

# 氧化亚铜/银异质结构的生物硫化氢检测性能研究

刘晓娜, 厉壬承, 张晓宁, 耿炜宏, 王浩霖, 孟沂

临沂大学物理与电子工程学院, 山东 临沂

收稿日期: 2024年3月18日; 录用日期: 2024年4月20日; 发布日期: 2024年4月30日

## 摘要

H<sub>2</sub>S被证实是人体内一种非常重要的内源性气体信号分子, 其在人体内的含量会随着某些疾病的发生而变化, 对于冠心病患者血浆中H<sub>2</sub>S的含量下降49.56%, 提示内源性H<sub>2</sub>S参与冠心病发病过程。因此, 水溶性H<sub>2</sub>S可作为冠心病等心血管疾病诊断的生物标志物, 实现生物体内H<sub>2</sub>S浓度的快速检测可以达到冠心病及时监测的目的, 对人类健康具有重要的意义。本项目旨在通过二维电化学沉积方法制备具有清晰异质界面的Cu<sub>2</sub>O/Ag纳微异质结构, 基于氧化亚铜与银纳米线之间的异质结构势垒和样品与电极之间的肖特基势垒的双重调节作用, 实现了硫化氢的高灵敏检测, 且响应时间短, 可靠性高。该研究可以为基于Cu<sub>2</sub>O的异质结构的传感材料的制备提供新的思路。

## 关键词

H<sub>2</sub>S, Cu<sub>2</sub>O/Ag异质结构, 电沉积

## Study on the Performance of Cu<sub>2</sub>O/Ag Heterostructure for Bio-H<sub>2</sub>S Detection

Xiaona Liu, Rencheng Li, Xiaoning Zhang, Weihong Geng, Haolin Wang, Yi Meng

School of Physics and Electrical Engineering, Linyi University, Linyi Shandong

Received: Mar. 18<sup>th</sup>, 2024; accepted: Apr. 20<sup>th</sup>, 2024; published: Apr. 30<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) has been proven to be a very important endogenous gas signaling molecule in the human body, and its content in the body will change with the occurrence of certain diseases. For patients with coronary heart disease, the content of H<sub>2</sub>S in the plasma decreases by 49.56%,

suggesting that endogenous  $H_2S$  is involved in the pathogenesis of coronary heart disease. Therefore, water-soluble  $H_2S$  can be used as a biomarker for the diagnosis of cardiovascular diseases such as coronary heart disease. Rapid detection of  $H_2S$  concentration in biological bodies can achieve the purpose of timely monitoring coronary heart disease, which is of great significance to human health. This project aims to build  $Cu_2O/Ag$  nano-micro heterogeneous structures with clear heterogeneous interfaces by two-dimensional electrochemical deposition method, based on the double regulation of the heterogeneous barrier between Cuprous oxide and silver nanowires and the Schottky barrier between sample and electrode, high sensitivity detection of hydrogen sulfide is achieved with short response time and high reliability. This study can provide new ideas for the preparation of sensing materials based on  $Cu_2O$  heterostructures.

## Keywords

$H_2S$ ,  $Cu_2O/Ag$  Heterostructures, Electrodeposition

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来,随着人口老龄化日益加重以及现代医学水平的提高,慢性疾病(如心血管疾病、唐氏综合征、阿尔兹海默症等)的检测与控制成为当今社会面临的最具挑战性的问题之一。 $H_2S$  作为继  $NO$ 、 $CO$  之后发现的第 3 种重要的内源性气体信号分子[1], 其在人体内的含量与多种生理过程相关, 并在心血管疾病、唐氏综合征、肝硬化、癌症和糖尿病等数十种疾病相关的信号过程方面发挥着重要作用, 从而可以看作是这些疾病的生物监测标志物[2] [3] [4] [5]。研究表明, 血浆中  $H_2S$  的含量在冠心病患者中下降 49.56%, 且在不同冠脉血管病变的分型中, 血浆中  $H_2S$  含量随病变程度的加重而逐渐降低[6]。这一研究证明  $H_2S$  参与了冠心病的发病过程, 且冠心病发病一般具有快速的特点, 因此对血浆中  $H_2S$  浓度的随时随地监测对于冠心病的诊断与控制具有重要意义。

$H_2S$  是一种无色, 极易燃, 具有臭鸡蛋气味的气体[7]。目前常用于检测  $H_2S$  的方法主要包括比色法、液相色谱法、气相色谱法、电化学法、金属诱导硫沉积法及荧光法等。然而, 这些方法需要专业人员操作、仪器昂贵且操作复杂以及高成本、耗时的检测[8] [9] [10] [11], 无法满足家庭式疾病快速检测的应用要求。如果可以开发一种类似血糖测试试纸的生物  $H_2S$  传感器, 实现对血液中  $H_2S$  浓度及时、定量、快速地监测, 那么对于冠心病等可以通过  $H_2S$  浓度变化来反映病情的疾病的诊疗具有重要意义。

金属氧化物半导体因其表面积大、结构有序、响应速度快以及灵敏度高等特点在传感器领域引起了广泛的关注[12]。到目前为止, 关于  $H_2S$  的检测, 已有报道用  $ZnO$  [13]、 $CuO$  [14]、 $Fe_2O_3$  [15]等多种金属氧化物半导体来实现。然而, 大多数研究都集中在  $H_2S$  气体传感器方面, 对水溶性  $H_2S$  检测的研究还不够深入。 $CuO/Cu_2O$  作为一种典型的 p 型半导体, 因其优异的性能引起了广泛的关注。基于  $Cu_xO$  的纳米异质结构可以与水溶性  $H_2S$  发生硫化反应, 生成金属性  $Cu_xS$ , 从而使异质结构纳米阵列的电导率发生实质性变化, 因此  $Cu_xO$  半导体在水溶性  $H_2S$  检测方面具有较大的应用前景。研究表明, 基于  $Cu_2O/Co_3O_4$  纳米阵列的生物  $H_2S$  传感器可以对水溶性  $H_2S$  表现出良好的检测性能, 并且能够检测出血液中微量的硫化氢[16]。但上述异质结构有序阵列的异质界面不够清晰, 信号表达时将硫化钠信号转变为电信号的能力较弱, 导致检测性能有待进一步提高, 目前的工作重点为通过对异质界面构建的更优化, 提高界面清晰

度,使反应器件对水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  有更强的响应度。

$\text{Cu}_2\text{O}$  纳米材料在水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  检测中表现出优异的性能,本研究基于纳微异质结构材料的界面电导调控性能,通过二维电沉积方法成功制备了具有清晰异质界面的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构阵列材料,与传统的水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  检测材料相比,根据最优电导生长原理构建的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构的异质界面清晰,界面势垒增强,电导率更优。通过对材料结构的分析,最大程度地提升异质界面电导调控的范围以实现水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  敏感度的优化。本研究对  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构制备过程以及机理进行分析,并在室温下 ( $10^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ ) 对水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  进行系统性检测。结果证实该材料具有快速响应的特点,有望应用于冠心病等可以通过水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  浓度变化来反映病情的疾病的诊疗与检测。

## 2. 实验试剂与方法

### 1) 配置实验试剂

实验试剂包括硝酸铜  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ 、氢氧化钠  $(\text{NaOH})$  和  $\text{Ag}$  纳米线溶液。配制电解液时,首先将  $0.09664\text{ g}$  的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  溶解在  $20\text{ mL}$  的去离子水中,再滴加  $10\ \mu\text{L}$ 、浓度为  $1\text{ mol/L}$  的  $\text{NaOH}$ ,充分搅拌电解液,从上述配制溶液中取出  $3\text{ mL}$  于离心管中,加入  $2\ \mu\text{L}$  的  $\text{Ag}$  纳米线溶液,制成电解液。每次使用电解液前,将溶液充分摇匀,有利于减少电解液中  $\text{Ag}$  纳米线团簇,使  $\text{Ag}$  纳米线在电解液中分散均匀。

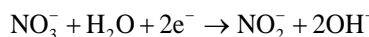
### 2) 二维电化学沉积法制备 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$ 纳微异质结构

首先将洗净的硅片以及玻璃片依次从下往上叠放在生长室内的 Peltier 元件上,随后在玻璃片上方以相距五毫米左右的距离平行放置两个纯度为  $99.99\%$ 、厚度为  $30\ \mu\text{m}$ 、宽度为  $1\text{ mm}$  的铜金属电极,再将  $20\ \mu\text{L}$  电解液滴加在两电极中间,缓慢盖上玻璃片,此过程中避免产生气泡,并封闭生长室。随后利用低温循环水浴给生长室降温,在两个玻璃片之间形成超薄冰层,由于溶质凝析原理,可以在冰层与两个玻璃片之间构建一个富含  $\text{Cu}^{2+}$  的准二维电解液层。保持温度放置  $5\text{ min}$  后开始电沉积过程。

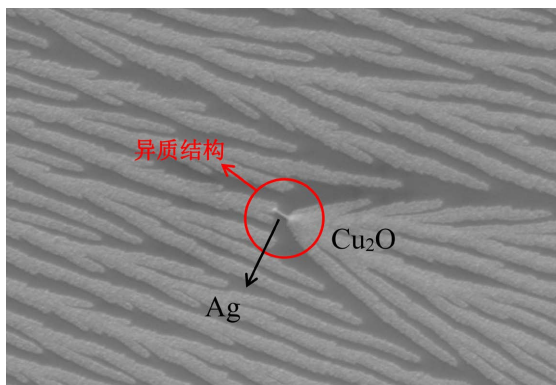
沉积开始时,向两极之间施加  $280\text{ mV}$  直流电压,在此过程中,通过光学显微镜实时观察样品的生长过程。沉积过程约为  $45\text{ min}$ ,沉积完成后,取出带有  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构的玻璃片,用去离子水冲洗  $3\sim 4$  次,样品制备完成。

## 3. 结果与讨论

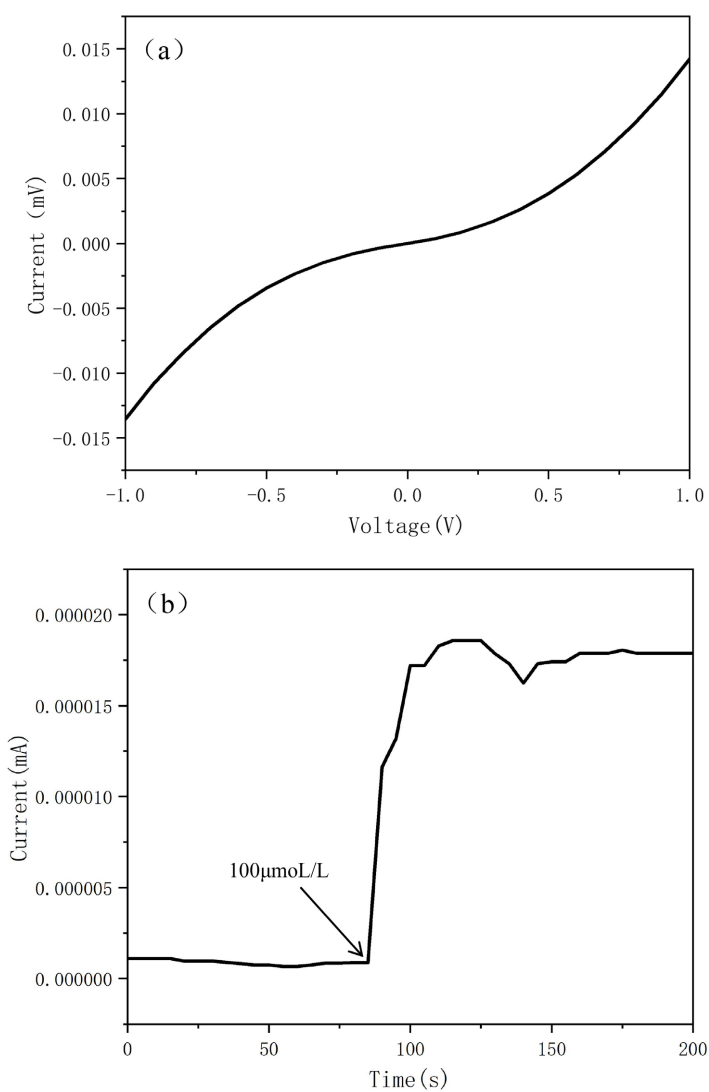
利用准二维电化学沉积方法制备  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构,施加直流电压 ( $280\text{ mV}$ ) 对氧化亚铜进行沉积,  $\text{Cu}^{2+}$  在沉积电场的作用下向阴极迁移,并在沉积界面处被还原为  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,后续的  $\text{Cu}^{2+}$  不断被还原并堆积到沉积物的最前端,使沉积界面不断向阳极移动,并且,在此过程中,沉积纳米线会与溶液中导电性极好的  $\text{Ag}$  纳米线生长到一起,形成具有清晰异质界面的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳米结构。在电沉积过程中:硝酸根阴离子被还原,产生氢氧根离子;铜离子同时也被还原,由氢氧根离子(一部分来自硝酸根阴离子被还原而产生氢氧根离子,另一部分来自于氢氧化钠提供的氢氧根离子)提供氧生成氧化亚铜。方程如下:



同时,在构建过程中, $\text{Ag}$  纳米线的一端与生成的氧化亚铜连接,由于  $\text{Ag}$  纳米线具有良好的导电性,电子可以通过  $\text{Ag}$  纳米线从一端定向移动到另一端,后续溶液中铜离子继续沉积,与  $\text{Ag}$  纳米线另一端相接,最终形成具有清晰异质界面的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构,其 SEM 形貌如图 1 所示。我们可以发现, $\text{Ag}$  在结构中的位置可以清晰辨认出,样品结构为二维线状形貌,整体有方向性且本材料的异质界面非常清晰,实现了材料的电导择优生长,这对于器件的构建与性能标准化具有很大的优势。



**Figure 1.** SEM image of Cu<sub>2</sub>O/Ag heterostructures  
**图 1.** Cu<sub>2</sub>O/Ag 异质结构的 SEM 图像



**Figure 2.** Water-soluble H<sub>2</sub>S detection based on Cu<sub>2</sub>O/Ag heterostructure. (a) I-V curves of the heterostructure for Water-soluble H<sub>2</sub>S; (b) Response of the heterostructure to low concentrations of Water-soluble H<sub>2</sub>S (100 μmol/L)  
**图 2.** 基于 Cu<sub>2</sub>O/Ag 异质结构的水溶性 H<sub>2</sub>S 检测。(a) 纳微结构的 I-V 曲线；(b) 纳微材料对低浓度水溶性 H<sub>2</sub>S (浓度为 100 μmol/L) 的响应

在室温下, 研究具有清晰异质界面的  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构的性质, 其测试过程如下: 样品放置 48 h 后进行测试, 首先将宽度为 1 mm, 长度为 18 mm 的掩模 1 用于覆盖具有清晰异质结构的纳米阵列, 再将宽度为 3 mm, 长度为 15 mm 的掩模 2 用于覆盖掩模 1, 并且确保在掩模 2 的两侧有多余的纳米阵列用于连接电路; 之后利用真空离子溅射仪将金溅射到掩模 2 的两侧, 取下掩模 2, 为了消除溶液本身导电性造成的误差, 在掩模 1 的两侧涂上宽度为 1 mm, 长度为 15 mm 的凡士林。最后, 取下掩模 1, 并将其连接到测试电路中, 并进行测试。测试结果如图 2 所示, 图 2(a)所示的曲线为该结构的 I-V 曲线, 曲线为弯曲形状, 且在 1 V 的电压下, 曲线具有对称性, 说明该结构具有清晰的异质界面。图 2(b)所示的 I-t 曲线为  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构对低浓度水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  的响应曲线, 如图 2(b)所示, 约 90 s 时滴入 5  $\mu\text{L}$ 、浓度为 100  $\mu\text{mol/L}$  的水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  溶液, 此时纳微异质结构的电流快速升高( $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构由  $\text{Cu}_2\text{O}$  和 Ag 纳米线构成。 $\text{Cu}_2\text{O}$  是 p 型半导体, 电阻较大; Ag 纳米线为导电性好的金属, 与  $\text{Cu}_2\text{O}$  结合形成肖特基界面势垒。界面势垒对载流子的运输起到很大的阻碍作用, 致使器件本身在反应前电阻较大, 导电性较差; 当  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构与硫化氢溶液接触后, 硫化氢与  $\text{Cu}_2\text{O}$  发生硫化反应生成具有金属性质的  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $x = 1, 2$ ),  $\text{Cu}_x\text{S}$  和 Ag 之间形成欧姆接触, 异质界面处势垒急剧降低甚至消失, 使得载流子的导通性大大增强, 因此检测电流明显增加), 说明这种材料在室温下对水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  具有明显响应且响应速度极快; 约 10 s 后, 电流趋于稳定, 响应度达到最大值, 约 1745.45。检测结果表明该结构的性能在室温、较低浓度水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  的检测方面具有优异性。

#### 4. 结论

综上, 本研究通过准二维电化学沉积法成功制备了  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Ag}$  纳微异质结构, 通过加入 Ag 纳米线, 让不参与电沉积反应的 Ag 纳米线在组装构成中被串联起来, 形成清晰的异质结构。材料中异质结构和肖特基接触的存在显著提高了水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  的传感性能, 结果表明, 该纳微异质结构对浓度为 100  $\mu\text{mol/L}$  的水溶性  $\text{H}_2\text{S}$  响应度约为 1745.45, 且响应快速, 有望应用于冠心病等疾病的检测。

#### 参考文献

- [1] 范晓光, 邵凤民. 内源性硫化氢在慢性肾脏病中的研究进展[J]. 医药论坛杂志, 2014, 35(1): 131-133.
- [2] Kim, M., Seo, Y.H., Kim, Y., Heo, J., Jang, W.-D., Sim, S.J. and Kim, S. (2017) A Fluorogenic Molecular Nanoprobe with an Engineered Internal Environment for Sensitive and Selective Detection of Biological Hydrogen Sulfide. *Chemical Communications Journal*, **53**, 2275-2278. <https://doi.org/10.1039/C6CC09696D>
- [3] Rios, L., Friedrichsen, D., Mowry, C., Silaski, G., Shekarriz, R. and Kanagy, N.L. (2016) Transdermal Detection of Low Concentrations of Hydrogen Sulfide. *Faseb Journal*, **30**, 1271. [https://doi.org/10.1096/fasebj.30.1\\_supplement.1271.3](https://doi.org/10.1096/fasebj.30.1_supplement.1271.3)
- [4] Ding, L., Ma, C., Li, L., Zhang, L. and Yu, J. (2016) A Photo-Electrochemical Sensor for Hydrogen Sulfide in Cancer Cells Based on the Covalently and *in situ* Grafting of CdS Nanoparticles onto  $\text{TiO}_2$  Nanotubes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **783**, 176-181. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.11.025>
- [5] Feng, X., Zhang, T., Liu, J.-T., Miao, J.-Y. and Zhao, B.-X. (2016) A New Ratiometric Fluorescent Probe for Rapid, Sensitive and Selective Detection of Endogenous Hydrogen Sulfide in Mitochondria. *Chemical Communications Journal*, **52**, 3131-3134. <https://doi.org/10.1039/C5CC09267A>
- [6] 江海龙. 冠心病患者及其介入治疗后血浆中新型气体信号分子硫化氢水平变化的临床研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 南方医科大学, 2005.
- [7] Ahn, Y.J., Gil, Y.-G., Lee, Y.J., Jang, H. and Lee, G.-J. (2020) A Dual-Mode Colorimetric and SERS Detection of Hydrogen Sulfide in Live Prostate Cancer Cells Using a Silver Nanoplate-Coated Paper Assay. *Microchemical Journal*, **155**, Article ID: 104724. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104724>
- [8] Malm, W.C., Schichtel, B.A., Hand, J.L. and Collett Jr., J.L. (2017) Concurrent Temporal and Spatial Trends in Sulfate and Organic Mass Concentrations Measured in the Improve Monitoring Program. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, **122**, 10462-10476. <https://doi.org/10.1002/2017JD026865>



- 
- [9] Ke, Z.-J., Tang, D.-L., Lai, X., Dai, Z.-Y. and Zhang, Q. (2018) Optical Fiber Evanescent-Wave Sensing Technology of Hydrogen Sulfide Gas Concentration in Oil and Gas Fields. *Optik*, **157**, 1094-1100. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.11.130>
- [10] Li, Y., Zhang, X., Zhang, L., Jiang, K., Cui, Y., Yang, Y. and Qian, G. (2017) A Nanoscale Zr-Based Fluorescent Metal-Organic Framework for Selective and Sensitive Detection of Hydrogen Sulfide. *Journal of Solid State Chemistry*, **255**, 97-101. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.027>
- [11] Yang, X.-F., Zhu, H.-B. and Liu, M. (2017) Transition-Metal-Based ( $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$ ) Metal-Organic Frameworks as Fluorescence “Turn-off” Sensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Hydrogen Sulfide. *Inorganica Chimica Acta*, **466**, 410-416. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2017.06.067>
- [12] 崔军蕊. 高灵敏度低温 ZnO 基丙酮气敏传感器的研究[D]: [硕士学位论文]. 天津: 河北工业大学, 2020.
- [13] Yu, Z., Gao, J., Xu, L., Liu, T., Liu, Y., Wang, X., Suo, H., and Zhao, C. (2020) Fabrication of Lettuce-Like ZnO Gas Sensor with Enhanced  $H_2S$  Gas Sensitivity. *Crystals*, **10**, Article 145. <https://doi.org/10.3390/cryst10030145>
- [14] He, H., Zhao, C., Xu, J., Qu, K., Jiang, Z., Gao, Z. and Song, Y.-Y. (2021) Exploiting Free-Standing p-CuO/nTiO<sub>2</sub> Nanochannels as a Flexible Gas Sensor with High Sensitivity for  $H_2S$  at Room Temperature. *ACS Sensors*, **6**, 3387-3397. <https://doi.org/10.1021/acssensors.1c01256>
- [15] Zhang, S., Yang, M., Liang, K., Turak, A., Zhang, B., Meng, D., Wang, C., Qu, F., Cheng, W. and Yang, M. (2019) An Acetone Gas Sensor Based on Nanosized Ptloaded Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **290**, 59-67. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.03.082>
- [16] Lu, M.L., Zhu, X.M., Sun, H.M., Chen, H.J., Xue, K.F., Du, L.L., Cui, L.Y., Zhang, P.H., Wang, D.C. and Cui, G.L. (2023) Cu<sub>2</sub>O/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoarrays for Rapid Quantitative Analysis of Hydrogen Sulfide in Blood. *Nanoscale Advances*, **5**, 1784. <https://doi.org/10.1039/D2NA00865C>