup>-3</sup> do 1 mmol dm<sup>-3</sup>. Wyjątek stanowiła elektroda GC modyfikowana CuO–CS/C<sub>650</sub>, dla której wyznaczono dwa zakresy liniowości.

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



**Rys. 86.** Zależność  $I=f(C)$  zarejestrowana dla  $\text{CuO-CS/C}_{650}/\text{GCE}$  (A),  $\text{CuO-CS/C}_{550}/\text{GCE}$  (B),  $\text{CuO-CS/C}_{450}/\text{GCE}$  (C),  $\text{CuO-CS/C}_{350}/\text{GCE}$  (D),  $\text{CuO-CS/C}_{250}/\text{GCE}$  (E),  $\text{CuO-CS}/\text{GCE}$  (F).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że istnieje ścisła zależność pomiędzy zawartością Cu w próbce a parametrami czujnika (tabela 14). Zauważono, że najwyższą czułość oraz najniższą granicę wykrywalności wykazuje czujnik o najwyższej zawartości miedzi – CuO–CS/C\_550/GCE.

**Tabela 14.** Parametry czujników CuO–CS/C/GCE

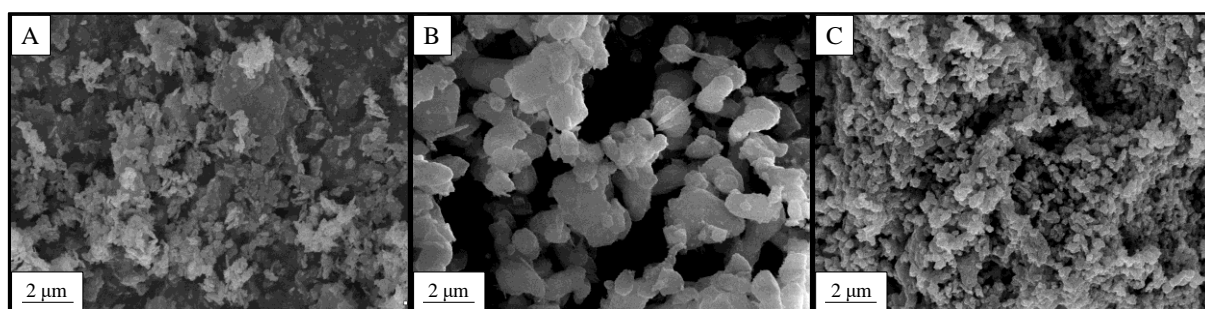
Materiał elektrodowy	Czułość elektrody $\mu\text{A mmol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-2}$	Liniowość $\text{mmol dm}^{-3}$	LOD $\mu\text{mol dm}^{-3}$	$R^2$
CuO–CS/C_650	493,24 (374,99)	0,05 – 0,5 (0,05 – 1,0)	11,4	0,9990 (0,9691)
CuO–CS/C_550	1546	0,05 – 1,0	1,95	0,9991
CuO–CS/C_450	1504	0,05 – 1,0	2,06	0,9990
CuO–CS/C_350	1189,36	0,05 – 1,0	2,75	0,9990
CuO–CS/C_250	633,50	0,05 – 1,0	6,24	0,9991
CuO–CS	503,13	0,05 – 1,0	11,07	0,9993

### 11.3. Porównanie właściwości CuO–CS i CuO po kalcynacji

#### 11.3.1. Charakterystyka strukturalna

Na rys. 87 porównano strukturę CuO–CS/C z CuO oraz CS poddanych obróbce termicznej w temperaturze 550 °C w czasie 5 h. Można zauważyć, że CuO występuje w postaci nanopłatków, które częściowo ulegają aglomeracji tworząc większe nanocząsteczki. Natomiast chitozan poddany obróbce termicznej tworzy nanocząstki o nieregularnej strukturze. Zsyntetyzowany kompleks CuO–CS/C charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią z licznymi miejscami aktywnymi.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

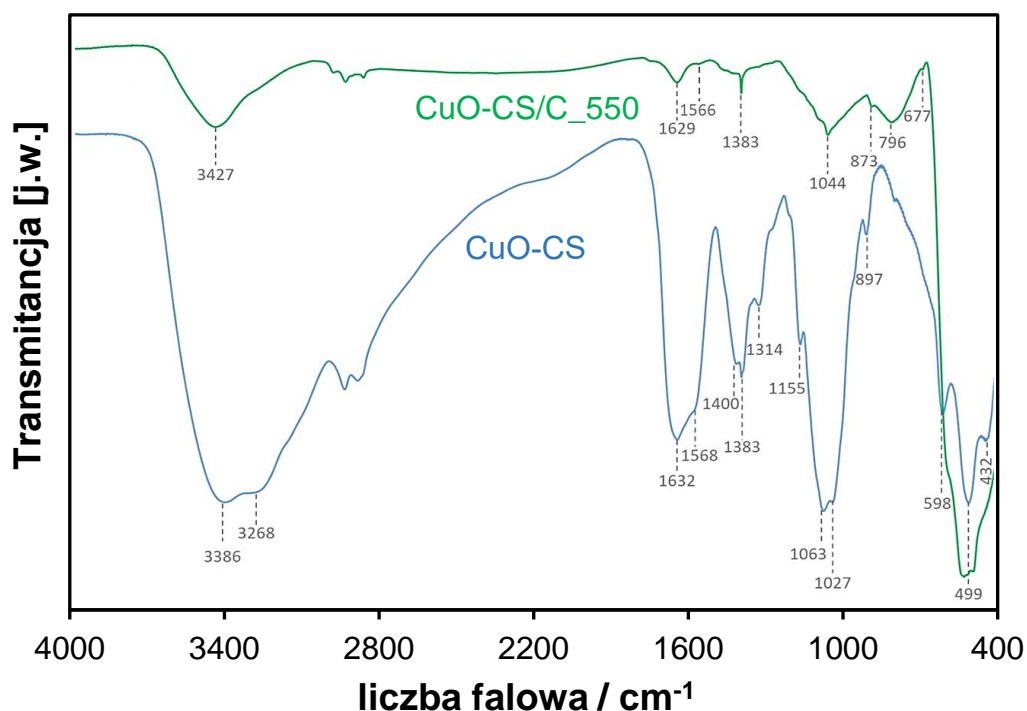


**Rys. 87.** Obrazy SEM dla  $\text{CuO}_{550}$  (A),  $\text{CS/C}_{550}$  (B) oraz  $\text{CuO-CS/C}_{550}$  (C).

Spektroskopia FTIR jest rutynowo stosowana zarówno w analizie jakościowej jak i ilościowej materiałów hybrydowych. Widma FTIR wyjściowego nanokompozytu  $\text{CuO-CS}$  oraz  $\text{CuO-CS/C}_{550}$  przedstawiono na rys. 88. W przypadku nanokompozytu  $\text{CuO-CS}$  zaobserwowano szerokie pasma absorpcji z pikami przy  $3383\text{ cm}^{-1}$  i  $3268\text{ cm}^{-1}$ , które są przypisane drganiom rozciągającym grup  $-\text{OH}$ , nakładającym się na drgania rozciągające  $-\text{NH}$ . Szerokie pasmo  $-\text{OH}$  wskazuje na obecność międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Warto zauważyć, że zarejestrowane piki są przesunięte ku niższym wartościom w porównaniu do danych podanych dla chitozanu. Potwierdza to tworzenie się wiązań wodorowych i koordynacyjnych pomiędzy chitozaniem a  $\text{CuO}$ . Intensywne pasmo zarejestrowane przy  $1632\text{ cm}^{-1}$  i  $1554\text{ cm}^{-1}$  są charakterystyczne dla amidów I i II. Obecność pasm przy ok.  $1400$  i  $1383\text{ cm}^{-1}$ , można przypisać odpowiednio deformacjom  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$ . Pasma przy  $1066$  i  $1028\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają odpowiednio drganiom szkieletowym pierścienia piranozowego  $-\text{C-O-C}$  oraz drganiom rozciągającym  $\text{C-O}$ . Wyraźny pik przy  $897\text{ cm}^{-1}$  odpowiada wiązaniu  $\beta$ -glikozydowego. Piki zarejestrowane przy  $598\text{ cm}^{-1}$ ,  $499\text{ cm}^{-1}$  i  $432\text{ cm}^{-1}$  są przypisane drganiom rozciągającym  $\text{Cu-O}$  i potwierdzają tworzenie się  $\text{CuO}$ .

Pasma przy  $598\text{ cm}^{-1}$ ,  $499\text{ cm}^{-1}$  i  $432\text{ cm}^{-1}$ , widoczne na widmie  $\text{CuO-CS}_{550}$ , potwierdzają obecność  $\text{CuO}$ . Wyraźnie widać, że zastosowana obróbka termiczna prowadzi do bardziej drastycznych zmian w strukturze chemicznej kompozytu poprzez degradację chitozanu. Pasma przy  $3420\text{ cm}^{-1}$  i  $1629\text{ cm}^{-1}$  można przypisać drganiom rozciągającym i zginającym grup  $-\text{OH}$ . Natomiast pasmo przy  $1566\text{ cm}^{-1}$  przypisano drganiom  $\text{C}=\text{C}$ . Ostre pasmo występujące przy  $1383\text{ cm}^{-1}$  prezentuje deformację  $\text{C-H}$ . Szeroki pik zarejestrowany przy  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  związany jest z drganiami rozciągającymi  $\text{C-N}$  i  $\text{C-O}$ . Słabe pasma pomiędzy  $900$  a  $650\text{ cm}^{-1}$  reprezentują drgania deformacyjne  $\text{N-H}$  i  $\text{C-H}$ .

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



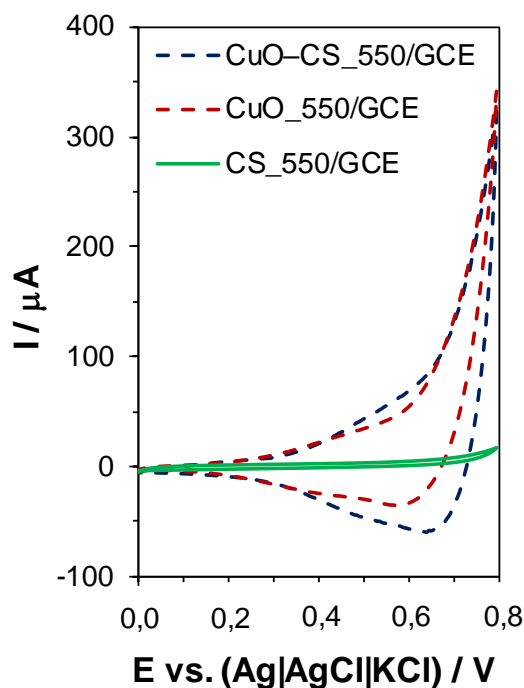
**Rys. 88.** Widma FTIR CuO-CS/C i CuO-CS.

### 11.3.2. Charakterystyka elektrochemiczna

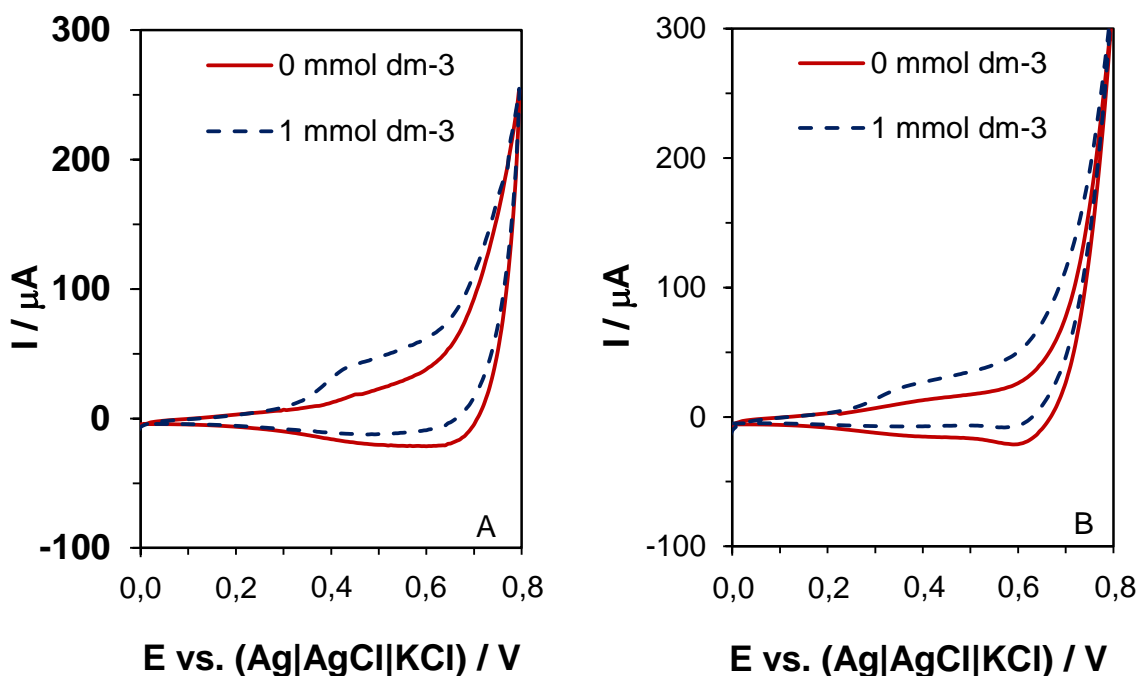
Na voltamperogramach cyklicznych uzyskanych dla CuO-CS/C<sub>550</sub>/GCE oraz CuO<sub>550</sub>/GCE widoczne są sygnały prądowe występujące przy potencjałach 0,57 V i 0,65 V (vs. Ag/AgCl) odpowiadające parze Cu (II)/ Cu(III). Zaobserwowano, że elektroda CuO-CS/C<sub>550</sub>/GC wykazuje wyższy anodowy sygnał prądowy ( $I_a = 61,5 \mu\text{A}$ ) w stosunku do elektrody CuO<sub>550</sub>/GC ( $I_a = 38,2 \mu\text{A}$ ), co można przypisać synergicznemu działaniu chitozanu i CuO (rys. 89).

W kolejnym etapie porównano aktywność elektrokatalityczną CuO-CS/C<sub>550</sub>/GCE i CuO<sub>550</sub>/GCE w procesie elektrokatalitycznego utleniania glukozy (rys. 90). Analizując otrzymane voltamperogramy cykliczne zarejestrowane przy braku glukozy oraz przy obecności  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH można zauważyć, że w przypadku elektrody zmodyfikowanej CuO-CS/C<sub>550</sub> uzyskuje się wyższą odpowiedź prądową co wskazuje na wyższą aktywność elektrokatalityczną w porównaniu do elektrody GC zmodyfikowanej CuO<sub>550</sub>.

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



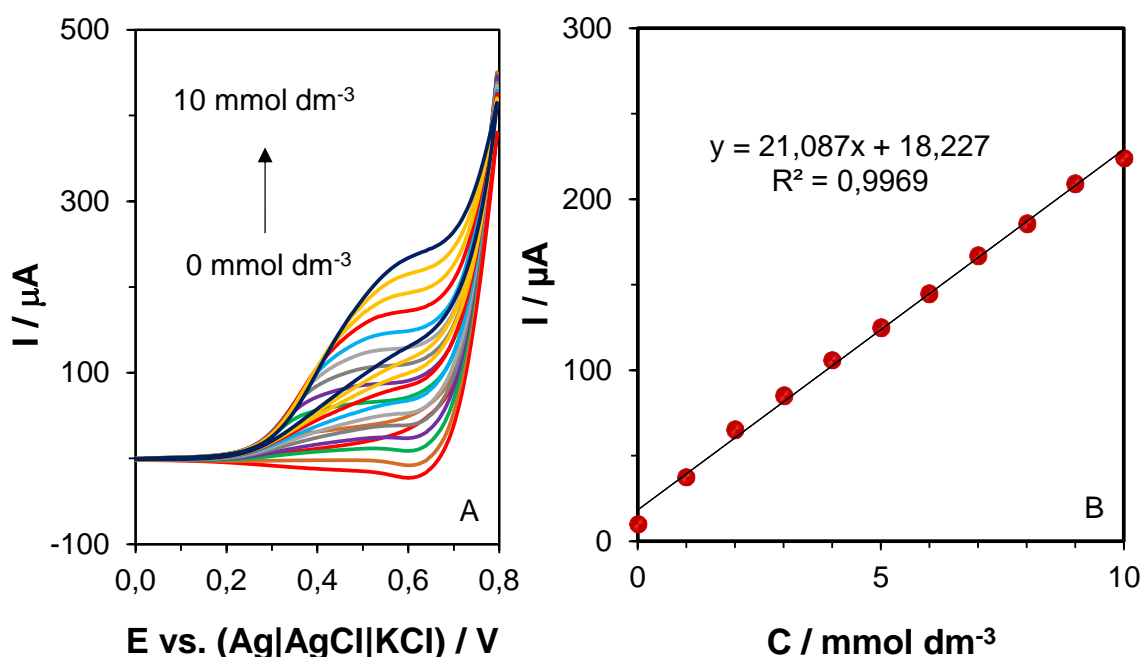
**Rys. 89.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla elektrody GC zmodyfikowanej CuO–CS/C\_550, oraz CuO\_550 oraz CS\_550 w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH przy szybkości skanowania  $100 \text{ mVs}^{-1}$ .



**Rys. 90.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla CuO–CS/C\_550/GCE (A), CuO\_550/GCE (B) przy braku oraz obecności  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH przy szybkości przesuwu potencjału  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

W kolejnym etapie zarejestrowane zostały voltamperogramy cykliczne dla elektrody CuO–CS/C\_550/GC przy zmiennym stężeniu glukozy ( $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  –  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) co zostało przedstawione na rys. 91. Można zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia glukozy obserwuje się wzrost anodowych sygnałów prądowych. Zależność liniową uzyskuje się w zakresie od  $0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$  do  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$  ( $R^2 = 0,9988$ ). Gdy stężenie glukozy jest wyższe niż  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$ , odpowiedź voltamperometryczna nie ulega zmianie.

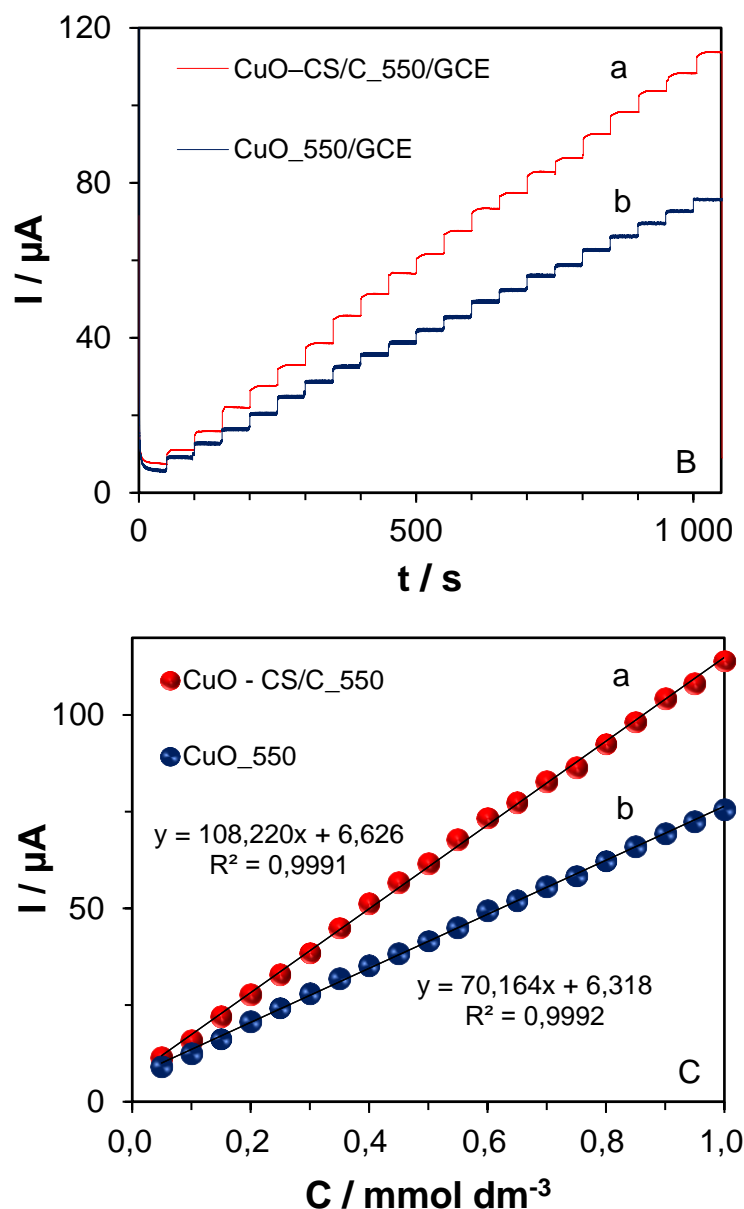


**Rys. 91.** Elektrokatalityczne utlenianie glukozy na elektrodzie modyfikowanej CuO–CS/C\_550 w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH przy szybkości przesuwu potencjału  $50 \text{ mVs}^{-1}$ .

Na rys. 92 porównano zależności natężenia prądu w funkcji stężenia glukozy. Elektroda GC modyfikowana CuO–CS/C\_550 wykazuje wyższą aktywność elektrokatalityczną w kierunku utleniania glukozy niż elektroda modyfikowana CuO\_550. Czułość elektrody CuO\_550/GC w zakresie liniowości od  $0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$  do  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  ( $R^2 = 0,9992$ ) wynosi  $1002,34 \mu\text{A mmol}^{-1}\text{dm}^{-3} \text{ cm}^{-2}$ . Otrzymane dane potwierdzają wcześniejsze wyniki i wskazują na korzystny wpływ chitozanu na parametry pracy czujnika glukozy.



*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*



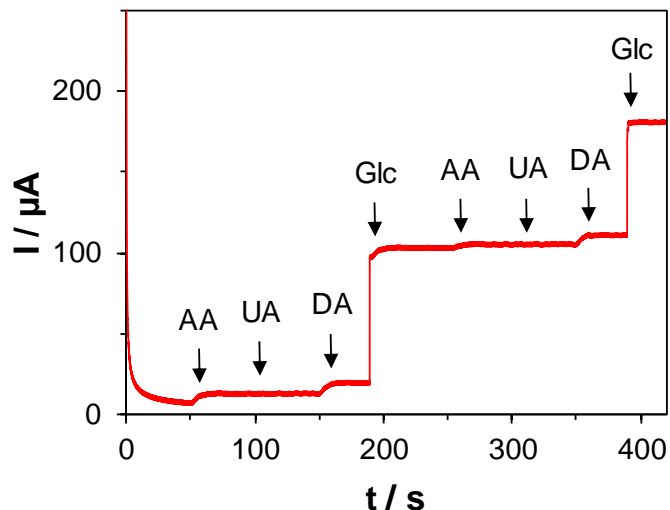
**Rys. 92.** Amperometryczna odpowiedź czujnika CuO–CS/C\_550/GCE (a), CuO\_550/GCE (b) przy potencjale 0,6 V (vs. Ag/AgCl) podczas sukcesywnego dodawania 10 µL glukozy (0,05 mol dm<sup>-3</sup>) (A). Zakres liniowości dla CuO–CS/C\_550/GCE i CuO\_550/GCE (B).

### 11.3.3. Selektywność, powtarzalność, odtwarzalność i stabilność CuO–CS/C\_550

Rys. 93 przedstawia amperometryczną odpowiedź CuO–CS/C\_550/GCE na obecność AA (0,1 mmol dm<sup>-3</sup>), UA (0,1 mmol dm<sup>-3</sup>) i DA (0,1 mmol dm<sup>-3</sup>) i Glc (1 mmol dm<sup>-3</sup>) w roztworze 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH. W porównaniu z sygnałem otrzymanym po dodaniu glukozy reakcja na substancje zakłócające jest nieznaczna. Zmiana odpowiedzi prądowej po dodaniu

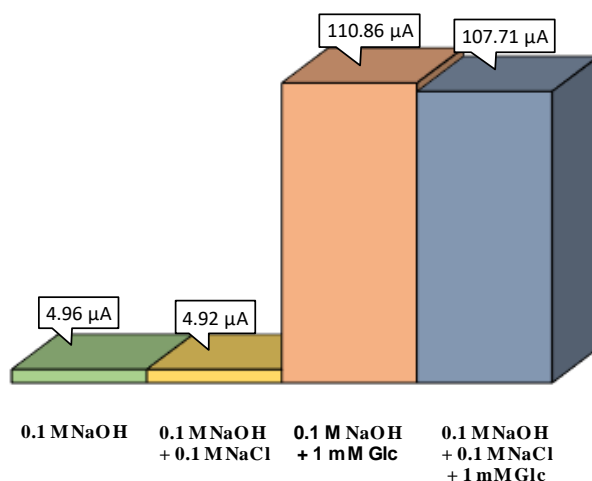
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

AA, UA i DA wynosi tylko 6,47%, 1,65% i 4,73% (w układzie bez glukozy) oraz 2,20%, 1,53% i 4,40% (po dodaniu glukozy) sygnału glukozy.



**Rys. 93.** Amperometryczna odpowiedź czujnika CuO–CS/C<sub>550</sub>/GCE w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH po dodaniu 0,1 mmol dm<sup>-3</sup> AA, 0,1 mmol dm<sup>-3</sup> UA i 0,1 mmol dm<sup>-3</sup> DA przy braku i w obecności 1 mmol dm<sup>-3</sup> glukozy w układzie.

Ponadto zbadano wpływ jonów Cl<sup>-</sup> na aktywności elektrody CuO–CS/C<sub>550</sub>/GC (rys. 94). Można zauważyć nieznaczny spadek sygnału prądowego po dodaniu do elektrolitu 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaCl. W momencie kiedy w układzie znajduje się glukoza obserwowano spadek natężenia prądu o 2,84%. Uzyskane wyniki wskazują, że czujnik nie ulega zatruciu przez jony chlorkowe.



**Rys. 94.** Wpływ jonów Cl<sup>-</sup> na aktywność CuO–CS/C<sub>550</sub>/GC.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

W celu zbadania odtwarzalności porównano odpowiedź amperometryczną dziewięciu przygotowanych elektrod po dodaniu do elektrolitu  $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy. Obliczona wartość RSD dla CuO–CS/C\_550/GC wynosi 1,1%, co wskazuje na dobrą odtwarzalność czujnika.

Powtarzalność badano poprzez rejestrację amperometrycznej odpowiedzi czujnika CuO–CS/C\_550/GC dla 9 roztworów zawierających  $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy. Wartość RSD wynosi 1,2% co wskazuje na dobrą powtarzalność czujnika.

Stabilność czujnika była badana przez cztery tygodnie. Amperometryczna odpowiedź czujnika w obecności  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy, po każdym tygodniu malała. Po miesiącu zachowano 91,5% wartości początkowej.

## **12. Pomiary woltamperometryczne**

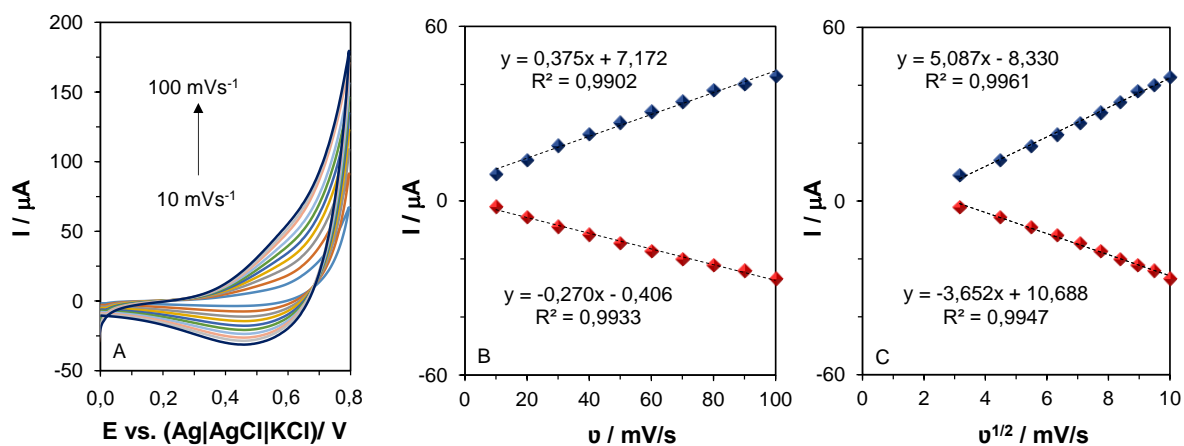
W celu dokładniejszego wyjaśnienia mechanizmu reakcji oceniono wpływ zmiany szybkości przesuwu potencjału na właściwości elektrochemiczne CuO–CS\_100/GCE, Ni(OH)<sub>2</sub>–CS\_100/GCE, CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>–CS/GCE oraz CuO–CS/C\_550/GCE. Woltamperogramy cykliczne rejestrowano przy szybkościach przesuwu potencjału od 10 do  $100 \text{ mVs}^{-1}$  w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  roztworze NaOH z dodatkiem  $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$  glukozy. Na podstawie uzyskanych woltamperogramów wyznaczono dwie zależności:

- $I = f(v)$
- $I = f(v^{1/2})$

### **12.1. CuO–CS/GCE**

Na podstawie woltamperogramów zarejestrowanych dla CuO–CS\_100/GCE zauważono, że wraz ze wzrostem szybkości przesuwu potencjału następuje wzrost sygnałów prądowych (rys. 95A).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



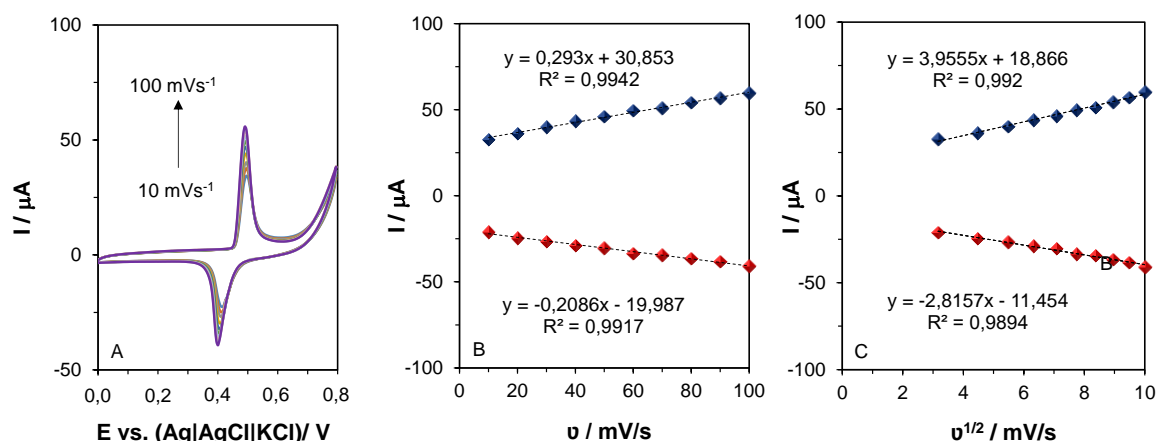
**Rys. 95.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla CuO–CS<sub>100</sub>/GCE w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH przy szybkościach przesuwu potencjału od 10 do 100 mVs<sup>-1</sup> (A). Zależność anodowego i katodowego sygnału prądowego w funkcji szybkości przesuwu potencjału (B) oraz pierwiastka z szybkości przesuwu potencjału (C) dla CuO–CS<sub>100</sub>/GCE.

Przedstawiona na rys. 95B zależność natężenia prądu w funkcji szybkości przesuwu potencjału jest liniowa z wysokimi współczynnikami regresji wynoszącymi odpowiednio 0,9902 i 0,9933 dla sygnałów anodowych i katodowych. Z kolei rys. 95C przedstawia zmianę wysokości sygnału prądowego w funkcji pierwiastka kwadratowego z szybkości przesuwu potencjału. Uzyskano liniowe zależności, dla których R<sup>2</sup> wynosi 0,9961 oraz 0,9947 dla sygnałów anodowych i katodowych.

## 12.2. Ni(OH)<sub>2</sub>–CS/GCE

Na rys. 96A przedstawiono woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla Ni(OH)<sub>2</sub>–CS<sub>100</sub>/GCE. Przedstawiona na rys. 96B zależność natężenia prądu w funkcji szybkości przesuwu potencjału jest liniowa z współczynnikami regresji wynoszącymi odpowiednio 0,9942 i 0,9917 dla pików anodowych i katodowych. Na rys. 96C przedstawiono zmianę wysokości pików prądowych w funkcji pierwiastka kwadratowego z szybkości przesuwu potencjału. Można zauważyć, że zarówno dla pików anodowych i katodowych uzyskano liniowe zależności, dla których R<sup>2</sup> wynosi 0,9920 oraz 0,9894.

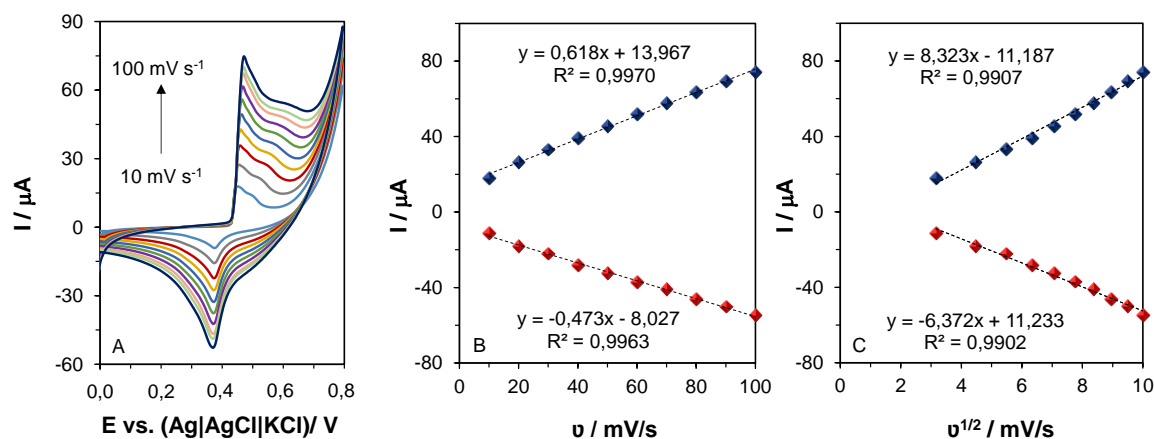
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 96.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla elektrody  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS}_{100}/\text{GC}$  w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  przy szybkościach przesuwu potencjału od  $10$  do  $100 \text{ mVs}^{-1}$  (A). Zależność anodowego i katodowego piku prądowego w funkcji szybkości przesuwu potencjału (B) oraz pierwiastka z wartości szybkości przesuwu potencjału (C) dla  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS}_{100}/\text{GC}$ .

### 12.3. $\text{CuO-Ni}(\text{H})_2\text{-CS}$

Zbadano wpływ zmiany szybkości przesuwu potencjału na anodowe i katodowe piki prądowe dla  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO-CS}/\text{GCE}$  (rys. 97A). Podobnie jak w przypadku  $\text{CuO-CS}$  i  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CS}$  dla  $\text{CuO-Ni}(\text{OH})_2\text{-CS}$  uzyskano liniowe zależności anodowego i katodowego piku prądowego w funkcji szybkości przesuwu potencjału (B) oraz pierwiastka z wartości szybkości przesuwu potencjału co zostało przedstawione na rys. 97B i C.

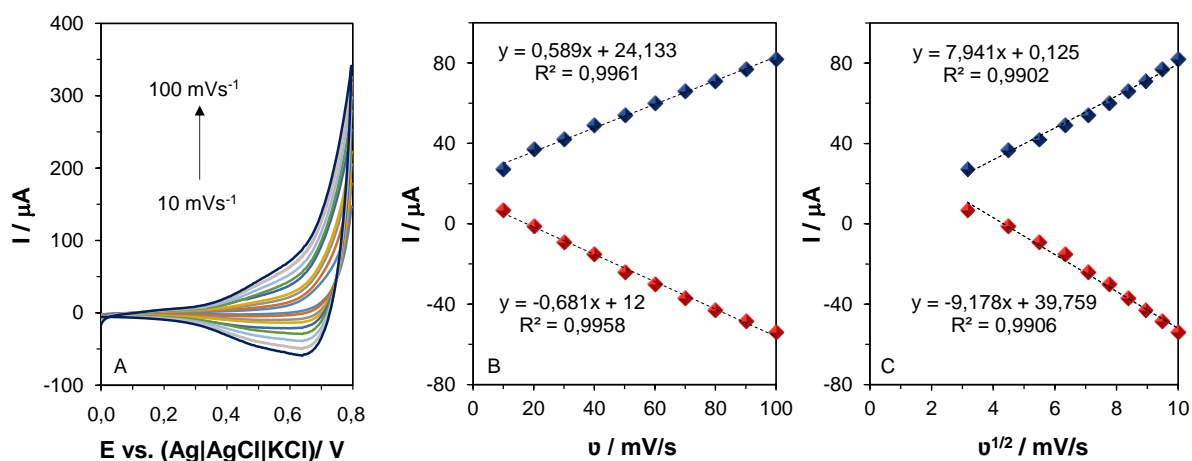


**Rys. 97.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla elektrody  $\text{CuO-Ni}(\text{OH})_2\text{-CS}/\text{GC}$  w  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$  przy szybkościach przesuwu potencjału od  $10$  do  $100 \text{ mVs}^{-1}$  (A). Zależność anodowego i katodowego piku prądowego w funkcji szybkości przesuwu potencjału (B) oraz pierwiastka z szybkości przesuwu potencjału (C) dla  $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-CuO-CS}/\text{GC}$ .

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

#### 12.4. CuO–CS/C

Woltamperogramy cykliczne dla elektrody GC modyfikowanej CuO–CS/C<sub>550</sub> zarejestrowane w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> roztworze NaOH przy różnych szybkościach przesuwu potencjału w zakresie od 10 do 100 mVs<sup>-1</sup> przedstawiono na rys. 98A.



**Rys. 98.** Woltamperogramy cykliczne zarejestrowane dla elektrody CuO–CS/C<sub>550</sub>/GC w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH przy szybkościach przesuwu potencjału od 10 do 100 mVs<sup>-1</sup> (A). Zależność anodowego i katodowego sygnału prądowego w funkcji szybkości przesuwu potencjału (B) oraz pierwiastka z wartości szybkości przesuwu potencjału (C) dla CuO–CS/C<sub>550</sub>/GC.

Można zauważyć wyraźny wzrost anodowych i katodowych sygnałów prądowych wraz ze wzrostem szybkości przesuwu potencjału (rys. 98B). Uzyskano liniowe zależności z R<sup>2</sup> wynoszącym 0,9961 dla sygnałów anodowych oraz 0,9958 dla sygnałów katodowych. Zarówno sygnały anodowe jak i katodowe są także liniowo skorelowane z pierwiastkiem kwadratowym szybkości przesuwu potencjału z wysokimi współczynnikami regresji wynoszącymi odpowiednio 0,9902 i 0,9906 (rys. 98C).

Otrzymane wyniki wskazują, że proces elektrokatalitycznego utleniania glukozy na przygotowanych elektrodach modyfikowanych jest procesem kontrolowanym przez dyfuzję i stanowi doskonale narzędzie do analizy ilościowej.

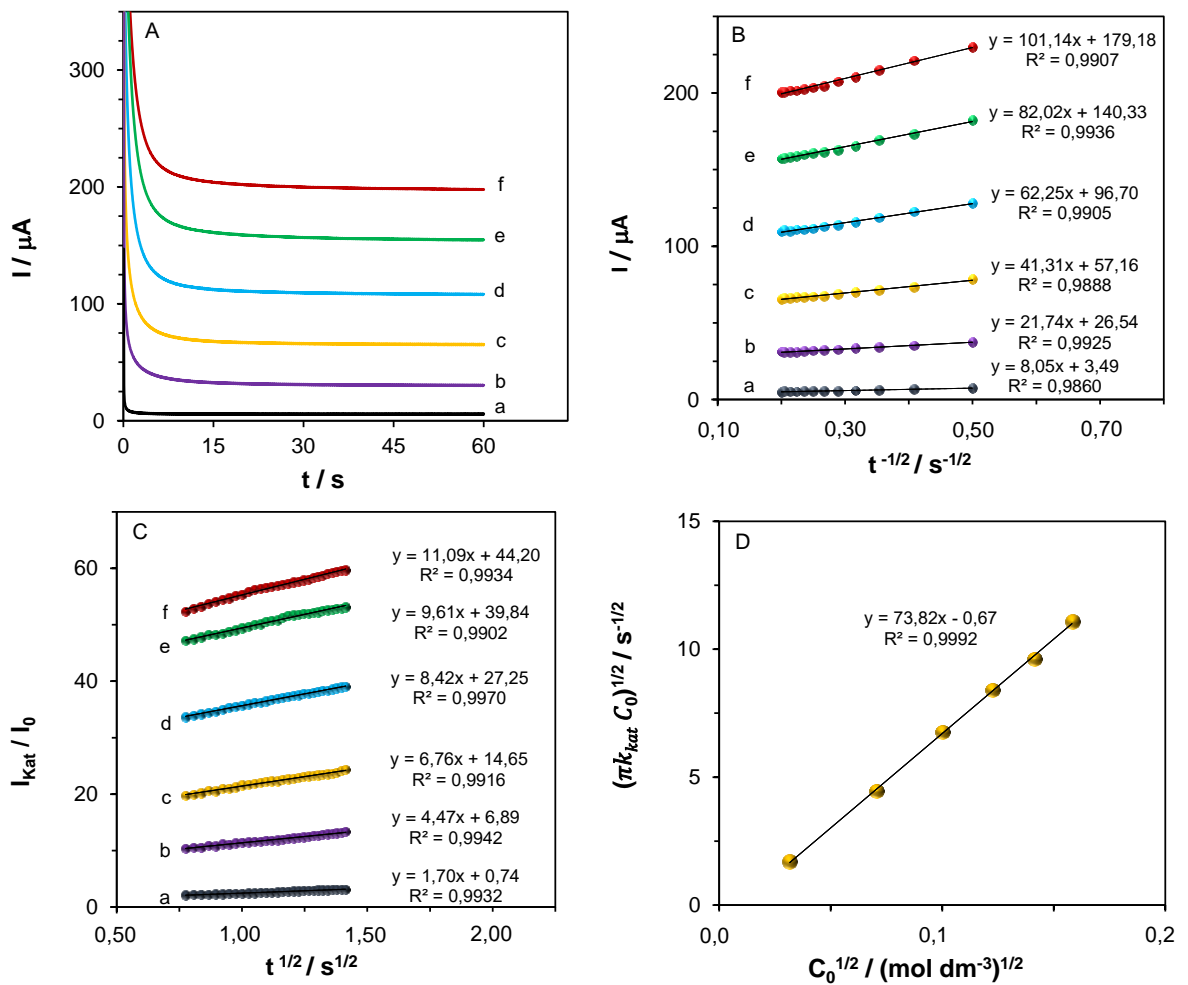
### **13. Wyznaczenie współczynnika dyfuzji oraz stałej szybkości reakcji katalitycznej**

W celu uzyskania bliższych informacji na temat kinetyki katalitycznego utleniania glukozy na elektrodach modyfikowanych otrzymanymi materiałami przeprowadzono badania chronoamperometryczne. Rejestrowano chronoamperogramy w obecności różnych stężeń glukozy ( $0,001 - 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$ ) co umożliwiło wyznaczenie w pierwszej kolejności współczynnika dyfuzji ( $D$ ), a następnie stałej katalitycznej ( $k_{\text{kat}}$ ) reakcji utleniania glukozy.

#### **13.1. Wyznaczenie współczynnika dyfuzji**

Dla substancji elektroaktywnej o współczynniku dyfuzji  $D$ , odpowiedź prądowa, w warunkach kontroli dyfuzyjnej, jest opisana równaniem Cottrella. Na rys. 99-102 przedstawiono wyniki uzyskane dla elektrody GC modyfikowanej  $\text{CuO-CS}_{100}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CS}_{100}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2\text{-CuO-CS}$  i  $\text{CuO-CS/C}_{550}$ . Na wszystkich zarejestrowanych chronoamperogramach można zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia glukozy następuje wzrost rejestrowanego prądu dyfuzyjnego. Na podstawie przedstawionych chronoamperogramów otrzymano liniowe zależności  $I=f(t^{-1/2})$ , które pozwalają na wyznaczenie współczynnika dyfuzji zgodnie z równaniem (37) – strona 87.

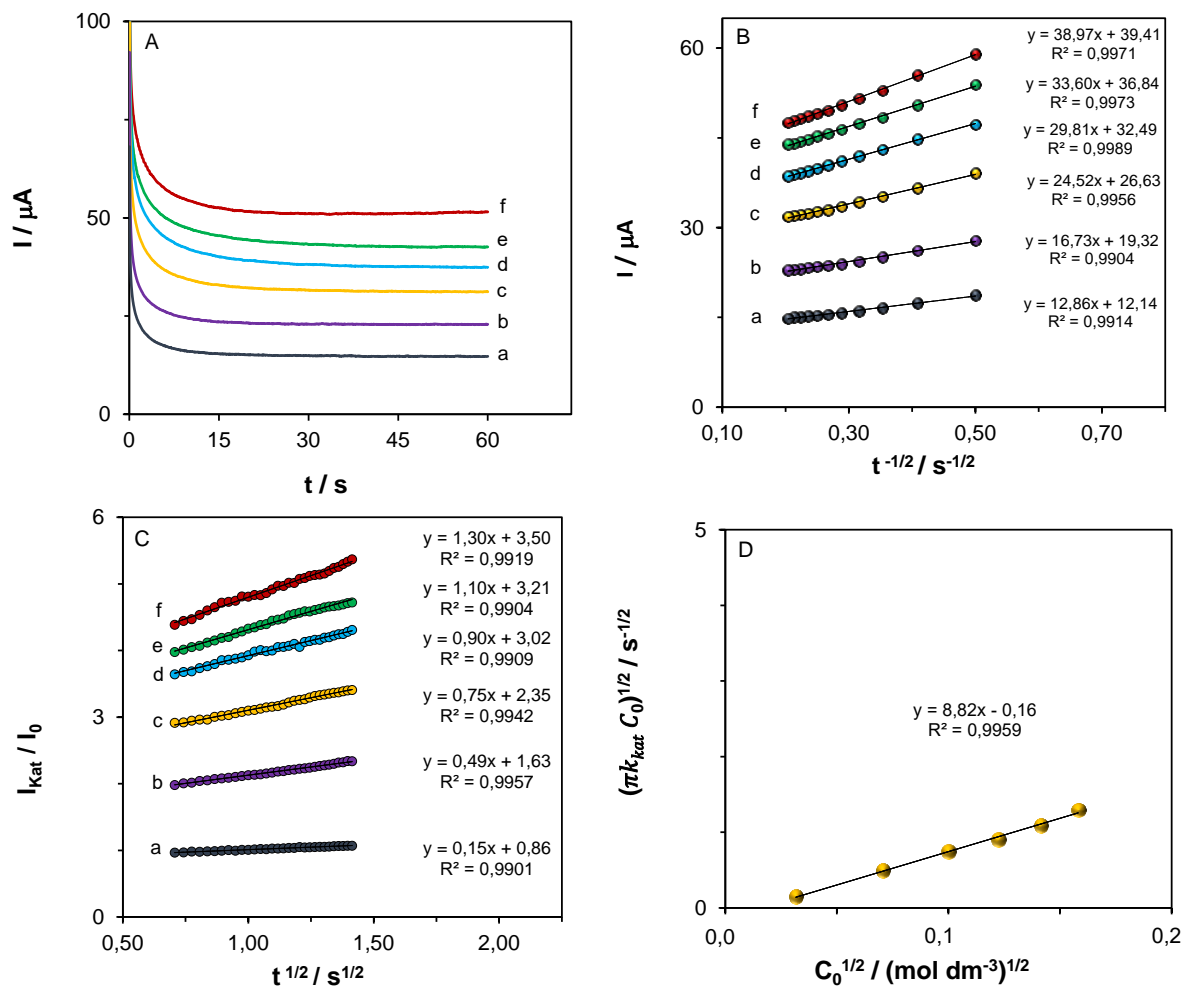
**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 99.** Chronoamperogramy zarejestrowane dla CuO–CS<sub>100</sub>/GCE w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH zawierającym (a) 0,001 mol dm<sup>-3</sup>, (b) 0,005 mol dm<sup>-3</sup>, (c) 0,01 mol dm<sup>-3</sup>, (d) 0,015 mol dm<sup>-3</sup>, (e) 0,020 mol dm<sup>-3</sup>, (f) 0,025 mol dm<sup>-3</sup> glukozy (A). Wykres Cottrella dla badanych stężeń glukozy (B). Wykres zależności  $I_{kat}/I_0=f(C^{1/2})$  (C). Zależność  $(\pi k_{kat} C_0)^{1/2}=f(C_0)^{1/2}$  (D).

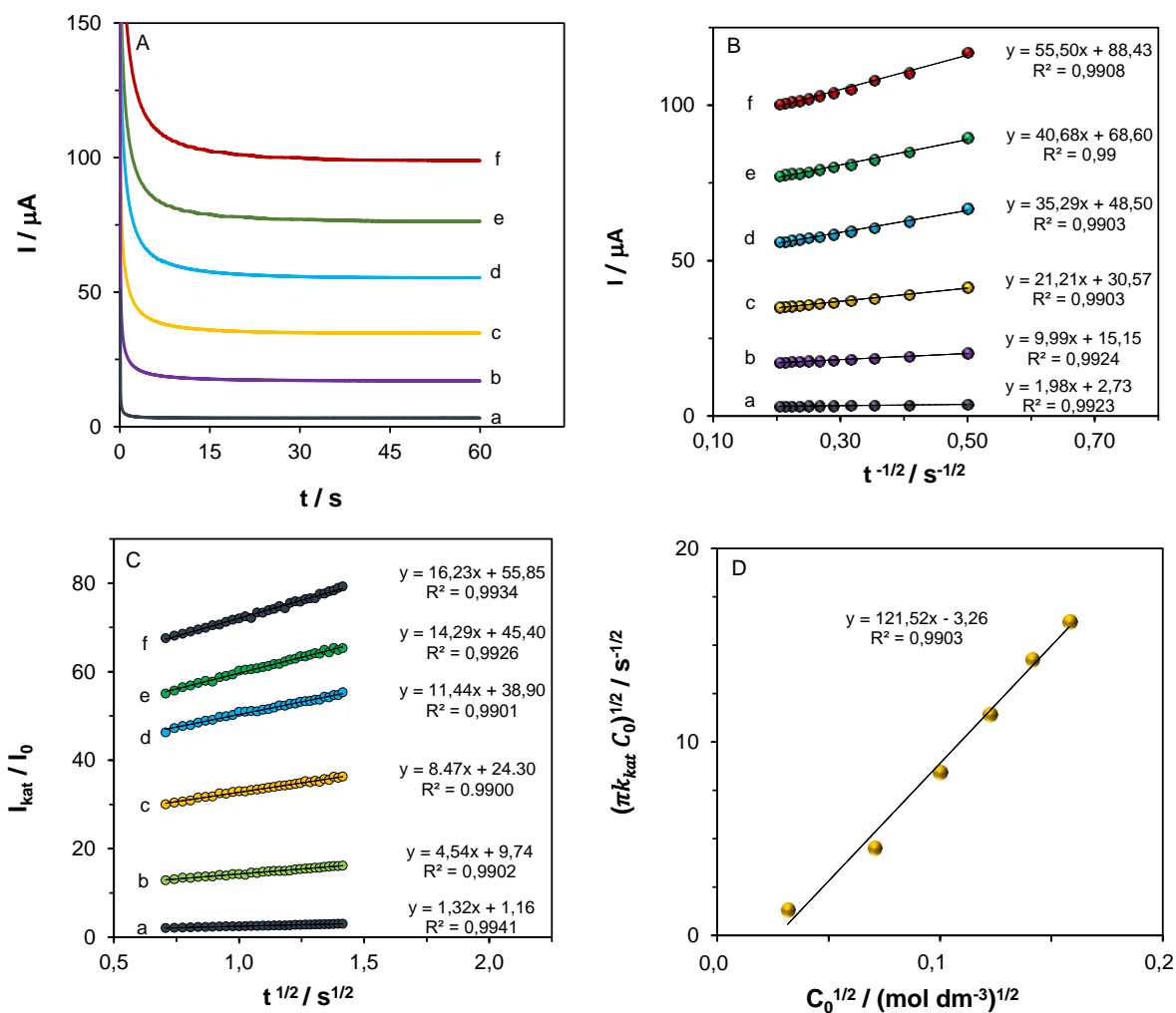


**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



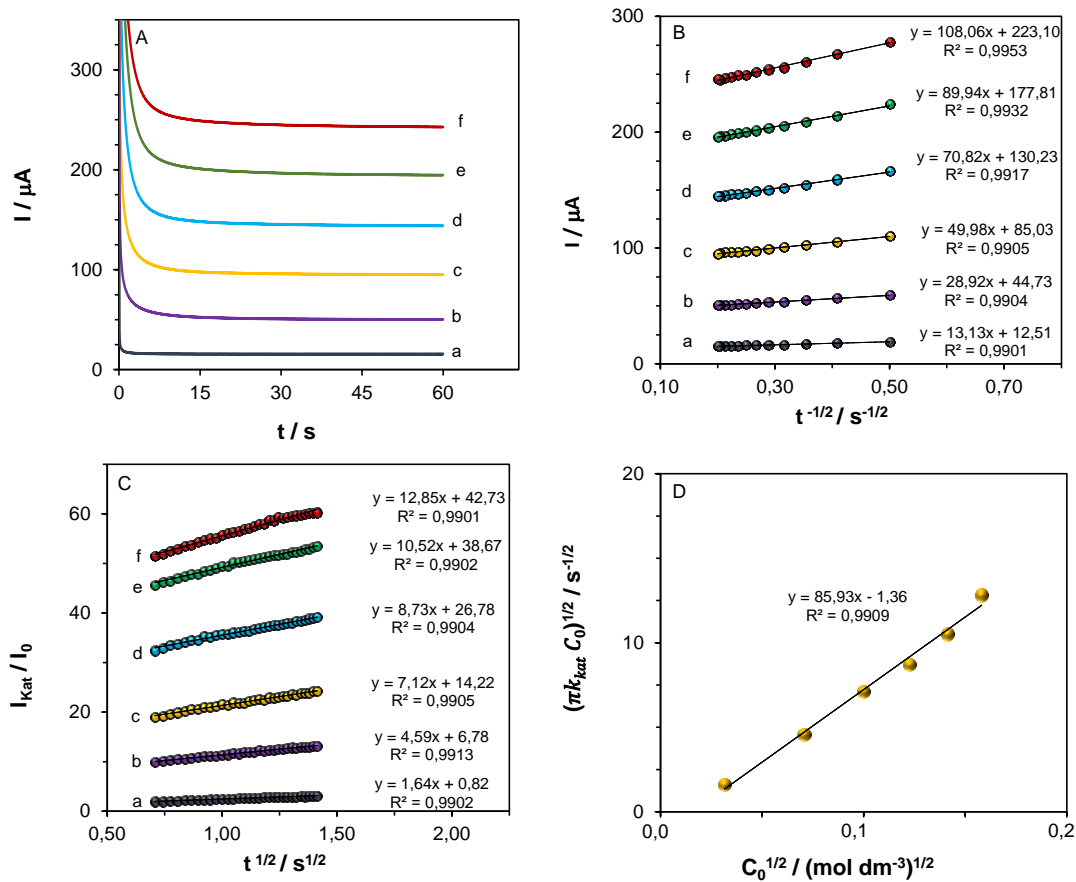
**Rys. 100.** Chronoamperogramy zarejestrowane dla Ni(OH)<sub>2</sub>-CS<sub>100</sub>/GCE w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH zawierającym (a) 0,001 mol dm<sup>-3</sup>, (b) 0,005 mol dm<sup>-3</sup>, (c) 0,01 mol dm<sup>-3</sup>, (d) 0,015 mol dm<sup>-3</sup>, (e) 0,020 mol dm<sup>-3</sup>, (f) 0,025 mol dm<sup>-3</sup> glukozy (A). Wykres Cottrella dla badanych stężeń glukozy (B). Wykres zależności  $I_{kat}/I_0=f(C^{1/2})$  (C). Zależność  $(\pi k_{kat} C_0)^{1/2}=f(C_0)^{1/2}$  (D).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 101.** Chronoamperogramy zarejestrowane dla CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>–CS/GCE w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH zawierającym (a) 0,001 mol dm<sup>-3</sup>, (b) 0,005 mol dm<sup>-3</sup>, (c) 0,01 mol dm<sup>-3</sup>, (d) 0,015 mol dm<sup>-3</sup>, (e) 0,020 mol dm<sup>-3</sup>, (f) 0,025 mol dm<sup>-3</sup> glukozy (A). Wykres Cottrella dla badanych stężeń glukozy (B). Wykres zależności  $I_{kat}/I_0=f(C^{1/2})$  (C). Zależność  $(\pi k_{kat} C_0)^{1/2}=f(C_0)^{1/2}$  (D).

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**



**Rys. 102.** Chronoamperogramy zarejestrowane dla CuO–CS/C<sub>550</sub>/GCE w 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH zawierającym (a) 0,001 mol dm<sup>-3</sup>, (b) 0,005 mol dm<sup>-3</sup>, (c) 0,01 mol dm<sup>-3</sup>, (d) 0,015 mol dm<sup>-3</sup>, (e) 0,020 mol dm<sup>-3</sup>, (f) 0,025 mol dm<sup>-3</sup> glukozy (A). Wykres Cottrella dla badanych stężeń glukozy (B). Wykres zależności  $I_{kat}/I_0=f(C^{1/2})$  (C). Zależność  $(\pi k_{kat} C_0)^{1/2}=f(C_0)^{1/2}$  (D).

### 13.2. Wyznaczenie katalitycznej stałej szybkości reakcji

Katalityczną stałą szybkości reakcji utleniania glukozy wyznaczono w oparciu o równanie (38) – strona 87. Na podstawie wykresów  $I_{kat}/I_0=f(t^{1/2})$  wyznaczono zależność  $(\pi k_{kat} C_0)^{1/2}=f(C_0)^{1/2}$ .

Obliczone wartości współczynnika dyfuzji oraz stałej katalitycznej utleniania glukozy, wyznaczone dla elektrod modyfikowanych CuO–CS<sub>100</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub>–CS<sub>100</sub>, CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>–CS, CuO–CS/C<sub>550</sub> porównano z wartościami uzyskanymi dla elektrod modyfikowanych CuO<sub>100</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub><sub>100</sub>, CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>, CuO<sub>550</sub> oraz elektrod opisanych w literaturze (tabela 15). Na podstawie otrzymanych wyników można zauważyć, że dobrymi katalizatorami dla elektrodu utleniania glukozy są CuO–CS<sub>100</sub>, CuO–CS/C<sub>550</sub> oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO–CS. Najwyższą wartość  $k_{kat}$  uzyskano dla CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>–CS.

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

**Tabela 15** Porównanie wartości współczynnika dyfuzji ( $D$ ) oraz stałej szybkości reakcji katalitycznej ( $k_{kat}$ ) elektrod z węgla szklanego modyfikowanych wytworzonymi materiałami oraz elektrod opisanych w literaturze.

Elektroda	$D \cdot 10^{-6} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$k_{kat} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Lit.
CuO-CS_100/GC	1,060	$1,74 \cdot 10^6$	
CuO_100/GC	0,091	$0,82 \cdot 10^4$	
CuO-CS/C_550/GC	1,080	$2,35 \cdot 10^6$	
CuO_550/GC	0,123	$6,70 \cdot 10^4$	
Ni(OH) <sub>2</sub> -CS_100/GC	0,081	$2,72 \cdot 10^4$	
Ni(OH) <sub>2</sub> _100_18/GC	0,052	$0,78 \cdot 10^4$	
CuO-Ni(OH) <sub>2</sub> -CS/GC	0,327	$4,70 \cdot 10^6$	
CuO-Ni(OH) <sub>2</sub> /GC	0,245	$1,99 \cdot 10^6$	
NC/GC	6,7	$6,5 \cdot 10^6$	[267]
CHM/GC	6,49	$2,64 \cdot 10^4$	[268]
NiO	2,7	-	[269]
CON/GC	3,1	$9,5 \cdot 10^4$	[187]
Ni-MoS <sub>2</sub> /rGO	1830	$6,26 \cdot 10^5$	[270]

Obliczone wartości współczynnika dyfuzji ( $D$ ) świadczą o ograniczonej dyfuzji glukozy wewnątrz materiałów CuO\_100, CuO\_550, Ni(OH)<sub>2</sub>\_100 oraz Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO w porównaniu z CuO-CS\_100, CuO-CS/C\_550, Ni(OH)<sub>2</sub>-CS\_100 oraz Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO-CS, które charakteryzują się rozwiniętą strukturą, która zapewnia łatwy dostęp elektrolitu do powierzchni elektrody i przenikanie glukozy do miejsc aktywnych elektrokatalizatora. Uzyskane wartości parametrów kinetycznych ( $D$ ,  $k_{kat}$ ) stanowią dobre potwierdzenie wyników otrzymanych za pomocą woltamperometrii cyklicznej oraz chronoamperometrii.

## **VI. PODSUMOWANIE I WNIOSKI**

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza materiałów hybrydowych zawierających biopolimer (chitozan), preparatyka elektrod modyfikowanych wytworzonymi materiałami oraz ocena ich właściwości elektrokatalitycznych w procesie nieenzymatycznego utleniania glukozy.

Do otrzymania materiałów hybrydowych wykorzystano metodę syntezy hydrotermalnej. W badaniach oceniono wpływ warunków syntezy na strukturę i właściwości elektrochemiczne otrzymanych materiałów oraz dobrano optymalne parametry procesu. Zmieniając temperaturę i czas syntezy otrzymano szereg materiałów CuO–CS oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CS. Uzyskane obrazy SEM oraz analiza dyfraktogramów wskazują, że zastosowane warunki syntezy mają wpływ na strukturę i morfologię otrzymanych materiałów. Wykorzystując technikę spektroskopową (FT–IR) potwierdzono efektywność syntezy materiałów hybrydowych. Metoda woltamperometrii cyklicznej pozwoliła na ocenę właściwości elektrokatalitycznych elektrod modyfikowanych CuO–CS oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CS. Otrzymane wyniki dowiodły, że synteza prowadzona w 100 °C przez 18 h pozwala na otrzymanie materiałów hybrydowych (CuO–CS oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CS) charakteryzujących się wysoką aktywnością elektrokatalityczną w kierunku utleniania glukozy.

Elektrody modyfikowane CuO–CS oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CS otrzymane w warunkach optymalnych (100 °C, 18 h) porównano z materiałami nie zawierającymi chitozanu. Obecność chitozanu w mieszaninie reakcyjnej ma wpływ zarówno na strukturę otrzymanych materiałów, co potwierdziły otrzymane obrazy SEM, oraz na aktywność elektrokatalityczną zsyntetyzowanych materiałów. Analiza zarejestrowanych woltamperogramów cyklicznych wykazała, że elektrody modyfikowane CuO–CS oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CS charakteryzują się wyższą aktywnością w procesie utleniania glukozy w porównaniu do elektrod modyfikowanych CuO oraz Ni(OH)<sub>2</sub> otrzymanych w tych samych warunkach syntezy. Uzyskane wyniki świadczą o synergistycznym działaniu CuO oraz Ni(OH)<sub>2</sub> z chitozanem.

Wyniki uzyskane dla CuO–CS oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–CS stanowiły punkt wyjścia do otrzymania CuO–Ni(OH)<sub>2</sub> a następnie CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>–CS. Syntezy prowadzono w temperaturze 100 °C przez 18 h. W pierwszym etapie badań potwierdzono wpływ stosunku molowego prekursorów nieorganicznych (Ni(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> i Cu(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>) na właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne wytworzonych układów CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>. Obrazy uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego ujawniły różnicę w morfologii CuO–Ni(OH)<sub>2</sub> (3:1),

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

CuO–Ni(OH)<sub>2</sub> (1:1) i CuO–Ni(OH)<sub>2</sub> (1:3). Natomiast analiza rentgenograficzna potwierdziła zachowanie struktury krystalograficznej Ni(OH)<sub>2</sub> oraz CuO w Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO. Wykorzystując metody elektrochemiczne udowodniono, że wszystkie opracowane czujniki oparte na Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO mogą zostać wykorzystane jako katalizatory w procesie nieenzymatycznego utleniania glukozy. Analiza zarejestrowanych woltamperogramów pozwoliła ustalić, że w przypadku CuO–Ni(OH)<sub>2</sub> otrzymanego przy stosunku molowym 1:1 uzyskano czujnik o najwyższej aktywności elektrokatalitycznej.

Udowodniono, że efektywność elektrokatalizatora została znacznie poprawiona przez wprowadzenie do mieszaniny Ni(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> i Cu(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub> roztworu chitozanu. Co potwierdziło, że na właściwości fizykochemiczne i elektrochemiczne mają wpływ nie tylko zastosowane warunki syntezy ale również skład przygotowanej mieszaniny reakcyjnej.

Przeprowadzenie kalcynacji CuO–CS pozwoliło na otrzymanie elektrokatalizatorów o wysokiej aktywności elektrokatalitycznej. Strukturę i morfologię otrzymanych materiałów porównano za pomocą otrzymanych obrazów SEM oraz uzyskanych dyfraktogramów. Kalcynacja CuO-CS prowadzi do wyraźnych zmian w strukturze otrzymanych materiałów. Na skutek powyższego procesu w 550 °C otrzymujemy CuO–CS/C o rozwiniętej powierzchni właściwej, która decyduje o aktywności przygotowanego elektrokatalizatora. Analiza rentgenograficzna ujawniła różnicę w strukturze fazowej materiałów, wykazując obecność Cu<sub>2</sub>O w CuO-CS/C\_250 i CuO-CS/C\_350 oraz zanik piku chitozanu przy wzroście temperatury od 250 °C do 650 °C. Na podstawie pomiarów woltamperometrycznych ustalono, że prowadzenie obróbki termicznej w czasie 5 h w temperaturze 550 °C umożliwiła otrzymanie materiału o najwyższej aktywności. W procesie elektrokatalitycznego utleniania glukozy wyższą odpowiedź prądową uzyskano dla CuO-CS/C\_550 w porównaniu do CuO\_550 co potwierdza synergistyczne działanie CuO i chitozanu. Porównując woltamperogramy uzyskane dla CuO-CS oraz CuO-CS po obróbce termicznej można zauważyć, że dodanie etapu kalcynacji prowadzi do otrzymania skuteczniejszego elektrokatalizatora.

W celu oceny możliwości praktycznego zastosowania przygotowanych materiałów wykonano badania amperometryczne. Na podstawie otrzymanych amperogramów wyznaczono zakres liniowości, czułość oraz granicę wykrywalności. Otrzymane wyniki wskazują, że elektroda modyfikowana CuO–CS charakteryzuje się stosunkowo wysoką czułością w zakresie liniowości od 0,5 do 1 mmol dm<sup>-3</sup>. W porównaniu do CuO–CS/GCE elektroda modyfikowana

**Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy**

Ni(OH)<sub>2</sub>-CS posiada niższą czułość ale znacznie szerszy zakres liniowości. Synteza układu Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO wpływa korzystnie na parametry pracy czujnika, który wykazuje wyższą czułość w porównaniu do CuO-CS oraz szerszy zakres liniowości, w porównaniu do Ni(OH)<sub>2</sub>-CS. Zdolności sensoryczne zostały znacznie poprawione w przypadku elektrod modyfikowanych Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO-CS. Natomiast materiał o najwyższej czułości otrzymano w procesie kalcynacji w temperaturze 550 °C (tabela 16).

**Tabela 16.** Parametry pracy czujników CuO-CS/GCE, Ni(OH)<sub>2</sub>-CS/GCE, Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO/GCE, Ni(OH)<sub>2</sub>-CuO-CS/GCE, CuO-CS/C\_550/GCE.

Material elektrodowy	Czułość elektrody μA mmol <sup>-1</sup> dm <sup>-3</sup> cm <sup>-2</sup>	Liniowość mmol <sup>-1</sup> dm <sup>-3</sup>	LOD μmol <sup>-1</sup> dm <sup>-3</sup>	Czas s	R <sup>2</sup>
CuO-CS	503,13	0,05 – 1,0	11,07	6	0,9993
Ni(OH) <sub>2</sub> -CS	211,46	0,05 – 11,8	42,40	7	0,9993
Ni(OH) <sub>2</sub> -CuO	522,64	0,05 – 13,3	19,94	4	0,9998
Ni(OH) <sub>2</sub> -CuO-CS	580,61	0,05 – 13,8	9,4	5	0,9995
CuO-CS/C_550	1546	0,05 – 1,0	1,95	4	0,9991

Rejestrowanie zmian w odpowiedzi prądowej czujników w obecności substancji elektroaktywnych, takich jak kwas askorbinowy, kwas moczowy, dopamina, albumina czy chlorek sodu, pozwoliło ocenić możliwość zastosowania otrzymanych materiałów hybrydowych w konstrukcji nieenzymatycznych czujników do pomiaru glukozy we krwi. Udowodniono, że każdy z wytworzonych czujników cechuje się wysoką selektywnością w stosunku do glukozy.

## VII. LITERATURA

1. E. Khor, *Chitin: Fulfilling a Biomaterials Promise*, Elsevier, 2001.
2. H. Kang, R. Liu, Y. Huang, *Cellulose derivatives and graft copolymers as blocks for functional materials*, Polym. Int. 62 (2013) 338-344.
3. S. Pérez, K. Mazeau, *Conformations, Structures, and Morphologies of Celluloses*, Polysaccharides, 2004.
4. AC. O'Sullivan, *Cellulose: the structure slowly unravels*, Cellulose, 4 (1997) 173-207.
5. S. Reiling, J. Brickmann, *Theoretical investigations on the structure and physical properties of cellulose*, Macromol. Theory Simul. 4 (1995) 725-743.
6. M. Rinaudo, *Chitin and chitosan: properties and applications*, Prog. Polym. Sci. 31 (2006) 603-632.
7. R. R. Faria, R. F. Guerra, L. R. S. Neto, L. F. Motta, E. F. Franca, *Computational study of polymorphic of  $\alpha$ - and  $\beta$ - chitin and chitosan in aqueous solution*, J. Mol. Graph. Model. 63 (2016) 78-84.
8. I. Uzun, G. Topal, *Synthesis and physicochemical characterization of chitin derivatives*, J. Chem. (2013) 1-8.
9. M. R. Kasaai, *Various methods for determination of the degree of N-acetylation of chitin and chitosan: a review*, J. Agric. Food Chem. 57 (2009) 1667-1676.
10. J. Kumirska, M. Czerwicka, Z. Kaczyński, A. Bychowska, K. Brzozowski, J. Thöming, *Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan*, Mar Drugs 8 (2010) 1567-1636.
11. S. Hajji, I. Younes, O. Ghorbel-Bellaaj, R. Hajji, M. Rinaudo, M. Nasri, K. Jellouli, *Structural differences between chitin and chitosan extracted from three different marine source*, Int. J. Biol. Macromol. 65 (2014) 298-306.
12. M. R. Hussain, M. Iman, T. K. Maji, *Determination of degree of deacetylation of chitosan and their effect on the release behavior of essential oil from chitosan and chitosan-gealitin complex microcapsules*, Int. J. Adv. Eng. Appl. 2 (2013) 4-12.
13. A. Zajac, J. Hanuza, M. Wandas, L. Dymińska, *Determination of N-acetylation degree in chitosan using Raman spectroscopy*, Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 134 (2015) 114-120.



***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

14. K. Sweidan, A. Jaber, N. Al-jbour, R. Obaidat, M. Al-Remawi, A. Badwan, *Further investigation on the degree of deacetylation of chitosan determined by potentiometric titration*, J. Excip. Food Chem. 2 (2011) 16-25.
15. P.R. Sivashankari, M. Prabakaran, *Deacetylation modification techniques of chitin and chitosan*, Chitosan Based Biomaterials Volume 1 (2017) 117-133.
16. J. Brugnerotto, J. Lizardi, F. M. Goycoolea, W. Argüelles-Monal, J. Desbrières, M. Rinaudo, *An infrared investigation in relations with chitin and chitosan characterization*, Polymer 42 (2001) 3569-3580.
17. M. Mucha, *Chitozan wszechstronny polimer ze źródeł odnawialnych*, WNT, 2010.
18. I. M. N. Vold, K. M. Vårum, E. Guibal, O. Smidsrød, *Binding of ions to chitosan-selectivity studies*, Carbohydr. Polym. 54 (2003) 471-477.
19. E. Guibal, *Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review*, Sep. Purif. Technol. 38 (2004) 43-74.
20. X. Wang, Y. Du, L. Fan, H. Liu, Y. Hu, *Chitosan- metal complexes as antimicrobial agent: Synthesis, characterization and Structure-activity study*, Polymer Bulletin 55 (2005) 105-113.
21. M. Rhazi, J. Desbrières, A. Tolaimate, M. Rinaudo, P. Vottero, A. Alagui, M. El Meray, *Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. Application to the treatment of liquid waste*, Eur. Polym. J. 38 (2002) 1523-1530.
22. M. Xie, L. Zeng, Q. Zhang, Y. Kang, H. Xiao, Y. Peng, *Synthesis and adsorption of magnetic microspheres based on chitosan/organic rectorite for low-concentration heavy metal removal*, J. Alloys Compd. 647 (2015) 892-905.
23. F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, *A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals*, J. Environ. Manage. 91 (2010) 798-806.
24. N. Li, R. Bai, *Copper adsorption on chitosan-cellulose hydrogel beads: behaviours and mechanisms*, Sep. Purif. Technol. 42 (2005) 237-247.
25. A. T. Paulino, M. R. Guilherme, A. V. Reis, E. B. Tambourgi, J. Nozaki, E. C. Muniz, *Capacity of adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation*, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 139-147.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

26. F. Zhao, B. Yu, Z. Yue, T. Wang, X. Wen, Z. Liu, Ch. Zhao, *Preparation of porous chitosan gel beads for copper(II) ion adsorption*, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 67-73.
27. A. L. Debbaudt, M. L. Ferreira, M. E. Gschaidler, *Theoretical and experimental study of  $M^{2+}$  adsorption on biopolymers. III. Comparative kinetic pattern of Pb, Hg and Cd*, Carbohydr. Polym. 56 (2004) 321-332.
28. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/diabetes>
29. David M. Nathan, *The diabetes control and complications trial/epidemiology of diabetes interventions and complications study at 30 years: overview*, Diabetes Care 37 (2014) 9-16.
30. H. Lee, Y. J. Hong, S. Baik, T. Hyeon, D. Kim, *Enzyme-based glucose sensor: from invasive to wearable device*, Adv. Healthc. Mater. 7 (2018) 701150.
31. J. Wang, *Electrochemical glucose biosensors*, Chem. Rev. 108 (2008) 814-825.
32. Ch. Chen, Q. Xie, D. Yang, H. Xiao, Y. Fu, Y. Tan, S. Yao, *Recent advances in electrochemical glucose biosensors: a review*, RSC Adv. 3 (2013) 4473-4491.
33. Z. Zhu, L. Garcia-Gancedo, A. J. Flewitt, H. Xie, F. Moussy, W. I. Milne, *A critical review of glucose biosensors based on carbon nanomaterials: carbon nanotubes and graphene*, Sensors, 12 (2012) 5996-6022.
34. A. Heller, B. Feldman, *Electrochemical glucose sensors and their applications in diabetes management*, Chem. Rev. 108 (2008) 2482-2505.
35. Z. Mian, K. L. Hermayer and A. Jenkins, *Continuous glucose monitoring: Review of an innovation in diabetes management*, Am J Med. Sci. 358 (2019) 332-339.
36. T. Koschinsky, L. Heinemann, *Sensors for glucose monitoring: technical and clinical aspects*, Diabetes Metab. Res. Rev. 17 (2001) 113-123.
37. N. S. Oliver, C. Toumazou, A. E. G. Cass, D. G. Johnston, *Glucose sensors: a review of current and emerging technology*, Diabetic Medicine 26 (2008) 197-210.
38. E. Yoo, S. Lee, *Glucose biosensors: an overview of use in clinical practise*, Sensors 10 (2010) 4558-4576.
39. B. R. Eggins, *Chemical sensors and biosensors*, Analytical Techniques in the sciences, John Wiley & Sons, 2004.
40. F. G. Bănică, *Chemical sensors and biosensors*, Fundamentals and applications, Wiley, 2012.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

41. J. S. Schultz, R. F. Taylor, *Handbook of chemical and biological sensor*, IOP Publishing, 1996.
42. D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, *Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification*, Analytical Letters, 34 (2001) 635-659.
43. A. Chaubey, B. D. Malhotra, *Mediated biosensors*, Biosens Bioelectron. 17 (2002) 441-456.
44. C. I. L. Justino, T. A. Rocha-Santos, A. C. Duarte, *Review of analytical figures of merit of sensors and biosensors in clinical applications*, Trends Analyt Chem 29 (2010) 1172-1183.
45. D. Grieshaber, R. MacKenzie, J. Vörös, E. Reimhult, *Electrochemical biosensors – sensor principles and architectures*, Sensors 8 (2008) 1400-1458.
46. B. Rezaei, N. Irannejad, *Electrochemical detection techniques in biosensor applications*, Electrochemical Biosensors, Chapter 2, Elsevier, 2019.
47. P. Gründler, *An introduction for scientists and engineers*, Chemical Sensors, Springer, 2007.
48. R. Luttge, *Chemical and biological sensors at component and device level*, Chapter 6, Microfabrication for industrial applications, Elsevier, 2011.
49. P. Konieczka, J. Namieśnik, Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, WNT, Warszawa, 2017.
50. K. E. Toghill, R. G. Compton, *Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: a perspective and an evaluation*, Int. J Electrochem. Sci. 5 (2010) 1246-1301.
51. J. Kupis, M. Skowron-Jaskólska, D. Szczukocki, B. Krawczyk, Metrologia i chemometria w analityce środowiska, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, 2016.
52. G. Wang, X. He, L. Wang, A. Gu, Y. Huang, B. Fang, B. Geng, X. Zhang, *Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose*, Microchim Acta 180 (2013) 161-186.
53. D. Hwang, S. Lee, M. Seo, T. D. Chung, *Recent advances in electrochemical non-enzymatic glucose sensors- a review*, Anal. Chim. Acta, 29 (2018) 1-34.
54. S. Park, H. Boo, T. D. Chung, *Electrochemical non-enzymatic glucose sensors*, Anal. Chim. Acta 556 (2006) 46-57.
55. L. C. Clark, C. Lyons, *Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery*, Ann NY Acad Sci 102 (1962) 29-45.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

56. S. Ferri, K. Kojima, K. Sode, *Review of glucose oxidases and glucose dehydrogenases: a bird's eye view of glucose sensing enzymes*, J Diabetes Sci Technol. 5 (2011) 1068-1076.
57. Md. M. Rahman, A. J. S. Ahammad, J. Jin, S. J. Ahn, L. Lee, *A comprehensive review of glucose biosensors based on nanostructured metal oxide*, Sensors 10 (2010) 4855-4886.
58. J. Luo, S. Jiang, H. Zhang, J. Jiang, X. Liu, *A novel non-enzymatic glucose sensor based on Cu nanoparticle modified graphene sheets electrode*, Anal. Chim. Acta 709 (2012) 47-53.
59. F. Meng, W. Shi, Y. Sun, X. Zhu, G. Wu, C. Ruan, X. Liu, D. Ge, *Nonenzymatic biosensor based on Cu<sub>x</sub>O nanoparticles deposited on polypyrrole nanowires for improving detection range*, Biosens. Bioelectron. 42 (2013) 141-147.
60. H. Zhu, L. Li, W. Zhou, Z. Shao, X. Chen, *Advances in non-enzymatic glucose sensor based on metal oxide*, J Mater. Chem. B 4 (2016) 7333-7349.
61. L. Chen, L. Liu, Q. Guo, Z. Wang, G. Liu, S. Chen, H. Hou, *Preparation of Ni(OH)<sub>2</sub> nanoplatelet/electrospun carbon nanofiber hybrids for highly sensitive nonenzymatic glucose sensors*, RSC Adv. 7 (2017) 19345-19352.
62. D. Pletcher, *Electrocatalysis: present and future*, J. Appl. Electrochem. 14 (1984) 403-415.
63. K. Tian, K. Baskaran, A. Tiwari, *Nonenzymatic glucose sensing using metal oxides – comparison of CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and NiO*, Vacuum 155 (2018) 696-701.
64. K. Tian, M. Prestgard, A. Tiwari, *A review of recent advances in nonenzymatic glucose sensors*, Mater. Sci. Eng. C 41 (2014) 100-118.
65. L. D. Burke, *Premonolayer oxidation and its role in electrocatalysis*, Electrochim Acta 39 (1994) 1841-1848.
66. X. Chen, G. Wu, Z. Cai, M. Oyama, X. Chen, *Advances in enzyme-free electrochemical sensors for hydrogen peroxide, glucose, and uric acid*, Microchim Acta 181 (2014) 689-705.
67. M. Wei, Y. Qiao, H. Zhao, J. Liang, T. Li, Y. Luo, S. Lu, X. Shi, W. Lu, X. Sun, *Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: recent progress and perspectives*, Chem. Commun. 56 (2020) 14553.
68. M. R. Guascito, D. Chirizzi, C. Malitesta, M. Siciliano, T. Siciliano, A. Tepore, *Amperometric non-enzymatic bimetallic glucose sensor based on platinum tellurium microtubes modified electrode*, Electrochem. Commun. 22 (2012) 45-48.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

- 
69. Y. Hu, X. Niu, H. Zhao, J. Tang, M. Lan, *Enzyme-free amperometric detection of glucose on platinum-replaced porous copper frameworks*, *Electrochim. Acta* 165 (2015) 338-389.
  70. H. Li, C. Y. Guo, C. L. Xu, *A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on bimetallic Cu-Ag superstructures*, *Biosens. Bioelectron.* 63 (2015) 339-346.
  71. Yu. B. Vassilyev, O. A. Khazova, N. N. Nikolaeva, *Kinetics and mechanism of glucose electrooxidation on different electrode catalysts: Part I, Adsorption and oxidation on platinum*, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* 196 (1985) 105-125.
  72. K. Dhara, D. R. Mahapatra, *Electrochemical nonenzymatic sensing of glucose using advanced nanomaterials*, *Microchim. Acta* 185 (2018) 1-32.
  73. L. A. Larew, D. C. Johnson, *Concentration dependence of the mechanism of glucose oxidation at gold electrodes in alkaline media*, *J. Electroanal. Chem.* 262 (1989) 167-182.
  74. Y. Li, Y. Y. Song, C. Yang, X. H. Xia, *Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nonenzymatic electrochemical detection of glucose*, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 981-988.
  75. Y. Wang, W. Bai, F. Nie, J. Zheng, *A non-enzymatic glucose sensor based on Ni/MnO<sub>2</sub> nanocomposite modified glassy carbon electrode*, *Electroanalysis* 27 (2015) 2399-2405.
  76. Y. Bai, W. Yang, Y. Sun, C. Sun, *Enzyme-free glucose sensor based on a three-dimensional gold film electrode*, *Sens. Actuators B Chem.* 134 (2008) 471-476.
  77. Y. Bai, Y. Sun, C. Sun, *Pt-Pb nanowire array electrode for enzyme-free glucose detection*, *Biosens. Bioelectron.* 24 (2008) 579-585.
  78. S. Cherevko, C. H. Chung, *Gold nanowire array electrode for non-enzymatic voltammetric and amperometric glucose detection*, *Sens. Actuators B Chem.* 142 (2009) 216-223.
  79. L. H. Li, W. D. Zhang, J. S. Ye, *Electrocatalytic oxidation of glucose at carbon nanotubes supported PtRu nanoparticles and its detection*, *Electroanalysis* 20 (2008) 2212-2216.
  80. Y. Liu, Y. Ding, Y. Zhang, Y. Lei, *Pt-Au nanocorals, Pt nanofibers and Au microparticles prepared by electrospinning and calcination for nonenzymatic glucose sensing in neutral and alkaline environment*, *Sens. Actuators B Chem.* 171-172 (2012) 954-961.
  81. H. Qiu, X. Huang, *Effects of Pt decoration on the electrocatalytic activity of nanoporous gold electrode toward glucose and its potential application for constructing a nonenzymatic glucose sensor*, *J. Electroanal. Chem.* 643 (2010) 39-45.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

- 
82. Q. Shen, L. Jiang, H. Zhang, Q. Min, W. Hou, J. J. Zhu, *Three-dimensional dendritic Pt nanostructures: sonoelectrochemical synthesis and electrochemical applications*, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 16385-16392.
  83. J. H. Shim, A. Cha, Y. Lee, C. Lee, *Nonenzymatic amperometric glucose sensor based on nanoporous gold/ruthenium electrode*, Electroanalysis 23 (2011) 2057-2062.
  84. T. Alizadeh, S. Mirzagholidpur, *A Nafion-free non-enzymatic amperometric glucose sensor based on copper oxide nanoparticles-graphene nanocomposite*, Sens. Actuators B Chem. 198 (2014) 438-447.
  85. M. Q. Guo, H. S. Hong, X. N. Tang, H. D. Fang, X. H. Xu, *Ultrasonic electrodeposition of platinum nanoflowers and their application in nonenzymatic glucose sensors*, Electrochim. Acta 63 (2012) 1-8.
  86. J. Yuan, K. Wang, X. Xia, *Highly ordered platinum-nanotubule arrays for amperometric glucose sensing*, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 803-809.
  87. Z. Cao, Y. Zou, C. Xiang, L. Sun, F. Xu, *Amperometric glucose biosensor based on ultrafine platinum nanoparticles*, Anal. Lett. 40 (2007) 2116-2127.
  88. J. F. Huang, *3-D nanoporous Pt electrode prepared by a 2-D UPD monolayer process*, Electroanalysis 20 (2008) 2229-2234.
  89. Y. J. Lee, D. J. Park, J. Y. Park, *Fully packaged nonenzymatic glucose microsensors with nanoporous platinum electrodes for anti-fouling*, IEEE Sensors Journal 8 (2008) 1922-1927.
  90. F. Kurniawan, V. Tsakova, V. M. Mirsky, *Gold nanoparticles in nonenzymatic electrochemical detection of sugars*, Electroanalysis 18 (2006) 1937-1942.
  91. Y. G. Zhou, S. Yang, Q. Y. Qian, X. H. Xia, *Gold nanoparticles integrated in a nanotube array for electrochemical detection of glucose*, Electrochem. Commun. 11 (2009) 216-219.
  92. T. M. Cheng, T. K. Huang, H. K. Lin, S. P. Tung, Y. L. Chen, C. Y. Lee, H. T. Chiu, *(110)-Exposed gold nanocoral electrode as low onset potential selective glucose sensor*, ACS Appl. Mater. Interfaces 2 (2010) 2773-2780.
  93. R. M. Van Effen, D. H. Evans, *A study of aldehyde oxidation at glassy carbon, mercury, copper, silver, gold and nickel anodes*, J. Electroanal. Chem. 103 (1979) 383-397.
  94. B. Miller, *Rotating ring-disk study of the silver electrode in alkaline solution*, J Electrochem. Society 117 (1970) 491-499.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

95. S. Luo, Y. Chen, A. Xie, Y. Kong, B. Wang, C. Yao, *Nitrogen doped graphene supported Ag nanoparticles as electrocatalysts for oxidation of glucose*, ECS Electrochem. Lett. 3 (2014) 20-22.
96. J. S. Ye, C. W. Chen, C. L. Lee, *Pd nanocube as non-enzymatic glucose sensor*, Sens. Actuators B Chem. 208 (2015) 569-574.
97. Q. Wang, Q. Wang, K. Qi, T. Xue, C. Liu, W. Zheng, X. Cui, *In-situ preparation of porous Pd nanotubes on GCE for non-enzymatic electrochemical glucose sensor*, Anal. Methods 7 (2015) 8605-8610.
98. P. Ni, Y. Sun, Y. Shi, H. Dai, J. Hu, Y. Wang, Z. Li, *Facile fabrication of CuO nanowire modified Cu electrode for non-enzymatic glucose detection with enhanced sensitivity*, RSC Adv. 4 (2014) 28842-28847.
99. C. Li, Y. Su, S. Zhang, X. Lu, H. Xia, Y. Wang, *An improved sensitivity nonenzymatic glucose biosensor based on a Cu<sub>x</sub>O modified electrode*, Biosens. Bioelectron. 26 (2010) 903-907.
100. Y. Zhang, Y. Liu, L. Su, Z. Zhang, D. Hou, Y. Lei, *CuO nanowires based sensitive and selective non-enzymatic glucose detection*, Sens. Actuators B Chem. 19 (2014) 86-93.
101. N. Lu, C. Shao, X. Li, T. Shen, M. Zhang, F. Miao, P. Zhang, X. Zhang, K. Wang, Y. Zhang, Y. Liu, *CuO/Cu<sub>2</sub>O nanofibers as electrode materials for non-enzymatic glucose sensors with improved sensitivity*, RSC Adv. 4 (2014) 31056-31061.
102. P. M. Robertson, *On the oxidation of alcohols and amines at nickel oxide electrodes: mechanistic aspects*, J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. 111 (1980) 97-104.
103. G. Vértes, G. Horányi, *Some problems of the kinetics of the oxidation of organic compounds at oxide-covered nickel electrodes*, Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 52 (1974) 47-53.
104. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper and cobalt electrodes*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 (1972) 1396-1403.
105. M. Fleischmann, K. Korinek, D. Pletcher, *The oxidation of organic compounds at a nickel anode in alkaline solution*, Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 31 (1971) 39-49.
106. N. A. Hampson, R. J. Latham, J. B. Lee, K. I. Macdonald, *Oxidations at copper electrodes. Part I. The differential capacitance of polycrystalline copper in alkali*, Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 31 (1971) 57-62.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

107. N. A. Hampson, J. B. Lee, K. I. Macdonald, *Oxidations at copper electrodes, Part II. A study of polycrystalline copper in alkali by linear sweep voltammetry*, *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 32 (1971) 165-173.
108. M. J. Dignam, D. B. Gibbs, *Anodic oxidation of copper in alkaline solution*, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 1242-1250.
109. B. Miller, *Split-ring disk study of the anodic processes at a copper electrode in alkaline solution*, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1675-1680.
110. K. Kano, K. Takagi, K. Inoue, T. Ikeda, T. Ueda, *Copper electrodes for stable subpicomole detection of carbohydrates in high-performance liquid chromatography*, *J. Chromatogr. A* 721 (1996) 53-57.
111. K. Kano, M. Torimura, Y. Esaka, M. Goto, *Electrocatalytic oxidation of carbohydrates at copper(II)-modified electrodes and its application to flow-through detection*, *J. Electroanal. Chem.* 372 (1994) 137-143.
112. T. Ueda, R. Mitchell, F. Kitamura, *Constant-potential amperometric detection of carbohydrates at metal electrodes in high-performance anion-exchange chromatography*, *J. Chromatogr. A* 592 (1992) 229-237.
113. M. Z. Luo, R. P. Baldwin, *Characterization of carbohydrate oxidation at copper electrodes*, *J. Electroanal. Chem.* 387 (1995) 87-94.
114. W. W. Ma, *Synthesis and magnetic behaviour of self-assembled Co nanorods and nanoballs*, *Int. J. Appl. Phys.* 95 (2004) 6801-6803,
115. S. R. C. Vivekchand, G. Gundiah, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *A new method for the preparation of metal nanowires by the nebulized spray pyrolysis of precursors*, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1842-1845.
116. A. K. Srivastava, S. Madhavi, T. J. White, R. V. Ramanujan, *Template assisted assembly of cobalt nanobowl arrays*, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 4424-4428.
117. L. Guo, F. Liang, X. Wen, S. Yang, L. He, W. Zheng, C. Chen, Q. Zhong, *Uniform magnetic chains of hollow cobalt mesospheres from one-pot synthesis and their assembly in solution*, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 425-430.
118. T. Wang, Y. Yu, H. Tian, J. Hu, *A novel non-enzymatic glucose sensor based on cobalt nanoparticles implantation-modified tin oxide electrode*, *Electroanalysis* 26 (2014) 2693-2700.



***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

119. M. Tabeshnia, M. Rashvandavei, R. Amini, F. Pashae, *Electrocatalytic oxidation of some amino acids on a cobalt hydroxide nanoparticles modified glassy carbon electrode*, J. Electroanal. Chem. 647 (2010) 181-186.
120. S. Y. Tee, C. P. Teng, E. Ye, *Metal nanostructures for non-enzymatic glucose sensing*, Mater. Sci. Eng. C 70 (2017) 1018-1030.
121. C. Jin, Z. Chen, *Electrocatalytic oxidation of glucose on gold-platinum nanocomposite electrodes and platinum-modified gold electrodes*, Synth. Met. 157 (2007) 592-596.
122. Y. J. Lee, J. Y. Park, *A coral-like macroporous gold-platinum hybrid 3D electrode for enzyme-free glucose detection*, Sens. Actuators B Chem. 155 (2011) 134-139.
123. B. Singh, F. Laffir, T. McCormac, E. Dempsey, *PtAu/C based bimetallic nanocomposites for non-enzymatic electrochemical glucose detection*, Sens. Actuators B Chem. 150 (2010) 80-92.
124. F. Xiao, F. Zhao, D. Mei, Z. Mo, B. Zeng, *Nonenzymatic glucose sensor based on ultrasonic-electrodeposition of bimetallic PtM (M = Ru, Pd and Au) nanoparticles on carbon nanotubes – ionic liquid composite film*, Biosens. Bioelectron. 24 (2009) 3481-3486.
125. C. Shen, J. Su, X. Li, J. Luo, M. Yang, *Electrochemical sensing platform based on Pd-Au bimetallic cluster for non-enzymatic detection of glucose*, Sens. Actuators B Chem. 209 (2015) 695-700.
126. M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi, *Composition-activity relationships of carbon electrode-supported bimetallic gold-silver nanoparticles in electrocatalytic oxidation of glucose*, J. Electroanal. Chem. 615 (2008) 51-61.
127. Q. Yi, W. Yu, F. Niu, *Novel nanoporous binary Au-Ru electrocatalysts for glucose oxidation*, Electroanalysis 22 (2010) 556-563.
128. K. J. Chen, W. N. Su, C. J. Pan, S. Y. Cheng, J. Rick, S. H. Wang, C. C. Liu, C. C. Chang, Y. W. Yang, C. H. Wang, B. J. Hwang, *Dendritic platinum-decorated gold nanoparticles for non-enzymatic glucose biosensing*, J. Mater. Chem. B 1 (2013) 5925-5932.
129. X. Chen, W. Liu, L. Tang, J. Wang, H. Pan, M. Du, *Electrochemical sensor for detection of hydrazine based on Au@Pd core-shell nanoparticles supported on amino-functionalized TiO<sub>2</sub> nanotubes*, Mater. Sci. Eng. C 34 (2014) 304-310.
130. X. Yang, Y. Wang, Y. Liu, X. Jiang, *A sensitive hydrogen peroxide and glucose biosensor based on gold/silver core-shell nanorods*, Electrochim. Acta 108 (2013) 39-44.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

131. J. S. Ye, B. D. Hong, Y. S. Wu, H. R. Chen, C. L. Lee, *Heterostructured palladium-platinum core-shell nanocubes for use in a nonenzymatic amperometric glucose sensor*, *Microchim Acta* 183 (2016) 3311-3320.
132. C. Jin, Z. Chen, *Electrocatalytic oxidation of glucose on gold-platinum nanocomposite electrodes and platinum-modified gold electrodes*, *Synthetic Metals* 157 (2007) 592-596.
133. B. Singh, F. Laffir, T. McCormac, E. Dempsey, *PtAu/C based bimetallic nanocomposites for non-enzymatic electrochemical glucose detection*, *Sens. Actuators B Chem.* 150 (2010) 80-92.
134. H. Jia, G. Chang, M. Lei, H. He, X. Liu, H. Shu, T. Xia, J. Su, Y. He, *Platinum nanoparticles decorated dendrite-like gold nanostructure on glassy carbon electrodes for enhancing electrocatalysis performance to glucose oxidation*, *Appl. Surf. Sci.* 384 (2016) 58-64.
135. P. Holt-Hindle, S. Nigro, M. Asmussen, A. Chen, *Amperometric glucose sensor based on platinum-iridium nanomaterials*, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1438-1441.
136. Y. Sun, H. Buck, T. E. Mallouk, *Combinatorial discovery of alloy electrocatalysts for amperometric glucose sensors*, *Anal. Chem.* 73 (2001) 1599-1604.
137. G. Wittstock, A. Strübing, R. Szargan, G. Werner, *Glucose oxidation at bismuth-modified platinum electrodes*, *J. Electroanal. Chem.* 444 (1998) 61-73.
138. J. Wang, D. F. Thomas, A. Chen, *Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on nanoporous PtPb networks*, *Anal. Chem.* 80 (2008) 997-1004.
139. J. E. Lim, S. H. Ahn, S. G. Pyo, H. Son, J. H. Jang, S. K. Kim, *Glucose oxidation on gold-modified copper electrode*, *Bull. Kor. Chem. Soc.* 34 (2013) 2685-2690.
140. L. Y. Chen, T. Fujita, Y. Ding, M. W. Chen, *A three-dimensional gold-decorated nanoporous copper core-shell composite for electrocatalysis and nonenzymatic biosensing*, *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 2279-2285.
141. I. Pötzelberger, A. I. Mardare, A. W. Hassel, *Non-enzymatic glucose sensing on copper-nickel thin film alloy*, *Appl. Surf. Sci.* 417 (2017) 48-53.
142. X. Li, J. Yao, F. Liu, H. He, M. Zhou, N. Mao, P. Xiao, Y. Zhang, *Nickel/copper nanoparticles modified TiO<sub>2</sub> nanotubes for non-enzymatic glucose biosensors*, *Sens. Actuators B Chem.* 181 (2013) 501-508.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

143. M. Pak, A. Moshaii, H. Siampour, S. Abbasian, M. Nikkiah, *Cobalt-copper bimetallic nanostructures prepared by glancing angle deposition for non-enzymatic voltammetric determination of glucose*, *Microchim. Acta* 187 (2020) 275-276
144. L. Wang, Y. Zheng, X. Lu, Z. Li, L. Sun, Y. Song, *Dendritic copper-cobalt nanostructures/reduced graphene oxide-chitosan modified glassy carbon electrode for glucose sensing*, *Sens. Actuators B Chem.* 195 (2014) 1-7.
145. L. Wang, X. Lu, Y. Ye, L. Sun, Y. Song, *Nickel-cobalt nanostructures coated reduced graphene oxide nanocomposite electrode for nonenzymatic glucose biosensing*, *Electrochim. Acta* 114 (2013) 484-493.
146. S. Radhakrishnan, H. Kim, B. Kim, *A novel CuS microflower structure based sensitive and selective nonenzymatic glucose detection*, *Sens. Actuators B Chem.* 233 (2016) 93-99.
147. J. Huang, Y. Zhu, X. Yang, W. Chen, Y. Zhou, C. Li, *Flexible 3D porous CuO nanowire arrays for enzymeless glucose sensing: in situ engineered versus ex situ piled*, *Nanoscale* 7 (2015) 559-569.
148. Z. Li, Y. Chen, Y. Xin, Z. Zhang, *Sensitive electrochemical nonenzymatic glucose sensing based on anodized CuO nanowires on three-dimensional porous copper foam*, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1-7.
149. J. Lv, C. Kong, Y. Xu, Z. Yang, X. Zhang, S. Yang, G. Meng, J. Bi, J. Li, S. Yang, *Facile synthesis of novel CuO/Cu<sub>2</sub>O nanosheets on copper foil for high sensitive nonenzymatic glucose biosensor*, *Sens. Actuators B Chem.* 248 (2017) 630-638.
150. F. Sun, L. Li, P. Liu, Y. Lian, *Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on novel copper film*, *Electroanalysis* 23 (2011) 395-401.
151. Y. Zhang, L. Su, D. Manuzzi, H. V. Espinosa de los Monteros, W. Jia, D. Huo, C. Hou, Y. Lei, *Ultrasensitive and selective non-enzymatic glucose detection using copper nanowires*, *Biosens. Bioelectron.* 31 (2012) 426-432.
152. J. Lin, F. Tao, L. Wang, L. Chen, Y. Ying, L. Zhang, H. Liu, M. Xia, *Solvothermal synthesis of sphere-like CuS microcrystals and improvement as nonenzymatic glucose sensor*, *J. Mater. Sci.* 48 (2013) 5509-5516.
153. G. Liu, B. Zheng, Y. Jiang, Y. Cai, J. Dua, H. Yuan, D. Xiao, *Improvement of sensitive CuO NFs-ITO nonenzymatic glucose sensor based on in situ electrospun fiber*, *Talanta*, 101 (2012) 24-31.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

154. F. Huang, Y. Zhong, J. Chen, S. Li, Y. Li, F. Wang, S. Feng, *Nonenzymatic glucose sensor based on three different CuO nanomaterials*, Anal. Methods 5 (2013) 3050-3055.
155. C. Espro, N. Donato, S. Galvagno, D. Aloisio, S. G. Leonardi, G. Neri, *CuO nanowires-based electrodes for glucose sensors*, Chem. Eng. Trans. 41 (2014) 415-420.
156. P. Zhang, L. Zhang, G. Zhao, F. Feng, *A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanowires*, Microchim Acta, 176 (2012) 411-417.
157. M. J. Song, S. K. Lee, J. H. Kim, D. S. Lim, *Non-enzymatic glucose sensor based on Cu electrode modified with Cu nanoflowers*, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) 43-46.
158. S. Felix, P. Kollu, B. P. C. Raghupathy, S. K. Jeong, A. N. Grace, *Electrocatalytic oxidation of carbohydrates and dopamine in alkaline and neutral medium using CuO nanoplatelets*, J. Electroanal. Chem. 739 (2015) 1-9.
159. S. K. Meher, G. R. Rao, *Archetypal sandwich-structured CuO for high performance non-enzymatic sensing of glucose*, Nanoscale, 5 (2013) 2089-2099.
160. F. Cao, J. Gong, *Nonenzymatic glucose sensor based on CuO microfibers composed of CuO nanoparticles*, Anal. Chim. Acta 723 (2012) 39-44.
161. S. Cherevko, C. H. Chung, *The porous CuO electrode fabrication by hydrogen bubble evolution and its application to highly sensitive non-enzymatic glucose detection*, Talanta, 80 (2010) 1371-1377.
162. V. Vinoth, T. D. Shergilin, A. M. Asiri, J. J. Wu, S. Anandan, *Facile synthesis of copper oxide microflowers for nonenzymatic glucose sensor applications*, Mater. Sci. Semicond. Process. 82 (2018) 31-38.
163. X. Wang, C. Hu, H. Liu, G. Du, X. He, Y. Xi, *Synthesis of CuO nanostructures and their application for nonenzymatic glucose sensing*, Sens. Actuators B Chem. 144 (2010) 220-225.
164. W. Wang, L. Zhang, S. Tong, X. Li, W. Song, *Three-dimensional network films of electrospun copper oxide nanofibers for glucose determination*, Biosens. Bioelectron. 25 (2009) 708-714.
165. E. Reitz, W. Jia, M. Gentile, Y. Wang, Y. Lei, *CuO nanospheres based nonenzymatic glucose sensor*, Electroanalysis 20 (2008) 2482-2486.
166. S. Sun, X. Zhang, Y. Sun, S. Yang, X. Song, Z. Yang, *Facile water-assisted synthesis of cupric oxide nanourchins and their application as nonenzymatic glucose biosensor*, ACS Appl. Mater. Interfaces 5 (2013) 4429-4437.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

167. J. Yang, W. Tan, C. Chen, Y. Tao, Y. Qin, Y. Kong, *Nonenzymatic glucose sensing by CuO nanoparticles decorated nitrogen-doped graphene aerogel*, Mater. Sci. Eng. C 78 (2017) 210-217.
168. M. Velmurugan, N. Karikalan, S. M. Chen, *Synthesis and characterization of biscuit-like copper oxide for non-enzymatic glucose sensor applications*, J. Colloid Interface Sci. 493 (2017) 349-355.
169. Q. A. Baloach, A. Tahira, A. B. Mallah, M. I. Abro, S. Uddin, M. Willander, Z. H. Ibupoto, *A robust, enzyme-free glucose sensor based on lysine-assisted CuO nanostructures*, Sensors 16 (2016) 1878-1887.
170. H. Yin, Z. Cui, L. Wang, Q. Nie, *In situ reduction of the Cu/Cu<sub>2</sub>O/carbon spheres composite for enzymaticless glucose sensors*, Sens. Actuators B Chem. 222 (2016) 1018-1023.
171. X. Zhang, G. Wang, W. Zhang, Y. Wei, B. Fang, *Fixure-reduce method for the synthesis of Cu<sub>2</sub>O/MWCNTs nanocomposites and its application as enzyme-free glucose sensor*, Biosens. Bioelectron. 24 (2009) 3395-3398.
172. I. Shackery, U. Patil, A. Pezeshki, N. M. Shinde, S. Kang, S. Im, S. C. Jun, *Copper hydroxide nanorods decorated porous graphene foam electrodes for non-enzymatic glucose sensing*, Electrochim. Acta 191 (2016) 954-961.
173. N. Shi, S. Sun, B. Zhang, Q. Du, Y. Liao, X. Liao, G. Yin, Z. Huang, X. Pu, X. Chen, *Co(OH)<sub>2</sub> nanosheets decorated Cu(OH)<sub>2</sub> nanorods for highly sensitive nonenzymatic detection of glucose*, Nanotechnology 31 (2020) 325502.
174. X. Niu, M. Lan, H. Zhao, C. Chen, *Highly sensitive and selective nonenzymatic detection of glucose using three-dimensional porous nickel nanostructures*, Anal. Chem. 85 (2013) 3561-3569.
175. Y. Liu, H. Teng, H. Hou, T. You, *Nonenzymatic glucose sensor based on renewable electrospun Ni nanoparticle-loaded carbon nanofiber paste electrode*, Biosens. Bioelectron. 24 (2009) 3329-3334.
176. G. Wang, X. Lu, T. Zhai, Y. Ling, H. Wang, Y. Tong, Y. Li, *Free-standing nickel oxide nanoflake arrays: synthesis and application for highly sensitive non-enzymatic glucose sensors*, Nanoscale 4 (2012) 3123-3127.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

177. Z. Luo, S. Yin, K. Wang, H. Li, L. Wang, H. Xu, J. Xia, *Synthesis of one-dimensional  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> nanostructure and their application as nonenzymatic glucose sensors*, Mater. Chem. Phys. 132 (2012) 387-394.
178. P. R. Martins, M. A. Rocha, L. Angnes, H. E. Toma, K. Araki, *Highly sensitive amperometric glucose sensors based on nanostructured  $\alpha$ -Ni(OH)<sub>2</sub> electrodes*, Electroanalysis 23 (2011) 2541-2548.
179. N. Pal, S. Banerjee, A. Bhaumik, *A facile route for the synthesis of Ni(OH)<sub>2</sub> and NiO nanostructures as potential candidates for non-enzymatic glucose sensor*, J. Colloid Interface Sci. 516 (2018) 121-127.
180. M. A. Kiani, M. A. Tehrani, H. Sayahi, *Reusable and robust high sensitive non-enzymatic glucose sensor based on Ni(OH)<sub>2</sub> nanoparticles*, Anal. Chim. Acta 839 (2014) 26-33.
181. S. Ci, T. Huang, Z. Wen, S. Cui, S. Mao, D. A. Steeber, J. Chen, *Nickel oxide hollow microsphere for non-enzyme glucose detection*, Biosens. Bioelectron. 54 (2014) 251-257.
182. Y. Mu, D. L. Jia, Y. Y. He, Y. Q. Miao, H. L. Wu, *Nano nickel oxide modified non-enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential*, Biosens. Bioelectron. 26 (2011) 2948-2952.
183. F. Cao, S. Guo, H. Ma, D. Shan, S. Yang, J. Gong, *Nickel oxide microfibers immobilized onto electrode by electrospinning and calcination for nonenzymatic glucose sensor and effect of calcination temperature on the performance*, Biosens. Bioelectron. 26 (2011) 2756-2760.
184. Z. Cui, H. Yin, Q. Nie, D. Qin, W. Wu, X. He, *Hierarchical flower-like NiO hollow microspheres for non-enzymatic glucose sensors*, J. Electroanal. Chem. 757 (2015) 51-57.
185. Z. H. Ibupoto, A. Nafady, R. A. Soomro, Sirajuddin, S. T. H. Sherazi, M. I. Abro, M. Willander, *Glycine-assisted synthesis of NiO hollow cage-like nanostructures for sensitive non-enzymatic glucose sensing*, RSC Adv. 5 (2015) 18773-18781.
186. X. C. Dong, H. Xu, X. W. Wang, Y. X. Huang, M. B. Chan-Park, H. Zhang, L. H. Wang, W. Huang, P. Chen, *3D graphene- cobalt oxide electrode, for high- performance supercapacitor and enzymeless glucose detection*, ASC Nano 6 (2012) 3206-3213.
187. N. Sattarahmady, H. Heli, *A non-enzymatic amperometric sensor for glucose based on cobalt oxide nanoparticles*, J. Exp. Nanosci. 7 (2012) 529-546.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

188. K. H. Wu, X. Leng, I. R. Gentle, D. W. Wang, *Enhanced electroactivity of facet-controlled  $Co_3O_4$  nanocrystals for enzymeless biosensing*, J. Mater. Sci. Technol. 32 (2016) 24-27.
189. I. G. Casella, M. Gatta, *Study of the electrochemical deposition and properties of cobalt oxide species in citrate alkaline solutions*, J. Electroanal. Chem. 534 (2002) 31-38.
190. C. W. Kung, C. Y. Lin, Y. H. Lai, R. Vittal, K. C. Ho, *Cobalt oxide acicular nanorods with high sensitivity for the non-enzymatic detection of glucose*, Biosens. Bioelectron. 27 (2011) 125-131.
191. Y. Ding, Y. Wang, L. Su, M. Bellagamba, H. Zhang, Y. Lei, *Electrospun  $Co_3O_4$  nanofibers for sensitive and selective glucose detection*, Biosens. Bioelectron. 26 (2010) 542-548.
192. M. Wang, L. Zeng, Q. Chen, *Controlled synthesis of  $Co_3O_4$  nanocubes under external magnetic fields and their magnetic properties*, Dalton Transactions 40 (2011) 597-601.
193. X. Wang, H. Guan, S. Chen, H. Li, T. Zhai, D. Tang, Y. Bando, D. Golberg, *Self-stacked  $Co_3O_4$  nanosheets for high-performance lithium ion batteries*, Chem. Commun. 47 (2011) 12280-12282.
194. C. W. Kung, C. Y. Lin, Y. H. Lai, R. Vittal, K. C. Ho, *Cobalt oxide acicular nanorods with high sensitivity for the non-enzymatic detection of glucose*, Biosens. Bioelectron. 27 (2011) 125-131.
195. Z. H. Ibupoto, A. Tahira, A. B. Mallah, S. A. Shahzad, M. Willander, B. Wang, C. Yu, *The synthesis of functional cobalt oxide nanostructures and their sensitive glucose sensing application*, Electroanalysis 29 (2017) 213-222.
196. H. Heli, H. Yadegari, *Nanoflakes of the cobaltous oxide,  $CoO$ : Synthesis and characterization*, Electrochim. Acta 55 (2010) 2139-2148.
197. A. D. Jagadale, V. S. Kumbhar, C. D. Lokhande, *Supercapacitive activities of potentiodynamically deposited nanoflakes of cobalt oxide ( $Co_3O_4$ ) thin film electrode*, J. Colloid Interface Sci. 406 (2013) 225-230.
198. J. Xu, L. Gao, J. Cao, W. Wang, Z. Chen, *Preparation and electrochemical capacitance of cobalt oxide ( $Co_3O_4$ ) nanotubes as supercapacitor material*, Electrochim. Acta 56 (2010) 732-736.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

199. X. W. Lou, D. Deng, J. Y. Lee, J. Feng, L. A. Archer, *Self-supported formation of needlelike  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanotubes and their application as lithium-ion battery electrodes*, Adv. Mater. 20 (2008) 258-262.
200. C. Guo, X. Zhang, H. Huo, C. Xu, X. Han,  *$\text{Co}_3\text{O}_4$  microspheres with free-standing nanofibers for highly performance non-enzymatic glucose sensor*, Analyst 138 (2013) 6727-6731.
201. Y. Wang, S. Zhang, W. Bai, J. Zheng, *Layer-by-layer assembly of copper nanoparticles and manganese dioxide-multiwalled carbon nanotubes film: A new nonenzymatic electrochemical sensor for glucose*, Talanta 149 (2016) 211-216.
202. B. Fang, A. Gu, G. Wang, W. Wang, Y. Feng, C. Zhang, X. Zhang, *Silver oxide nanowalls grown on Cu substrate as an enzymeless glucose sensor*, ACS Appl. Mater. Interfaces 1 (2009) 2829-2834.
203. Z. Zhuang, X. Su, H. Yuan, Q. Sun, D. Xiao, M. M. F. Choi, *An improved sensitivity non-enzymatic glucose sensor based on a CuO nanowire modified Cu electrode*, Analyst 133 (2007) 126-132.
204. J. Wang, W. D. Zhang, *Fabrication of CuO nanoplatelets for highly sensitive enzyme-free determination of glucose*, Electrochim. Acta 56 (2011) 7510-7516.
205. S. A. Kumar, H. W. Cheng, S. M. Chen, S. F. Wang, *Preparation and characterization of copper nanoparticles/ zinc oxide composite modified electrode and its application to glucose sensing*, Mater. Sci. Eng. C. 30 (2010) 86-91.
206. X. Bai, W. Chen, Y. Song, J. Zhang, R. Ge, W. Wei, Z. Jiao, Y. Sun, *Nickel-copper oxide nanowires for highly sensitive sensing of glucose*, Appl. Surf. Sci. 420 (2017) 927-934.
207. Y. Ding, Y. Wang, L. Su, H. Zhang, Y. Lei, *Preparation and characterization of NiO-Ag nanofibers, NiO nanofibers, and porous Ag: towards the development of a highly sensitive and selective non-enzymatic glucose sensor*, J. Mater. Chem. 20 (2010) 9918-9926.
208. P. Viswanathan, K. Wang, J. Li, J-D. Hong, *Multicore-shell Ag-CuO networked with CuO nanorods for enhanced non-enzymatic glucose detection*, Colloids Surf. A 598 (2020) 124816.
209. B. Zheng, G. Liu, A. Yao, Y. Xiao, J. Du, Y. Guo, D. Xiao, Q. Hu, M. M. F. Choi, *A sensitive AgNPs/CuO nanofibers non-enzymatic glucose sensor based on electrospinning technology*, Sens. Actuators B Chem. 195 (2014) 431-438.



***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

210. N. Myung, S. Kim, C. Lee, T. Kim, K. Rajeshwar, *Facile synthesis of Pt-CuO nanocomposite film for non-enzymatic glucose sensor application*, J. Electrochem. Soc. 163 (2016) B180-B184.
211. Y. Ding, Y. Liu, L. Zhang, Y. Wang, M. Bellagamba, J. Parisi, C. M. Li, Y. Lei, *Sensitive and selective nonenzymatic glucose detection using functional NiO-Pt hybrid nanofibers*, Electrochim. Acta 58 (2011) 209-214.
212. Y. Ding, Y. Liu, J. Parisi, L. Zhang, Y. Lei, *A novel NiO-Au nanobelts based sensor for sensitive and selective glucose detection*, Biosens. Bioelectron. 28 (2011) 393-398.
213. M. Guo, X. Yin, C. Zhou, Y. Xia, W. Huang, Z. Li, *Ultrasensitive nonenzymatic sensing of glucose on Ni(OH)<sub>2</sub>-coated nanoporous gold film with two pairs of electron mediators*, Electrochim. Acta 142 (2014) 351-358.
214. Y. Tang, Q. Liu, X. Yang, M. Wei, M. Zhang, *Copper oxide coated gold nanorods like a film: A facile route to nanocomposites for electrochemical application*, J. Electroanal. Chem. 806 (2017) 8-14.
215. X. Xiao, M. Wang, H. Li, Y. Pan, P. Si, *Non-enzymatic glucose sensors based on controllable nanoporous gold/copper oxide nanohybrids*, Talanta 125 (2014) 366-371.
216. T. Soejima, H. Yagyu, N. Kimizuka, S. Ito, *One-pot alkaline vapor oxidation synthesis and electrocatalytic activity towards glucose oxidation of CuO nanobelt arrays*, RSC Adv. 1 (2011) 187-190.
217. A. Chen, Y. Ding, Z. Yang, S. Yang, *Constructing heterostructure on highly roughened caterpillar-like gold nanotubes with cuprous oxide grains for ultrasensitive and stable nonenzymatic glucose sensor*, Biosens. Bioelectron. 74 (2015) 967-973.
218. X. Y. Lang, H. Y. Fu, C. Hou, G. F. Han, P. Yang, Y. B. Liu, Q. Jiang, *Nanoporous gold supported cobalt oxide microelectrodes as high-performance electrochemical biosensors*, Nat. Commun. 4 (2013) 2169.
219. R. Ramasamy, K. Ramachandran, G. G. Philip, R. Ramachandran, H. A. Therese, G. G. Kumar, *Design and development of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/NiO composite nanofibers for the application of highly sensitive and selective non-enzymatic glucose sensors*, RSC Adv. 5 (2015) 76538-76547.
220. S. Luo, F. Su, C. Liu, J. Li, R. Liu, Y. Xiao, Y. Li, X. Liu, Q. Cai, *A new method for fabricating a CuO/TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode and its application as a sensitive nonenzymatic glucose sensor*, Talanta 86 (2011) 157-163.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

221. Y. Ding, Y. Wang, L. C. Zhang, H. Zhang, Y. Lei, *Preparation, characterization and application of novel conductive NiO-CdO nanofibers with dislocation feature*, J. Mater. Chem. 22 (2012) 980-986.
222. P. Guan, Y. Li, J. Zhang, W. Li, *Non-enzymatic glucose biosensor based on CuO-decorated CeO<sub>2</sub> nanoparticles*, Nanomaterials 6 (2016) 159-166.
223. F. Cao, S. Guo, H. Ma, G. Yang, S. Yang, J. Gong, *Highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on electrospun copper oxide-doped nickel oxide composite microfibers*, Talanta 86 (2011) 214-220.
224. R. Ding, J. Liu, J. Jiang, J. Zhu, X. Huang, *Mixed Ni-Cu-oxide nanowire array on conductive substrate and its application as enzyme-free glucose sensor*, Anal. Methods 4 (2012) 4003-4008.
225. Kh. Ghanbari, Z. Babaei, *Fabrication and characterization of non-enzymatic glucose sensor based on ternary NiO/CuO/polyaniline nanocomposite*, Anal. Biochem. 498 (2016) 37-46.
226. H. Razmi, H. Shirdel, R. Mohammad-Rezaei, *NiO nanoparticles electrodeposited on reduced GO-CuO nanocomposite bulk modified CCE as a sensitive glucose sensor*, Micro & Nano Letters 12 (2017) 217-222.
227. T. Chen, X. Li, C. Qiu, W. Zhu, H. Ma, S. Chen, O. Meng, *Electrochemical sensing of glucose by carbon cloth-supported Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> core-shell nanorod arrays*, Biosens. Bioelectron. 53 (2014) 200-206.
228. N. Bayal, P. Jeevanandam, *Synthesis of CuO@NiO core-shell nanoparticles by homogenous precipitation method*, J. Alloys Compd. 537 (2012) 232-241.
229. N. S. Ismail, Q. H. Le, H. Yoshikawa, M. Saito, E. Tamiya, *Development of non-enzymatic electrochemical glucose sensor based on graphene oxide nanoribbon- gold nanoparticle hybrid*, Electrochim. Acta 146 (2014) 98-105.
230. J. Yang, W. D. Zhang, S. Gunasekaran, *An amperometric non-enzymatic glucose sensor by electrodepositing copper nanotubes onto vertically well-aligned multi-walled carbon nanotube arrays*, Biosens. Bioelectron. 26 (2010) 279-284.
231. J. Zhao, L. Wei, C. Peng, Y. Su, Z. Yang, L. Zhang, H. Wei, Y. Zhang, *A non-enzymatic glucose sensor based on the composite of cubic Cu nanoparticles and arc-synthesized multi-walled carbon nanotubes*, Biosens. Bioelectron. 47 (2013) 86-91.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

232. H. Nie, Z. Yao, X. Zhou, Z. Yang, S. Huang, *Nonenzymatic electrochemical detection of glucose using well-distributed nickel nanoparticles on straight multi-walled carbon nanotubes*, *Biosens. Bioelectron.* 30 (2011) 28-34.
233. Q. Wang, X. Cui, J. Chen, X. Zheng, C. Liu, T. Xue, H. Wang, Z. Jin, L. Qiao, W. Zheng, *Well-dispersed palladium nanoparticles on graphene oxide as a non-enzymatic glucose sensor*, *RSC Adv.* 2 (2012) 6245-6249.
234. T. Choi, S. H. Kim, C. W. Lee, H. Kim, S. K. Choi, S. H. Kim, E. Kim, J. Park, H. Kim, *Synthesis of carbon nanotube – nickel nanocomposites using atomic layer deposition for high-performance non-enzymatic glucose sensing*, *Biosens. Bioelectron.* 63 (2015) 325-330.
235. L. C. Jiang, W. D. Zhang, *A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles- modified carbon nanotube electrode*, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2010) 1402-1407.
236. J. Lin, C. He, Y. Zhao, S. Zhang, *One-step synthesis of silver nanoparticles/carbon nanotubes/ chitosan film and its application in glucose biosensor*, *Sens. Actuators B Chem.* 137 (2009) 768-773.
237. L. Q. Rong, C. Yang, Q. Y. Qian, X. H. Xia, *Study of the nonenzymatic glucose sensor based on highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes*, *Talanta* 72 (2007) 819-824.
238. J. Yang, L. C. Jiang, W. D. Zhang, S. Gunasekaran, *A highly sensitive non-enzymatic glucose sensor based on a simple two-step electrodeposition of cupric oxide (CuO) nanoparticles onto multi-walled carbon nanotube arrays*, *Talanta* 82 (2010) 25-33.
239. L. Luo, L. Zhu, Z. Wang, *Nonenzymatic amperometric determination of glucose by CuO nanocubes – graphene nanocomposite modified electrode*, *Bioelectrochemistry* 88 (2012) 156-163.
240. Y. Jiang, S. Yu, J. Li, L. Jia, C. Wang, *Improvement of sensitive Ni(OH)<sub>2</sub> nonenzymatic glucose sensor based on carbon nanotube/ polyimide membrane*, *Carbon* 63 (2013) 367-375.
241. H. F. Cui, J. S. Ye, X. Liu, W. D. Zhang, F. S. Sheu, *Pt-Pb alloy nanoparticle/carbon nanotube nanocomposite: a strong electrocatalyst for glucose oxidation*, *Nanotechnology* 17 (2006) 2334-2339.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

242. J. Ryu, K. Kim, H. S. Kim, H. T. Hahn, D. Lashmore, *Intense pulsed light induced platinum-gold alloy formation on carbon nanotubes for non-enzymatic glucose detection*, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2010) 602-607.
243. D. Liu, Q. Luo, F. Zhou, *Nonenzymatic glucose sensor based on gold-copper alloy nanoparticles on defect sites of carbon nanotubes by spontaneous reduction*, *Synthetic Metals* 160 (2010) 1745-1748.
244. D. Rathod, C. Dickinson, D. Egan, E. Dempsey, *Platinum nanoparticle decoration of carbon materials with application in non-enzymatic glucose sensing*, *Sens. Actuators B Chem.* 143 (2010) 547-554.
245. S. Ammara, S. Shamaila, N. Zafar, A. Bokhari, A. Sabah, *Nonenzymatic glucose sensor with high performance electrodeposited nickel/copper/carbon nanotubes electrode*, *J. Phys. Chem. Solids* 120 (2018) 12-19.
246. J. Chen, W. D. Zhang, J. S. Ye, *Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on MnO<sub>2</sub>/MWNTs nanocomposite*, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1268-1271.
247. Q. Liu, Z. Jiang, Y. Tang, M. Wei, X. Yang, M. Zhang, *An electrochemical platform based on MWCNT-Pt nanocrystals@CuO hybrid nanomaterials for determination of glucose*, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) B366-B371.
248. X. Yang, Y. Tang, M. Wei, L. Chen, Q. Liu, P. Wang, Q. Wu, C. Wang, M. Zhang, *A facile design of nucleocapsid-like Au@NiO@CuO nanocomposites with MWCNT for glucose sensing*, *J. Electroanal. Chem.* 841 (2019) 36-44.
249. Y. Tang, Q. Liu, Z. Jiang, X. Yang, M. Wei, M. Zhang, *Nonenzymatic glucose sensor based on icosahedron AuPd@CuO core shell nanoparticles and MWCNT*, *Sens. Actuators B Chem.* 251 (2017) 1096-1103.
250. Y. W. Hsu, T. K. Hsu, C. L. Sun, Y. T. Nien, N. W. Pu, M. D. Ger, *Synthesis of CuO/graphene nanocomposites for nonenzymatic electrochemical glucose biosensor applications*, *Electrochim. Acta* 82 (2012) 152-157.
251. N. Qiao, J. Zheng, *Nonenzymatic glucose sensor based on glassy carbon electrode modified with a nanocomposite composed of nickel hydroxide and graphene*, *Microchim Acta* 177 (2012) 103-109.
252. K. C. Lin, L. H. Huang, S. M. Chen, *Electrochemical synthesis of mixed-valence manganese/copper hybrid composite using graphene oxide multi-walled carbon nanotubes for nonenzymatic glucose sensor*, *J. Electroanal. Chem.* 735 (2014) 36-42.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

253. Y. Zhang, Y. Wang, J. Jia, J. Wang, *Nonenzymatic glucose sensor based on graphene oxide and electrospun NiO nanofibers*, Sens. Actuators B Chem. 171-172 (2012) 580-587.
254. J. Song, L. Xu, C. Zhou, R. Xing, Q. Dai, D. Liu, H. Song, *Synthesis of graphene oxide based CuO nanoparticles composite electrode for highly enhanced nonenzymatic glucose detection*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 5 (2013) 12928- 12934.
255. Y. Zhang, F. Xu, Y. Sun, Y. Shi, Z. Wen, Z. Li, *Assembly of Ni(OH)<sub>2</sub> nanoplates on reduced graphene oxide: a two dimensional nanocomposite for enzyme-free glucose sensing*, J. Mater. Chem. 21 (2011) 16949-16954.
256. K. Dhara, J. Stanley, T. Ramachandran, B. G. Nair, T. G. Sathees Babu, *Pt-CuO nanoparticles decorated reduced graphene oxide for the fabrication of highly sensitive non-enzymatic disposable glucose sensor*, Sens. Actuators B Chem. 195 (2014) 197-205.
257. D. Xu, C. Zhu, X. Meng, Z. Chen, Y. Li, D. Zhang, S. Zhu, *Design and fabrication of Ag-CuO nanoparticles on reduce graphene oxide for nonenzymatic detection of glucose*, Sens. Actuators B Chem. 265 (2018) 435-422.
258. H. Mei, W. Wu, B. Yu, H. Wu, S. Wang, X. Zhang, Q. Xia, *Electrochemical sensor for detection of glucose based on Ni@Pt core-shell nanoparticles supported on carbon*, Electroanalysis 28 (2016) 671-678.
259. R. Kumar, *NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nano-/Microstructures as high-performance biosensor: a review*, Nanomicro Lett. 12 (2020) 122.
260. E. Santiago de Alvarenga, C. Pereira de Oliveira, C. R. Bellato, *An approach to understanding the deacetylation degree of chitosan*, Carbohydr. Polym. 80 (2010) 1155-1160.
261. H. Ehrlich, *Extreme Biomimetics*, Springer International Publishing, Basel, Switzerland, 2007.
262. M. Wysokowski, I. Petrenko, A. L. Stelling, D. Stawski, T. Jesionowski, H. Ehrlich, *Poriferan chitin as a versatile template for extreme biomimetic*, Polymers 7 (2015) 235-265.
263. N. Habbache, N. Alane, S. Djerad, L. Tifouti, *Leaching of copper oxide with different acid solutions*, Chem. Eng. J. 152 (2009) 503–508.
264. H. Elomaa, S. Seisko, J. Lehtola, M. Lundström, *A study on selective leaching of heavy metals vs. iron from fly ash*, J. Mater. Cycles Waste Manag. 21 (2019) 1004-1013.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

265. H. R. Zare, F. Memarzadeh, M. M. Ardakani, M. Namazian, S. M. Golabi, *Norepinephrine-modified glassy carbon electrode for the simultaneous determination of ascorbic acid and uric acid*, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 3495-3502.
266. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH, 1994, USA.
267. M. Yousef Elahi, H. Heli, S. Z. Bathaie, M. F. Mousavi, *Electrocatalytic oxidation of glucose at a Ni-curcumin modified glassy carbon electrode*, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2007) 273-282.
268. G. Karim-Nezhad, M. Hasanzadeh, L. Saghatforoush, N. Shadjou, S. Earshad, B. Khalilzadeh, *Kinetic study of electrocatalytic oxidation of carbohydrates on cobalt hydroxide modified glassy carbon electrode*, *J. Braz. Chem. Soc.*, 20 (2009) 141-151.
269. A. Hayat, S. K. B. Mane, N. Shaishta, J. Khan, A. Hayat, G. Keyum, I. Uddin, F. Raziq, M. Khan, G. Manjunatha, *Nickel oxide nano-particles on 3D nickel foam substrate as a non-enzymatic glucose sensor*, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) 1602-1611.
270. D. Geng, X. Bo, L. Guo, *Ni-doped molybdenum disulfide nanoparticles anchored on reduced Graphene oxide as novel electroactive material for a non-enzymatic glucose sensor*, *Sens. Actuators, B Chem.*, 244 (2017) 131-141.

## VIII. STRESZCZENIE

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było otrzymanie materiałów hybrydowych zawierających biopolimer (chitozan), przeprowadzenie modyfikacji elektrody z węgla szklistego w celu wytworzenia tzw. „elektrod modyfikowanych” oraz wykazanie przydatności tak otrzymanych elektrod modyfikowanych jako nieenzymatycznych czujników glukozy (sensorów glukozy).

W pierwszym etapie badań przeprowadzono proces syntezy CuO–chitozan oraz Ni(OH)<sub>2</sub>–chitozan. Do wytworzenia materiałów zastosowano metodę hydrotermalną zgodnie z koncepcją *Extreme Biomimetic*. Wpływ warunków procesu (temperatury i czasu syntezy) na strukturę otrzymanych materiałów został szczegółowo przeanalizowany przy użyciu różnych technik analitycznych, w tym skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), dyfrakcji rentgenowskiej (XDR) oraz spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Właściwości elektrochemiczne elektrod modyfikowanych otrzymanymi materiałami oceniano za pomocą voltamperometrii cyklicznej (CV) i chronoamperometrii (AD). Zastosowane techniki pozwoliły na określenie zależności pomiędzy strukturą i właściwościami elektrochemicznymi otrzymanych materiałów oraz ustalenie podstawowych warunków syntezy. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że prowadzenie syntezy hydrotermalnej w temperaturze 100 °C przez 18 h umożliwia otrzymanie materiałów charakteryzujących się wysoką aktywnością elektrokatalityczną w kierunku utleniania glukozy.

W drugim etapie badań wykorzystano metodę hydrotermalną do otrzymania CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>. Uzyskane wyniki potwierdziły wpływ stosunku molowego prekursorów wchodzących w skład wytwarzanego materiału na jego właściwości elektrochemiczne. Dane otrzymane dla CuO–Ni(OH)<sub>2</sub> stanowiły punkt wyjścia do otrzymania CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>–chitozan.

W kolejnym etapie badań przeprowadzono kalcynację wytworzonego CuO–CS. Obróbkę termiczną prowadzono w piecu w temperaturach 250–650 °C przez 5 h. Wykorzystując techniki elektroanalityczne ustalono, że materiał otrzymany w temperaturze 550 °C (CuO–CS/C\_550) charakteryzuje się wysoką aktywnością elektrokatalityczną w procesie utleniania glukozy.

Ważnym etapem pracy była ocena możliwości praktycznego zastosowania otrzymanych materiałów jako nieenzymatyczne sensory glukozy. W tym celu wyznaczono i porównano parametry sensoryczne, takie jak czułość, zakres liniowości, granicę wykrywalności, stabilność

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

oraz selektywność. Na podstawie otrzymanych wyników ustalono, że czujnik oparty na CuO–CS/C\_550 wykazuje najwyższą czułość i najniższą granicę wykrywalności. Natomiast Ni(OH)<sub>2</sub>–CuO–CS/GCE charakteryzuje się najszerszym zakresem liniowości.

Ostatnia część pracy dotyczyła uzyskania bliższych informacji na temat kinetyki katalitycznego utleniania glukozy na elektrodach modyfikowanych. Dla wybranych elektrod wyznaczono współczynniki dyfuzji substancji elektroaktywnej (D) oraz stałe szybkości reakcji katalitycznej ( $k_{\text{kat}}$ ).



## **IX. ABSTRACT**

The aim of the doctoral dissertation was to obtain hybrid materials containing a biopolymer (chitosan), to carry out modification of a glassy carbon electrode to produce „modified electrodes” and to demonstrate the utility of the prepared electrodes as a non-enzymatic glucose sensors.

In the first stage of research, the process of the synthesis of CuO–chitosan and Ni(OH)<sub>2</sub>–chitosan was carried out. A hydrothermal method was used to produce the hybrid materials according to the *Extreme Biomimetic* concept. The impact of the process (temperature and time of the synthesis) on the structure of the performed materials was analyzed in details using a variety of analytical techniques, including scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The electrochemical properties of the modified electrodes with obtained materials were evaluated by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometric (AD) methods. The use of these experimental methods made it possible to determine the relationship between the structure and electrochemical properties of obtained materials, and to establish the optimal conditions of the synthesis process. On the basis of the obtained results, it was found that hydrothermal synthesis at 100 °C for 18 h allows to obtain materials with high electrocatalytic activity towards glucose oxidation.

In the second stage of research, the hydrothermal method was used to obtain CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>. The obtained results confirmed the influence of the molar ratio of the precursors included in the synthesized materials on its electrochemical properties. The data obtained for CuO–Ni(OH)<sub>2</sub> provided a starting point for the preparation of CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>–chitosan.

In the next stage of the study, calcination of the produced CuO-CS was carried out. The thermal treatment was carried out in an oven at 250-650 °C for 5 hours. Using electroanalytical techniques, it was found that material obtained at 550 °C (CuO–CS/C\_550) exhibited high electrocatalytic activity for glucose oxidation.

An important step of the research was to evaluate the practical application of the obtained materials as non-enzymatic glucose sensors. For this purpose, sensors parameters such as sensitivity, linearity range, detection limit, stability and selectivity were determined and compared. All of the results demonstrate that the CuO–CS/C/GCE exhibit highest sensitivity

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

---

and the lowest limit of detection. In comparison, the CuO–Ni(OH)<sub>2</sub>–chitosan/GCE shows the widest linearity range.

The last part of the research was about collecting more information on the kinetics of catalytic oxidation of glucose on modified electrodes. Diffusion coefficients of the electroactive substance (D) and catalytic reaction rate constants ( $k_{\text{cat}}$ ) were determined for chosen electrodes.

## **X. DOROBEK NAUKOWY**

### **Publikacje naukowe**

1. D. HaO, Z. Chen, **M. Figiela**, I. Stępnia, W. Wei, B. J. Ni, Emerging alternative for artificial ammonia synthesis through catalytic nitrate reduction, *Journal of Materials Science&Technology*, 77 (2021) 163-168, **IF (2019) = 6,155**, **IF 5-letni = 5,275**, Liczba cytowań: 3 (według bazy Scopus na dzień 28.06.2021)
2. **M. Figiela**, M. Wysokowski, M. Galiński, T. Jesionowski, I. Stępnia, Synthesis and characterization of novel copper oxide – chitosan nanocomposites for non-enzymatic glucose sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 272, 2018, 296 – 307, **IF (2019) = 7,1**, **IF 5-letni = 6,535**, Liczba cytowań: 37 (według bazy Scopus na dzień 28.06.2021)

### **Komunikaty na konferencjach**

1. **M. Figiela**, M. Wysokowski, I. Stępnia, Katalityczne właściwości kompleksu tlenku miedzi (II) z chitozanem – synteza i charakterystyka, *NanoBioMateriały – teoria i praktyka*, Toruń, 06.06.2018 – 08.06.2018.
2. **M. Figiela**, I. Stępnia, Synthesis of CuO – chitosan nanocomposites and their application for nonenzymatic glucose detection, XXIII Conference Polish Chitin Society „New aspects on chemistry and application of chitin and its derivatives, Wałbrzych, 20.09.2017 – 22.09.2017.

III nagroda w konkursie na najlepszą prezentację.

3. **M. Figiela**, I. Stępnia, M. Wysokowski, Ocena właściwości elektrokatalitycznych elektrody modyfikowanej kompleksem chitozanu z tlenkiem miedzi (II), 60 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 17.09.2017 – 21.09.2017.
4. **M. Figiela**, I. Stępnia, Zastosowanie elektrody modyfikowanej filmem biopolimerowym jako elektrochemiczny czujnik glukozy, PUZZEL, Wrocławska Konferencja Studentów Nauk Technicznych i Ścisłych, Wrocław, 01.04.2017 – 02.04.2017.

***Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy***

---

5. **M. Figiela**, I. Stępnik, Elektrokatalityczne właściwości elektrod modyfikowanych filmem biopolimerowym z nanocząsteczkami związków metali przejściowych, 59 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 19.09.2016 – 23.09.2016.
6. **M. Figiela**, Elektrochemiczna ocena kinetyki inwersji sacharozy, III Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, Poznań, 11.04.2016.

### **Postery na konferencjach**

1. **M. Figiela**, M. Galiński, Synthesis of CuO-Ni(OH)<sub>2</sub> nanocomposites and their application for nonenzymatic glucose detection, 6<sup>th</sup> International Symposium on Surface Imaging/ Spectroscopy at the Solid/ Liquid Interface, 06.06.2021-9.06.2021.

II nagroda w konkursie na najlepszy poster.

2. **M. Figiela**, I. Stępnik, Elektrochemiczny monitoring inwersji sacharozy, Jubileuszowe XXV Poznańskie Konwersatorium Analityczne, Nowoczesne metody przygotowania próbek i oznaczania śladowych ilości pierwiastków, Poznań, 06.04.2016 – 08.04.2016.

### **Udział w projektach badawczych**

1. Program PROM – Międzynarodowa wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej, „Współpraca PUT – UTS akceleracją zdolności publikacyjnej doktorantów”, 01.10.2019 – 30.09.2020.
2. Projekt finansowany przez NCN – „Nowa generacja materiałów biopolimerowych o specyficznych właściwościach”, 01.02.2017 – 31.01.2019, wykonawca/stypendysta, kierownik projektu: dr hab. inż. Izabela Stępnik.

### **Inne**

1. PSN – Polish Scientific Networks: Science & Technology, 19 - 21.09.2019, członek komitetu organizacyjnego.

*Elektrody modyfikowane materiałami hybrydowymi zawierającymi biopolimer  
do utleniania glukozy*

---

2. Projekt *Science in the City: Building Participatory Urban Learning Community Hubs through Research and Activation (PULCHRA)* – projekt finansowany przez European Union's Horizon 2020 (No 824466), w którym uczestniczą partnerzy z dziesięciu krajów UE, wykonawca projektu.
3. Członek Stowarzyszenia Rozwoju Karier Doktorantów i Doktorów PoIDoc, 2020/21.