



# بررسی جذب و هدایت الکتریکی نانوساختارهای اکسید مس - گرافن و اکسید روی - گرافن برای شناسایی گلوکز

شیوا بهزادی می‌آبادی | ابراهیم محمدی منش\* | زهرا حسن پور بزستانی

گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر، ملایر، همدان

**چکیده:** در این مقاله، جذب و هدایت الکتریکی نانوساختارهای اکسید مس - گرافن و اکسید روی - گرافن برای ساخت حسگر غیر آنزیمی گلوکز مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات بر پایه نظریه تابعی چگالی انجام شد. نتایج محاسبات نشان داد گلوکز به خوبی بوسیله نانوساختارهای اکسید مس - گرافن و اکسید روی - گرافن جذب می‌شود. همچنین، این نتایج نشان داد که هدایت الکتریکی نانوساختار اکسید مس - گرافن پس از شناسایی گلوکز افزایش ابد. این در حالی است که جذب گلوکز بر اکسید روی - گرافن باعث کاهش هدایت الکتریکی نانوساختار می‌شود. کار آورده شده نشان می‌دهد، نانوساختارهای اکسید مس - گرافن و اکسید روی - گرافن می‌توانند به عنوان واسطه الکترونی فعال و کارآمدی برای ساخت حسگرهای گلوکز غیر آنزیمی عمل کنند.

**واژه‌های کلیدی:** گلوکز، حسگر، اکسید مس - گرافن، اکسید روی - گرافن، هدایت الکتریکی

*e.manesh@malayeru.ac.ir; emanesh@mail.kntu.ac.ir*

دارند [۱ و ۲]. حسگرهای غیر آنزیمی الکتروشیمیایی نیز نوع دیگری از این گلوکومترها است که بدلیل راحت بودن کار با آنها، ارزان قیمت بودن و بازده بالا به طور گسترده‌تری مورد استفاده قرار می‌گیرند و پژوهش‌هایی در خصوص توسعه آنها در حال انجام است. طرحواره حسگر الکتروشیمیایی غیر آنزیمی گلوکز در شکل ۱- الف نشان داده شده است.

برای توسعه حسگرهای غیر آنزیمی از نانومواد اکسید فلزی و فلزاتی مانند نیکل، پلاتین،  $\text{CuO}$ ،  $\text{Cu}_2\text{O}$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZnO}$ ،  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{SnO}_2$  استفاده می‌شود [۳-۱۳]. اکسیدهای فلزی به عنوان بستر یا کاتالیست برای واکنش اکسایش گلوکز بکار می‌روند و ویژگی الکتروشیمیایی خوب و واکنش پذیری به نسبت بالایی در نانومواد از خود نشان می‌دهند. در میان این اکسیدهای فلزی، اکسید مس ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) یک نیم‌رسانا نوع p با گاف نواری  $1/9$  الکترون ولت است که بدلیل سازگاری با محیط زیست و ویژگی الکتروکاتالیستی خوب می‌تواند به عنوان حسگر غیر آنزیمی برای

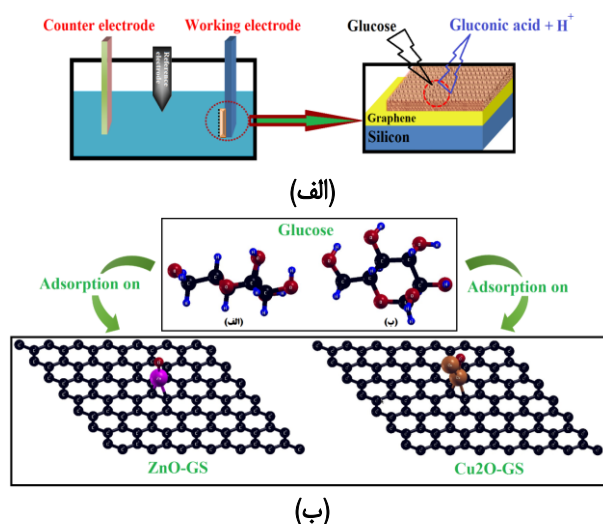
## ۱- مقدمه

در سال‌های اخیر، فعالیت‌های گسترده‌ای به منظور توسعه سریع، آسان و قابل اطمینان برای شناسایی گلوکز در صنایع غذایی، تشخیص پزشکی و زیست حسگرها انجام شده است. همچنین، تعیین دقیق غلظت گلوکز در خون برای تشخیص و درمان دیابت ضروری است. سطح بالای گلوکز خون یکی از عوامل اصلی مرگ و میر است و عارضه‌هایی برای سامانه گردش خون، شبکه چشم و کلیه بوجود می‌آورد. بدست آوردن روشی برای اندازه‌گیری دقیق قند خون بسیار مهم است. در حال حاضر، برای اندازه‌گیری قند خون حسگرهای متفاوت آنزیمی و غیر آنزیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند که حسگرهای آنزیمی بیشتر حساسیت به نسبت کمی دارند و نمی‌توان از آنها برای سنجش گلوکز در بزاق و اشک استفاده کرد. همچنین، حسگرهای آنزیمی پایداری کمی دارند و به شدت تحت تاثیر دما، رطوبت و PH قرار

اکسید مس و اکسید روی در حسگر با محدودیت در تولید نانو ذرات و تثبیت آنها بعنوان الکتروود مواجه هستیم [۲۰-۲۱]، آنها را بر زیرلایه مناسب رشد می‌دهند.

گرافن یک ساختار دو بعدی از کربن با پیوند  $sp^2$  است که به دلیل ویژگی الکتریکی فوق العاده، هدایت بالا ( $10^3-10^4$  S/m)، راحتی تولید، عاملدار شدن، سازگاری با محیط زیست و نسبت سطح به حجم بالا برای استفاده در حسگرهای متفاوت استفاده می‌شود [۲۲]. اندازه سطح به حجم بالا در گرافن باعث می‌شود که گیرنده زیستی با چگالی بالایی بر سطح الکتروود تثبیت شود. این ساختارها در ترکیب با دیگر نانوساختارهای بلوری از جمله اکسیدهای فلزی، با اختصاصی عمل کردن در مقابل مولکول‌های زیستی ابزارهای قدرتمندی برای آنالیز به شمار می‌روند. تاکنون از گرافن برای توسعه زیست حسگر با قابلیت نظارت بر گلوکز، هموگلوبین، کلسترول و تعیین توالی DNA استفاده شده است. بر این اساس نانوساختارهای تشکیل شده از گرافن و اکسیدمس و اکسید روی می‌توانند گزینه مناسبی برای استفاده بعنوان حسگر زیستی باشند. این ترکیبات تاکنون به روش‌های متفاوتی سنتز شده‌اند [۲۳-۲۴] و نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد ویژگی نوری و الکتریکی آنها در مجاورت مواد متفاوت تغییر می‌کند [۲۵-۳۰]. بنابراین، می‌توان از آنها به عنوان حسگر گلوکز نیز بهره برد. ما در این مقاله، برای نخستین بار با استفاده از نظریه تابعی چگالی شرایط جذب و تغییر ویژگی الکتریکی نانوساختارهای اکسید روی- گرافن و اکسید مس- گرافن را برای شناسایی گلوکز بررسی کرده ایم. شماتیک سامانه شبیه سازی شده در شکل ۱- ب نشان داده شده است. انتظار می‌رود این نانوساختارها ویژگی مطلوب‌تری نسبت به نانوساختارهای اکسید مس و اکسید روی خالص از خود نمایش دهند. لازم به ذکر است که در این بررسی دو ساختار حاصل از اکسید مس- گرافن و اکسید روی- گرافن انتخاب شدند تا بتوان تفاوت‌های احتمالی استفاده از نیم‌رسانای نوع p و نوع n برای شناسایی گلوکز نیز مورد بررسی قرار گیرد.

تشخیص گلوکز بکار رود [۱۴-۱۶]. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد نانوساختار اکسید مس به عنوان حسگر غیرآنزیمی گلوکز دامنه تشخیص وسیعی از ۰/۰۱ میکرو مول تا ۰/۱۱ میلی مول را سنجش می‌کند. حد تشخیص کمینه گلوکز در این حسگر ۰/۰۳۵ میکرومول و حساسیت ۰/۹۳۳ میلی آمپر بر میلی مول در سانتیمتر مربع گزارش شده است [۱۷]. همچنین، این اکسید در سلول‌های خورشیدی فتوولتائیک، مواد الکترونیکی نیم‌رسانا، کاتالیست و سایر حسگرها بکار برده می‌شود.



شکل ۱: الف) طرحواره حسگر الکتروشیمیایی گلوکز بر پایه نانوساختار گرافن- اکسید مس. ب) شماتیک ساختار شبیه سازی شده برای جذب گلوکز بر گرافن- اکسید روی و گرافن اکسید مس. دو حالت برای نزدیک شدن گلوکز بر اکسید مس- گرافن و گرافن اکسید روی در نظر گرفته شده است.

اکسید روی (ZnO) نیز یک نیم‌رسانا نوع n باگاف نواری ۳/۳۷ الکترون ولت است که علاوه بر کاربرد به عنوان حسگر غیرآنزیمی [۱۸]، ماده با ارزشی برای استفاده در دستگاه‌های الکترونیک و نوری الکترونیک به شمار می‌رود. حساسیت گلوکومتر ساخته شده از اکسید روی ۳۸/۱۳۳ میکروآمپر بر میلی مول در سانتیمتر مربع با زمان پاسخگویی کمتر از ۵ ثانیه گزارش شده است. گستره دینامیکی حسگر ساخته شده از اکسید روی ۱- ۱۰ میلی مول است [۱۸]. تحرک بالای حفره‌ها و افزودن اتم‌های اکسیژن در اکسید مس و تحرک بالای الکترون‌ها در اکسید روی منجر به هدایت الکتریکی بالایی این ترکیبات برای کاربردهای الکتروشیمیایی می‌شود [۱۹]. با توجه به اینکه برای استفاده از

## ۲- شرایط محاسبات

شبیه‌سازی سامانه با استفاده از نظریه تابعی چگالی و بسته محاسباتی کوانتوم اسپرسو [۳۱] و کد بولتزتراپ [۳۲] انجام شد. با استفاده از کوانتوم اسپرسو ساختار مورد نظر شبیه‌سازی و بهینه‌سازی شد و ساختار الکترونی، انرژی جذب، چگالی الکترونی و فرایندهای انتقال بار مورد بررسی قرار گرفته است. از کد بولتزتراپ نیز برای محاسبه تانسور رسانندگی الکتریکی استفاده شد. این کد بر پایه بسط سری فوریه نوارهای انرژی استوار است. برای این محاسبات صفحه گرافن با ۹۸ اتم کربن در یک هندسه دوره‌ای مدلسازی و جذب گلوکز بر بهینه‌ترین پیکربندی گرافن، اکسید مس- گرافن و اکسید روی- گرافن بررسی شد. ابریاخته گرافن با ساختار شبکه هگزگونال  $6 \times 6$  و فاصله بین صفحات ۲۴ آنگستروم انتخاب شد تا بتوان از همپوشانی حالت‌های الکترونی مولکول‌های مشابه صرف‌نظر کرد. انرژی قطع برای موج تخت ۴۵ ریذبرگ و چگالی بار ۳۲۰ ریذبرگ در نظر گرفته شد و ابریاخته گرافن با انرژی  $0.01$  الکترون ولت همگرا شد. محاسبات انتگرال‌گیری در ناحیه بریلوئن با روش مونخورست-پک و مش-بندی نقاط  $k$  برابر  $6 \times 6 \times 1$  انجام شد. ثابت شبکه گرافن با استفاده از تقریب vdW+PBE برای انرژی تبدیلی-همبستگی  $2/465$  آنگستروم بدست آمد. بهینه‌ترین پیکربندی اکسید روی- گرافن و اکسید مس- گرافن در مطالعات پیشین منتشر شده است که در این مقاله از نتایج آن استفاده شده است [۳۳-۳۵]. برای نحوه نزدیک شدن گلوکز به صفحات دو حالت در نظر گرفته شده که در شکل ۱- ب نیز قابل مشاهده است.

## ۳- نتایج و بحث

## ۱-۳ سازوکار جذب و چگالی حالت‌های الکترونی

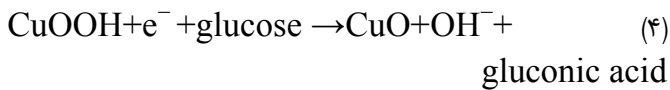
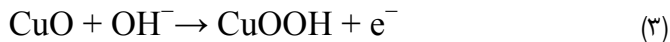
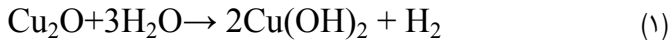
جذب گلوکز و چگالی حالت‌های الکترونی و فرایند انتقال بار برای سه ساختار گرافن خالص، اکسید مس- گرافن ( $\text{Cu}_2\text{O}$ -GS) و اکسید روی- گرافن (ZnO-GS) در حضور و عدم حضور گلوکز مورد بررسی قرار گرفت که در بخش‌های زیر نتایج به تفکیک ارائه می‌شود.

## ۱-۱-۳ جذب گلوکز بر گرافن خالص

نتایج محاسبات نشان داد، انرژی جذب گلوکز با صفحه موازی (الف) بر گرافن (شکل ۱-ب) که از این به پس آن را با نام گلوکز/گرافن-الف نام گذاری می‌کنیم برابر  $0.36$ - الکترون ولت است. انرژی جذب برای نزدیک شدن گلوکز به صورت عرضی (ب) که از این پس آن را با گلوکز/گرافن-ب نامگذاری می‌کنیم نیز برابر  $0.32$ - الکترون ولت محاسبه شد. انرژی جذب گلوکز به صورت موازی اندکی بیشتر از حالت عرضی است و این نشان می‌دهد در هر دو حالت جذب به نسبت یکسانی اتفاق می‌افتد و احتمال جذب در حالت تعادلی گلوکز بیشتر است. برای پیکربندی گلوکز/گرافن-الف، فاصله تعادلی عمودی گلوکز از صفحه گرافن  $3/85$  آنگستروم محاسبه شد. چگالی الکترونی برای این پیکربندی، تغییرات اندک در چگالی الکترونی سامانه پس از جذب گلوکز در اطراف سطح فرمی نشان می‌دهد. محاسبات فرایندهای انتقال بار نیز برای پیکربندی گلوکز/گرافن-الف برابر  $0.02$  الکترون و برای گلوکز/گرافن-ب برابر  $0.01$  الکترون محاسبه شد.

## ۱-۲-۳ جذب گلوکز بر گرافن-اکسید مس

جذب گلوکز بر گرافن-اکسید مس در دو حالت موازی و عرضی مطابق شکل ۱-ب بررسی شد (گلوکز/اکسید مس-گرافن). انرژی جذب برای ساختار گلوکز/اکسید مس-گرافن-الف برابر  $1/14$ - الکترون ولت و برای گلوکز/اکسید مس-گرافن-ب برابر  $0.89$ - الکترون ولت بدست آمد. فاصله تعادلی گلوکز از گلوکز/اکسید مس-گرافن-الف و گلوکز/اکسید مس-گرافن-ب نیز به ترتیب برابر با  $3/25$  و  $4/21$  آنگستروم محاسبه شد. این فاصله برای حالت الف که بهینه‌ترین پیکربندی است کمتر از گرافن خالص است. همچنین، طول پیوند اکسیژن-مس برای این ساختار  $1/97$  آنگستروم محاسبه شد. بر این اساس قدرت جذب گلوکز یا اکسید مس- گرافن در حالت (الف) بیش از ۳ برابر و برای حالت (ب) بیش از ۲ برابر نسبت به گرافن خالص افزایش یافته است. نمودار چگالی حالت‌های الکترونی برای پیکربندی گلوکز/اکسید مس-گرافن-الف در شکل ۲ نشان داده شده است. تغییر چگالی الکترون‌ها پس از جذب گلوکز در اکسید مس-گرافن قابل مشاهده است. وجود پیک در اطراف سطح فرمی پس

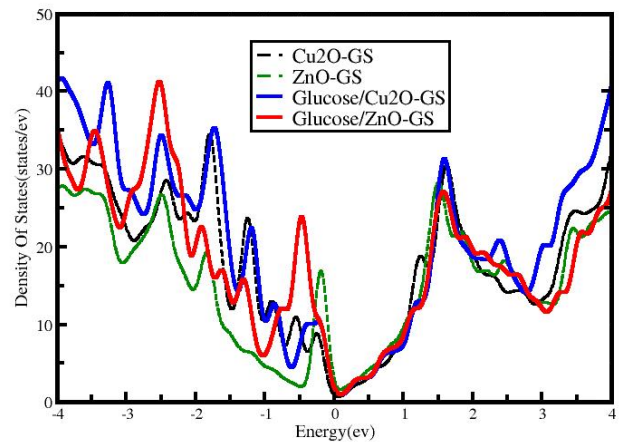


باید توجه داشت که یکی از دلایلی که از این مواد در حسگرهای آنزیمی کمتر استفاده می‌شود، همین انتقال بار کم است. انتقال بار کم باعث می‌شود که امکان استفاده از این ساختارها برای حسگرهای آنزیمی محدود شود به زمانی که بتوان فرایند انتقال بار را افزایش داد. زیرا مراکز فعال آنزیم‌ها توسط پوسته ضخیم پروتئینی احاطه شده است و این موضوع اجازه نمی‌دهد که ارتباط الکتریکی مطلوبی، آنزیم با الکتروود برقرار کند. در صورتی که از این نانوساختارها برای حسگرهای آنزیمی استفاده شود باید انتقال الکترون بین الکتروود و مراکز فعال آنزیم‌ها تقویت شود.

### ۳-۱-۳ جذب گلوکز بر گرافن - اکسید روی

در این بخش نتایج جذب گلوکز بر اکسید روی - گرافن ارائه می‌شود. برای انجام این محاسبات بهینه‌ترین ساختار اکسید روی - گرافن انتخاب شد [۳۴]. در خصوص جذب گلوکز بر اکسید روی - گرافن مشاهده شد گلوکز از طرف اتم هیدروژن با اکسیژن مربوط به اکسید روی پیوند برقرار می‌کند. انرژی جذب برای پیکربندی گلوکز/اکسید روی - گرافن - الف ۰/۷۱ - الکترون ولت محاسبه شد که این انرژی در مقایسه با گلوکز/گرافن - الف حدود ۲ برابر شده است. انرژی جذب برای گلوکز/اکسید روی - گرافن - ب نیز ۰/۶۱ - الکترون ولت محاسبه شد. همان‌گونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، نمودار چگالی حالت‌های الکترونی برای گلوکز/اکسید روی - گرافن - الف تغییرات ملموس در چگالی الکترون‌ها را پس از جذب گلوکز نشان می‌دهند. در محاسبات فرایندهای انتقال بار نیز باری معادل ۰/۲۹ و ۰/۲۵ الکترون برای گلوکز/اکسید روی - گرافن - الف و ب محاسبه شد. این انتقال بار، سازوکار جذب را تا حدودی تحت تاثیر قرار می‌دهد اما تغییر خاصی نسبت به اکسید مس و گرافن خالص نشان نمی‌دهد. در نانوساختار گلوکز/اکسید روی - گرافن - الف نیز مشاهده می‌شود با نزدیک شدن گلوکز به اکسید روی - گرافن جریان بار در اکسید روی تولید می‌شود و این جریان با گرافن به سرعت انتقال می‌یابد

از جذب گلوکز بیانگر این است که در گستره انرژی ۱- الکترون ولت چگالی الکترون‌ها تغییر یافته است و در این ترازهای انرژی افزایشی، احتمال حضور الکترون بیشتر و در کاهش‌ها احتمال حضور الکترون کمتر شده است. لازم به ذکر است که با جذب اکسید مس بر گرافن، چگالی الکترونی ساختار از نیم‌رسانای با گاف صفر به سمت رسانا تغییر کرده است [۳۶].



شکل ۲: چگالی حالت‌های الکترونی اکسید مس - گرافن و گرافن - اکسید روی در حضور و عدم حضور گلوکز.

نتایج حاصل از هم پوشانی اوربیتال‌های الکترونی اتم‌های پیوندی نیز نشان داد که اوربیتال d اتم مس با اوربیتال p اتم اکسیژن مربوط به گلوکز هم‌پوشانی بسیار خوبی دارند. در محاسبات مربوط به فرایندهای انتقال بار نیز باری معادل ۰/۳۲ و ۰/۲۵ الکترون را برای پیکربندی گلوکز/اکسید مس - گرافن - الف و گلوکز/اکسید مس - گرافن - ب بدست آمد. انتقال بار باعث می‌شود اتم‌های گلوکز و زیر لایه دارای بارهای الکتریکی مخالف شوند، در نتیجه نیروی جاذبه کولنی باعث جذب اتم افزوده شده به سطح زیر لایه خواهد شد. از سوی دیگر مقدار کم انتقال بار در فرایند جذب گلوکز بر اکسید مس - گرافن حکایت از این دارد که عامل افزایش قابلیت ساختار برای شناسایی گلوکز به ویژگی اکسید مس بستگی دارد. این مقدار کم انتقال بار پس از جذب گلوکز نشان می‌دهد جریانی از بار در اکسید مس ایجاد شده است و گرافن نقش تقویت سرعت انتقال جریان را برعهده دارد و بنابراین، می‌توان انتظار داشت قابلیت اکسید مس - گرافن نسبت به گرافن خالص افزایش یابد. واکنش‌های ممکن گلوکز در نزدیک شدن به سطح گرافن آلائیده شده به اکسید مس به شرح زیر است:



الکتريکی اکسيد مس- گرافن نوع p، بسيار بيشتري از اکسيد مس خالص است. براساس نتايج اين بررسي هدايت الکتريکی ضعيف اکسيد مس خالص در حضور گرافن بهبود قابل توجهی داشته است.

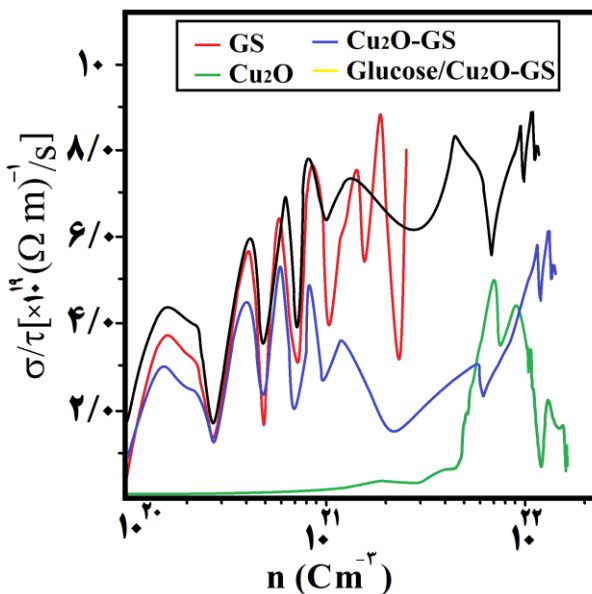
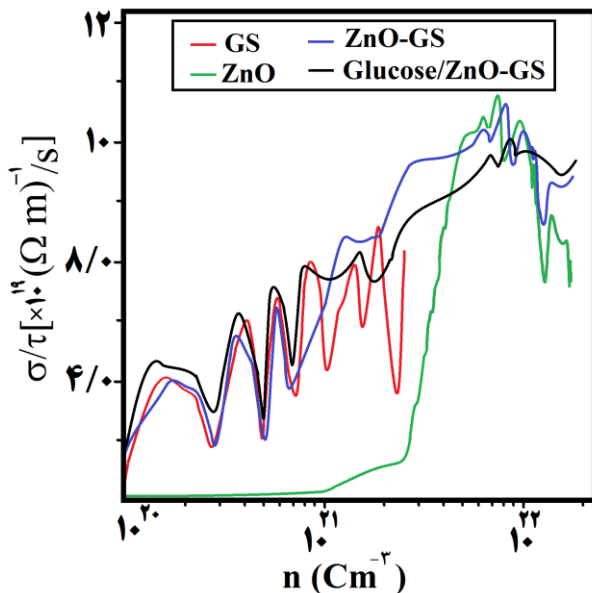
و منجر به تغيير ويژگی الکتريکی ماده در حضور گلوکز خواهد شد. اين نتيجه متفاوت است با نتايجی که برای حسگرهای مبتنی بر گرافن منتشر شده است [36].

### ۲-۳ هدايت الکتريکی اکسيد مس- گرافن و اکسيد روی در مجاورت گلوکز

به منظور بررسي رفتار الکتريکی نانوساختارهای گرافن، اکسيد مس- گرافن و اکسيد روی- گرافن تغيير هدايت الکتريکی آنها قبل و بعد از جذب گلوکز بررسي شد. ما هدايت الکتريکی اکسيد مس، اکسيد روی، گرافن، اکسيد مس- گرافن و اکسيد روی- گرافن را با استفاده از کد بولتزترپ مبتنی بر نظريه انتقال نيمه کلاسيکی بولتزمن محاسبه کرديم و تغييرات هدايت الکتريکی نانوساختارها در حضور گلوکز بررسي شد [32].

نمودار تغييرات هدايت الکتريکی اين نانوساختارها بر حسب غلظت حفره برای اکسيد روی بعنوان نيم رسانای نوع n و اکسيد مس بعنوان نيم رسانای نوع P در شکل 3 رسم شده است. در نمودارها به خوبی تغيير در هدايت الکتريکی اکسيد مس- گرافن و اکسيد روی- گرافن در مقايسه با گرافن خالص مشاهده می شود.

همانگونه که در شکل مشاهده می شود، رسانندگی الکتريکی گرافن در حضور اکسيد مس کاهش می يابد. اين نشان دهنده اين است که با جذب اکسيد مس بر گرافن، حفره و الکترون پيوندی گرافن منجر به کاهش در هدايت الکتريکی اکسيد مس- گرافن در مقايسه با گرافن خالص می شود. با نزديک شدن گلوکز به نانوساختار گرافن- اکسيد مس، هدايت الکتريکی با افزايش غلظت حفره ها افزايش می يابد. اکسيد مس به عنوان رسانای نوع p غلظت حفره های پايين، هدايت الکتريکی بسيار ضعيفی دارد اما وقتی که بر روی گرافن قرار می گيرد به طور قابل ملاحظه ای با افزايش غلظت حفره ها، هدايت الکتريکی نانوساختار اکسيد مس- گرافن افزايش می يابد. همانگونه که مشاهده می شود هدايت الکتريکی نانوساختار اکسيد مس- گرافن در غلظت های متفاوت نسبت به گرافن خالص کاهش يافته است. اما مشاهده می شود با نزديک شدن گلوکز به اين نانوساختار هدايت الکتريکی در غلظت های متفاوت حفره افزايش چشمگيری نسبت به گرافن خالص از خود نشان می دهد. همچنين، مشاهده شد هدايت



شکل 3: هدايت الکتريکی محاسبه شده برای اکسيد مس، اکسيد روی، گرافن، گرافن- اکسيد روی، گرافن - اکسيد مس بر حسب غلظت حفره برای اکسيد مس بعنوان نيم رسانای نوع p و غلظت الکترون برای اکسيد روی به عنوان نيم رسانای نوع n در دمای 300 کلوين

اکسيد روی در غلظت بالای الکترون، هدايت الکتريکی به نسبت خوبی دارد. با توجه به اينکه در نانوساختار اکسيد روی- گرافن هدايت الکتريکی بيشتري از طريق اکسيد روی که نيم رسانای نوع

ترکیبات می‌شود. نتایج محاسبات هدایت الکتریکی نیز نشان داد هدایت الکتریکی نانوساختار اکسید مس- گرافن در مقایسه با گرافن خالص کاهش و هدایت الکتریکی نانوساختار اکسید مس- گرافن در مقایسه با گرافن خالص افزایش می‌یابد. اما با این وجود هر دو نانوساختار در مجاورت گلوکز، هدایت الکتریکی به نسبت مشابهی را از خود نشان می‌دهند. هدایت الکتریکی نانوساختار اکسید مس- گرافن در مجاورت گلوکز افزایش و هدایت الکتریکی نانوساختار اکسید مس- گرافن در مجاورت گلوکز کاهش می‌یابد. مجموعه این مطالعات تایید می‌کند، رشد نانوساختار اکسید مس و اکسید روی بر گرافن و قرار دادن آنها در مجاورت گلوکز منجر به تولید حفره و الکترون در این اکسیدها می‌شود. گرافن نیز به عنوان ساختار پایه این ترکیب نقش تقویت کننده، بار ایجاد شده در اکسیدها را برعهده دارد. این امر منجر به افزایش قابلیت نانوساختارهای اکسید مس- گرافن و اکسید روی- گرافن برای شناسایی گلوکز می‌شود.

### مراجع

- [1] S. Park, H. Boo, T. D. Chung, "Electrochemical non-enzymatic glucose sensors," *Anal. Chim. Acta*, 556, 46–57, 2006.
- [2] E. Reitz, W. Jia, M. Gentile, Y. Wang, Y. Lei, "CuO nanospheres based nonenzymatic glucose sensor," *Electroanalysis*, 20, 2482–2486, 2008.
- [3] 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, 3561–3569, 2013.
- [4] C.L. Sun, W.L. Cheng, T.K. Hsu, C.W. Chang, J.L. Chang, J.M. Zen, "Ultrasensitive and highly stable nonenzymatic glucose sensor by a CuO/graphene-modified screen-printed carbon electrode integrated with flow-injection analysis," *Electrochem. Commun.*, 30, 91–94, 2013.
- [5] Y. Y. Song, Z. Gao, K. Lee, P. Schmuki, "A self-cleaning nonenzymatic glucose detection system based on titania nanotube arrays modified with platinum nanoparticles," *Electrochem. Commun.*, 13, 1217–1220, 2011.

است، انجام می‌شود. نتایج محاسبات نشان می‌دهد هدایت الکتریکی نانوساختار اکسید روی- گرافن بسیار بیشتر از گرافن خالص است. با جذب گلوکز بر نانوساختار گرافن- اکسید روی، کاهش در هدایت الکتریکی را مشاهده خواهیم کرد که بر اساس این تغییر در هدایت الکتریکی می‌توان از این ساختار برای شناسایی گلوکز استفاده کرد.

نکته قابل توجه اینکه در هر دو ساختار هدایت الکتریکی تقریبی یکسانی پس از جذب گلوکز مشاهده می‌شود. این در حالی است که هدایت الکتریکی اکسید روی- گرافن بیشتر از گرافن خالص و اکسید مس- گرافن کمتر از گرافن خالص است. بر این اساس با جذب گلوکز، بر گرافن- اکسید روی، هدایت الکتریکی کاهش و برعکس با جذب گلوکز بر اکسید مس- گرافن، هدایت الکتریکی افزایش می‌یابد. این تغییر هدایت الکتریکی می‌تواند به طور قابل توجهی برای کاربردهای حسگری و ذخیره سازی انرژی استفاده شود. نکته قابل توجه دیگر اینکه هر دو نانوساختار اکسید مس و اکسید روی تقریبی به طور مشابهی در هدایت الکتریکی گرافن تاثیر گذار است. علت این تغییر هدایت الکتریکی را می‌توان به ایجاد حفره و الکترون در اکسید روی و اکسید مس ارتباط داد که با نتایج به دست آمده از محاسبات انرژی جذب و فرایند انتقال بار توافق دارد. همچنین، این نتایج نشان‌دهنده سازگاری بسیار خوب بین گرافن با اکسید مس و اکسید روی است. باید توجه داشت که تنها عوامل موثر در کاربرد این ترکیبات برای حسگر، هدایت الکتریکی نیست بلکه درصد وزنی و توزیع یکنواخت نانو بلورهای اکسید روی و اکسید مس بر گرافن نیز باید به طور مجزا مورد بررسی قرار گیرد.

### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد انرژی جذب گلوکز بر اکسید مس- گرافن به سه برابر و اکسید روی- گرافن به دو برابر انرژی جذب گلوکز بر گرافن خالص افزایش می‌یابد ( $E_{Cu_2O-GS} > E_{ZnO-GS} > E_{GS}$ ). همچنین، مقادیر بدست آمده برای انتقال بار بین گلوکز؛ گرافن، اکسید مس- گرافن و اکسید روی- گرافن کمتر از  $0.3$  الکترون محاسبه شد که نشان می‌دهد فرایند انتقال بار باعث تغییر در ویژگی نانوساختارها نشده است و وجود نانوساختارهای اکسید روی و اکسید مس است که منجر به تغییر ویژگی حسگری این

electrocatalyst for nonenzymatic glucose detection,” *J. Mater. Chem. B*, 4, 4652-4656, 2016.

[15] M. Liu, R. Liu, W. Chen, “Graphene wrapped Cu<sub>2</sub>O nanocubes: non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxide with enhanced stability,” *Biosens. Bioelectron.*, 45, 206-212, 2013.

[16] X. Ma, Q. Zhao, H. Wang, S. Ji, “Controlled synthesis of CuO from needle to flowerlike particle morphologies for highly sensitive glucose detection,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, 8217-8226, 2017.

[17] R. Khan, R. Ahmad, et al., “Glucose-assisted synthesis of Cu<sub>2</sub>O shuriken-like nanostructures and their application as nonenzymatic glucose biosensors,” *Sensors and Actuators B*, 203, 471-476, 2014.

[18] K. Singh, A. Umar, A. Kumar, G. R. Chaudhary, S. Singh, S. K. Mehta, “Non-enzymatic glucose sensor based on well-crystallized ZnO nanoparticles,” *Sci. Adv. Mater.*, 4, 994-1000, 2012.

[19] Y. Yang, J. Han, X. Ning, W. Cao, W. Xu, L. Guo, “Controllable Morphology and Conductivity of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Thin Film: Effect of Surfactants,” *Appl. Mater. Interfaces*, 6, 534-543, 2014.

[20] X. Wang, C. Hu, H. Liu, G. Du, X. He, Y. Xi, “Synthesis of CuO nanostructures and their application for nonenzymatic glucose sensing,” *Sensors Actuators B Chem.*, 144, 220-225, 2010.

[21] D. Ye, G. Liang, H. Li, J. Luo, S. Zhang, H. Chen, J. Kong, “A novel nonenzymatic sensor based on CuO nanoneedle/graphene/carbon nanofiber modified electrode for probing glucose in saliva,” *Talanta*, 116, 223-230, 2013.

[22] T. Gan, S. H. Hu, “Electrochemical sensors based on graphene materials,” *Microchim Acta*, 175, 1-19, 2011.

[23] J. Athinarayanan, V. S. Periasamy, R. Krishnamoorthy, A. A. Alshatwi, “Evaluation of antibacterial and cytotoxic properties of green synthesized Cu<sub>2</sub>O/Graphene nanosheets,” *Materials Science and Engineering: C*, 93, 242-253, 2018.

[6] T. Kavitha, A. Gopalan, K-P. Lee, S-Y. Park, “Glucose sensing, photocatalytic and antibacterial properties of graphene-ZnO nanoparticle hybrids,” *Carbon*, 50, 2994-3000, 2012.

[7] V. Veeramani, R. Madhu, S-M. Chen, P. Veerakumar, C-T. Hung, S-B. Liu, “Heteroatom-enriched porous carbon/nickel oxide nanocomposites as enzyme-free highly sensitive sensors for detection of glucose,” *Sensors Actuators B Chem.*, 221, 1384-1390, 2015.

[8] J. Cui, L. Wang, Y. Han, W. Liu, Z. Li, Z. Guo, Y. Hu, Z. Chang, Q. Yuan, J. Wang, “ZnO nano-cages derived from ZIF-8 with enhanced anti mycobacterium-tuberculosis activities,” *J. Alloys Compd.*, 766, 619-625, 2018.

[9] M. Cao, H. Wang, S. Jia, Q. Zhao, B. G. Pollet, R. Wang, “Hollow core-shell structured Cu<sub>2</sub>O@Cu<sub>1.8</sub>S spheres as novel electrode for enzyme free glucose sensing,” *Materials Science and Engineering C*, 95, 174-182, 2019.

[10] K. Singh, A. Umar, A. Kumar, G. R. Chaudhary, S. Singh, S. K. Mehta, “Non-enzymatic glucose sensor based on well-crystallized ZnO nanoparticles,” *Sci. Adv. Mater.*, 4, 994-1000, 2012.

[11] K. Wu, X. Zhao, M. Chen, H. Zhang, Z. Liu, X. Zhang, X. Zhu, Q. Liu, “Synthesis of well-dispersed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles loaded on montmorillonite and sensitive colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based on its peroxidase-like activity,” *New J. Chem.*, 42, 9578-9587, 2018.

[12] A. E. Vilian, S-M. Chen, M. A. Ali, F. M. Al-Hemaid, “Direct electrochemistry of glucose oxidase immobilized on ZrO<sub>2</sub> nanoparticles-decorated reduced graphene oxide sheets for a glucose biosensor,” *RSC Adv.*, 4, 30358-30367, 2014.

[13] A. E. Vilian, V. Mani, S-M. Chen, B. Dinesh, S.-T. Huang, “The immobilization of glucose oxidase at manganese dioxide particles-decorated reduced graphene oxide sheets for the fabrication of a glucose biosensor,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 15582-15589, 2014.

[14] X. Cheng, J. Zhang, H. Chang, L. Luo, F. Nie, X. Feng, “High performance Cu/Cu<sub>2</sub>O nanohybrid

- [33] F. Mirzaii Babolghani, E. Mohammadi-Manesh, "Simulation and experimental study of FET biosensor to detect polycyclic aromatic hydrocarbons," *Applied Surface Science*, 488, 662-670, 2019.
- [34] E. Mohammadi-Manesh, S. Rahmani, "A theoretical study of ZnO-GS nanosensor to detect H<sub>2</sub>S at room temperature," *Materials Chemistry and Physics*, 192, 299-303, 2017.
- ۳۵-ص. رحمانی، ا. محمدی منش، "شبه سازی نانوحسگر گرافن-اکسید روی برای شناسایی و جداسازی متان و دی اکسید کربن در دمای اتاق" *نانو مقیاس*، ۲، ۶۰-۷۰، ۱۳۹۸.
- [36] E. Mohammadi-Manesh, M. Vaezzadeh, M. Saeidi, "Theoretical study on electronic structure, and electrical conductance at room temperature of Cu<sub>2</sub>O-GS nanosensors and detection of H<sub>2</sub>S gas," *Computational Materials Science*, 97, 181-185, 2015.
- [37] J. D. Fowler, M. J. Allen, V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner, B. H. Weiller, "Practical chemical sensors from chemically derived graphene," *ACS Nano*, 3, 301-306, 2009.
- [24] B. Li, H. Cao, "ZnO@graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water," *J. Mater. Chem.*, 21, 3346-3349, 2011.
- [25] X. Yan, J. Yang, L. Ma, X. Tong, Y. Wang, G. Jin, X.-Y. Guo, "Size-controlled synthesis of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles on reduced graphene oxide sheets and their application as non-enzymatic glucose sensor materials," *J. Solid State Electrochem.*, 19, 3195-3199, 2015.
- [26] M. Liu, R. Liu, W. Chen, "Graphene wrapped Cu<sub>2</sub>O nanocubes: non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxide with enhanced stability," *Biosens. Bioelectron.*, 45, 206-212, 2013.
- [27] G. S. T. Rao, D. T. Rao, "Gas sensitivity of ZnO based thick film sensor to NH<sub>3</sub> at room temperature," *Sens. Actuators. B*, 55, 166-169, 1999.
- [28] C. H. Wang, X. F. Chu, M. M. Wu, "Detection of H<sub>2</sub>S down to ppb levels at room temperature using sensors based on ZnO Nanorods," *Sensors and Actuators B*, 113, 320-323, 2006.
- [29] X. J. Zhang, W. H. Shi, J. X. Zhu, D. J. Kharistal, W. Y. Zhao, B. S. Lalia, H. H. Hng, Q. Y. Yan, "High-power and high-energy-density flexible pseudocapacitor electrodes made from porous CuO nanobelts and single-walled carbon nanotubes," *ACS Nano*, 5, 2013-2019, 2011.
- [30] S. T. Shishiyanu, T. S. Shishiyanu and O. I. Lupan, "Novel NO<sub>2</sub> gas sensor based on Cuprous Oxide thin films," *Sensors and Actuators B*, 113, 468-476, 2006.
- [31] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, et al., "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *Condens. Matter*, 21, 395502-395521, 2009.
- [32] G. K. H. Madsen, D. J. Singh, "BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities," *Comp. Phys. Comm.*, 175, 67-71, 2006.



## Study of adsorption and electric conductivities of Cu<sub>2</sub>O-GS and ZnO-GS nanostructures for detection of Glucose

S. Behzadi Meyabadi, E. Mohammadi-Manesh\*, Z. Hassanpour Bezestani

Department of physics, Faculty of Science, Malayer University, Malayer, Hamedan

**Abstract:** In this paper, adsorption and electric conductivities of Cu<sub>2</sub>O-GS and ZnO-GS nanostructures were investigated to fabricate of non-enzymatic glucose sensor. The calculations are based on density functional theory (DFT). The calculation results showed that glucose is well adsorbed by Cu<sub>2</sub>O-GS and ZnO-GS nanostructures. Also, these results showed that the electrical conductivity of Cu<sub>2</sub>O-GS nanostructure increased after glucose detection. While glucose adsorption on ZnO-GS decreases the electrical conductivity. The presented work demonstrated that the Cu<sub>2</sub>O-GS and ZnO-GS nanostructures could act as effective electron mediators for the fabrication of efficient non-enzymatic glucose sensors.

**Keywords:** Glucose, sensors, Cu<sub>2</sub>O-GS, ZnO-GS, Electrical conductivity.