

A Novel Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on PtCo Alloy Nanoparticles

Rulei Wang^{1,2}, Xinyi Liang^{1,2*}, Haiyan Liu^{1,2}, Lan Cui³, Xiaoyue Zhang^{1,2}, Changjiang Liu^{1,2}

¹Tianjin Key Laboratory of Food and Biotechnology, Tianjin University of Commerce, Tianjin

²Department of Applied Chemistry, College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin

³College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin

Email: *lxyl@tjcu.edu.cn

Received: Mar. 20th, 2018; accepted: Apr. 4th, 2018; published: Apr. 11th, 2018

Abstract

The PtCo alloy nanoparticles were synthesized by inverse micro-emulsion at room temperature. The structure, morphology and composition of as-synthesized PtCo NPs were characterized by using XRD, HRTEM and EDS. The results demonstrated that as-synthesized PtCo NPs were a disordered alloy with a face-centered cubic structure, with 3 nm of average size, and the Pt/Co atomic ratios were approximately 5:1. The electrochemical characterization revealed that the non-enzymatic glucose sensor based on PtCo NPs (PtCo/GCE) exhibited a superior performance towards glucose detection, such as a wide linear range (0.5 mM - 60 mM), rapid response ($t < 2$ s), low detection limit (36 μ M) and high sensitivity (3.9 μ AmM⁻¹cm⁻²). The sensor also exhibited anti-interference ability from ascorbic acid (AA), uric acid (UA) and fructose (Fru).

Keywords

Inverse Micro-Emulsion, PtCo NPs, Non-Enzymatic Glucose Sensor

基于PtCo合金纳米粒子的新型无酶葡萄糖传感器

王儒雷^{1,2}, 梁新义^{1,2*}, 刘海燕^{1,2}, 崔兰³, 张晓月^{1,2}, 刘长江^{1,2}

¹天津商业大学, 天津生物技术和食品重点实验室, 天津

²天津商业大学, 天津商业大学生物技术与食品科学学院应用化学系, 天津

³天津大学, 天津大学材料科学与工程学院, 天津

Email: *lxyl@tjcu.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2018年3月20日；录用日期：2018年4月4日；发布日期：2018年4月11日

摘要

在室温下，通过反相微乳液法，合成PtCo合金纳米粒子。利用XRD、HRTEM和EDS对合成的纳米粒子的物理性质进行表征，结果表明：合成PtCo合金纳米粒子为面心立方结构的无序合金，Pt和Co原子比为5:1。电化学测试结果表明：构筑的PtCo/GCE无酶葡萄糖传感器对检测葡萄糖表现出宽的线性范围(0.5 mM~60 mM)、快速的响应时间($t < 2$ s)、低的检出限(36 μ M)和很高的灵敏度(3.9 μ AmM⁻¹cm⁻²)。对抗坏血酸、尿酸和果糖，传感器也表现出了很高的抗干扰性能。

关键词

反相微乳液，PtCo纳米粒子，无酶葡萄糖传感器

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

葡萄糖作为生命过程中的主要特征化合物，快速可靠地分析与检测葡萄糖的含量，在临床检测和食品生产等许多领域都具有非常重要意义。比如在临床医疗诊断方面，快速可靠地检测病人的血糖含量，有利于其糖尿病病情的治疗与控制；在食品工业当中，常常需要检测饮料、果汁等饮品中的葡萄糖含量[1][2][3][4]。

在早期，酶葡萄糖传感器一直以来用于葡萄糖的检测。随着发展，尽管葡萄糖氧化酶(GOx)对于葡萄糖具有很好的灵敏性和选择性，但是，由于酶的价格昂贵；固定化过程复杂；其活性受温度、pH、离子强度等外部条件的影响很大且容易失活，至此，诸多因素成为制约酶传感器发展的瓶颈[5]。因此，开发高稳定性、高灵敏性、高选择性的无酶电化学传感器成为近年来材料、分析、生物、食品等领域的研究热点[6][7]。

近年来，纳米材料被广泛用来构筑无酶葡萄糖传感器，尤其Pt基纳米材料最受研究学者的关注[8]。Kuan-Jung等合成了用多壁纳米碳管装饰的PtPd合金纳米粒子，并构筑了无酶葡萄糖传感器[9]；Siriwan等将PtAu合金纳米粒子沉积到金刚石上用于无酶葡萄糖传感器的构筑[10]；王超等通过空心PtAg合金纳米粒子构筑无酶葡萄糖传感器[11]；胡耀娟等同样合成了空心的PtNi纳米材料来用于无酶葡萄糖传感器的构筑[12]；还有何博等将PtIr纳米颗粒均匀地分散在碳纳米管上用于无酶葡萄糖传感器的构筑[13]，等等。以上这些构筑的无酶葡萄糖传感器在一定的范围和体系中都对葡萄糖的检测表现出了很好的性能，比如高灵敏度，高选择性和优秀的抗干扰能力。

近年来，PtCo纳米粒子在甲醇燃料电池中，表现出了优越的催化活性和抗中毒能力，但其在无酶葡萄糖传感器中的应用鲜有报道。因此，本文在室温下，利用反相微乳液法合成了PtCo合金纳米粒子(NPs)，此方法简便、绿色环保且能耗低。其构筑的无酶葡萄糖传感器同样表现出了很高的灵敏度、选择性和抗干扰能力，这可以为将来开发无酶葡萄糖传感器及其商业上的应用提供数据参考。

2. 实验准备和测试

2.1. 试剂和仪器

琥珀酸二异辛酯磺酸钠(简称 AOT), 氯铂酸钠(Na_2PtCl_6), 氯化钴(CoCl_2), 水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 80%), 环己烷, 无水乙醇, D-葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 纯度 > 99.5%), 磷酸盐缓冲溶液(PBS) (0.01 M, pH = 7.4), 果糖(Fru), 尿酸(UA), 抗坏血酸(AA), 超纯水。

使用 Rigaku D/max2500VB+/PC 型 X-射线粉末衍射仪(XRD), 扫描范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$, 扫描速度为 8 (度)/min, Cu 靶, 表征纳米粒子的结构。使用飞利浦 Tecnai G²F20 型场发射透射电子显微镜(TEM)进行纳米粒子形貌、尺寸和表面结构表征, 使用能量损失谱仪(EDS)原位分析其组成。其构筑无酶葡萄糖传感器性能使用 CHI760 电化学工作站表征采用三电极系统, PtCo 纳米粒子修饰的 3 mm 玻碳电极(PtCo/GCE)为工作电极, Pt 丝电极为对电极, 甘汞电极为参比电极。

2.2. PtCo 纳米粒子的合成、传感器的构筑和葡萄糖的检测

首先, 在 50 mL 的圆底烧瓶中加入 0.75 g AOT 和 5 mL 环己烷, 搅拌至 AOT 完全溶解在环己烷溶液中, 超声 30 s, 之后加入 250 μL 0.162 M $\text{Na}_2\text{PtCl}_6/\text{CoCl}_2$ 水溶液, 待搅拌均匀后超声 30 s, 继续放回到磁力搅拌器上, 逐滴加入水合肼溶液 120 μL , 充分搅拌, 反应体系逐渐变为灰黑色, 反应 60 min 后停止搅拌, 得到 PtCo 合金纳米粒子胶体。之后。取所得胶体溶液 1 mL, 用三氯甲烷和乙醇进行三次洗涤和离心, 获得 PtCo 合金纳米粒子并分散到 100 μL 三氯甲烷溶液中, 取 10 μL 滴加到玻碳电极上(D = 3 mm), 构筑成 PtCo/GCE 电极, 紧接着将其当作工作电极, 与铂丝电极(对电极)和饱和甘汞电极(参比电极)构成三电极体系, 通过 CHI760 电化学工作站, 采用循环伏安法进行葡萄糖测试。原理如下图 1 所示。

3. 结果和分析

3.1. PtCo 合金纳米粒子的物理性质

如图 2 所示为 PtCo 合金纳米粒子的 XRD 结构表征图, 图中显示出了 4 个明显的衍射峰, 它们的 2θ 角分别为 40.447° 、 46.473° 、 68.808° 和 82.189° , 与纯 Pt 相比(PDF#65-2868), PtCo 合金纳米粒子有着更大的 2θ 角, 这说明在还原过程中 Co 原子随机地进入 Pt 的晶格中[14], 从而形成了 PtCo 无序合金纳米粒

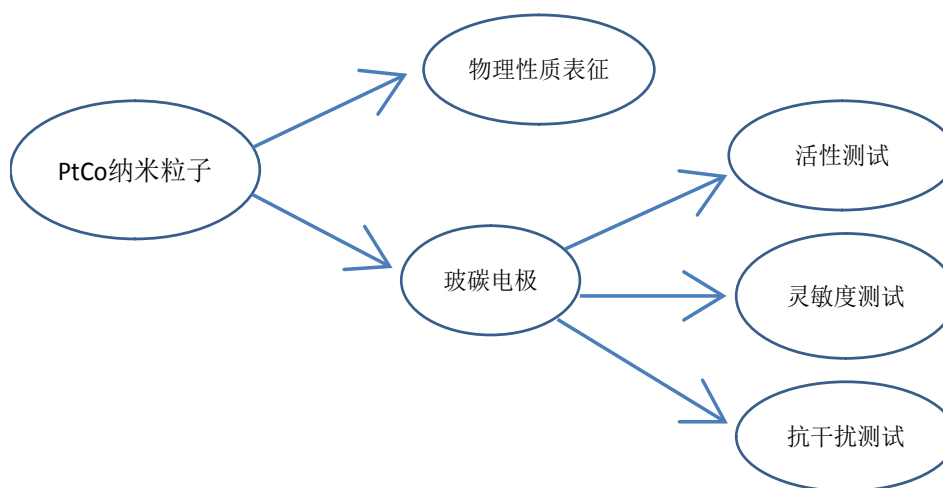


Figure 1. Schematic diagram
图 1. 原理图

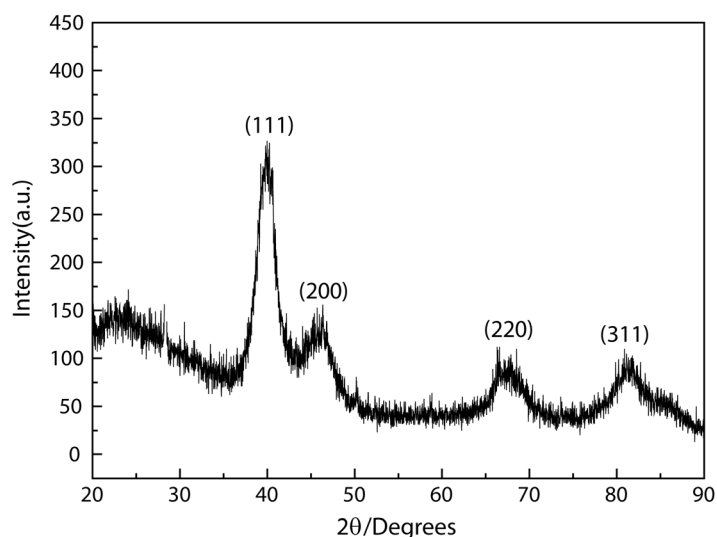


Figure 2. XRD pattern of PtCo NPs

图 2. PtCo 合金纳米粒子的 XRD 结构表征图

子引起了晶胞收缩。图中 4 个衍射峰还分别对应了五个晶面{111}、{200}、{220}和{311}，这说明合成的纳米粒子是面心立方结构。

图 3 是 PtCo 合金纳米粒子的 TEM 照片(A)和高分辨透射电镜(HRTEM)照片(B、C、D)和选取电子衍射照片(F)，从图 3(A) TEM 图片中可以看出合成的 PtCo 合金纳米粒子分布均匀，其平均粒径为 3 nm。图 3(B)显示了 PtCo 合金纳米粒子的晶格间距是 0.228 nm，对应 111 晶面，与 XRD 表征结果一致。图 3(C)和(D)分别是(B)中白色区域 a 和 b 的放大图像，分别标注了合金纳米粒子的位错和孪晶界两种表面缺陷。图(E)是区域 a 由快速傅里叶变换(FFT)得到的选区电子衍射花样，其呈现出典型的单晶电子衍射花样表明合成的 PtCo 纳米粒子为单晶。图 4 是 PtCo 合金纳米粒子的能量损失谱图，结果表明 Pt 和 Co 的原子比率为 76:24。

3.2. PtCo 纳米粒子的电化学性能

图 5 为 PtCo/GCE 电极在氮气饱和的 0.5 M 硫酸溶液中的循环伏安曲线，此曲线图可以作为评估合成的纳米粒子的电化学活性的高低。从图中看可以看到在-0.2 V~0 V 之间都有两对很明显的氢的吸附与脱附峰，在 0.5 V~1.1 V 之间有较为宽泛的氧化峰，这是因为形成了金属氧化物，它的还原峰在 0.4 V 左右。众所周知电化学活性面积(ECSA)是评价催化剂电化学活性的一项重要参数。而且 ECSA 可以通过循环伏安曲线中氢的吸附与脱附面积来计算[15]，它的计算公式如下所示： $ECSA = Q_H / (2.1\omega)$ ，其中 Q_H (Cm^{-2}) 是去掉双电层充电电流后的氢的脱附面积计算所得， ω 是合金纳米粒子的负载量，单位面积上单层氢沉积满所需要的电量为 2.1 (Cm^{-2})。通过此公式计算出了 PtCo/GCE 催化剂的电化学活性面积为 $92.3 m^2/g^{-1}$ 。

图 6 是 PtCo/GCE 电极在 0.01 M PBS 溶液中存在 5 M 葡萄糖在不同扫描速度下的循环伏安曲线。虽然扫描速度不同，但从图中可以明显的看出在-0.4 V 左右有很明显的氧化峰，而且氧化峰电流随着扫速的增加而增加。随着扫描速度的降低在-0.1 V 到 0 V 之间才逐渐地出现了葡萄糖的直接氧化峰，这可能是由于葡萄糖的氧化动力学反应非常缓慢，图 6 中的嵌图展示了峰电流与扫描速度的平方根的线性关系 ($R^2 = 0.983$)。经过反复试验，综合上述两种情况，在扫速为 10 mV/s 结果最好，这也可能是由于氧化葡萄糖的中间产物葡萄糖内酯水解成葡萄糖酸的半衰期仅为 10 分钟[16]，所以最终选择扫描速度条件为 10 mV/s。

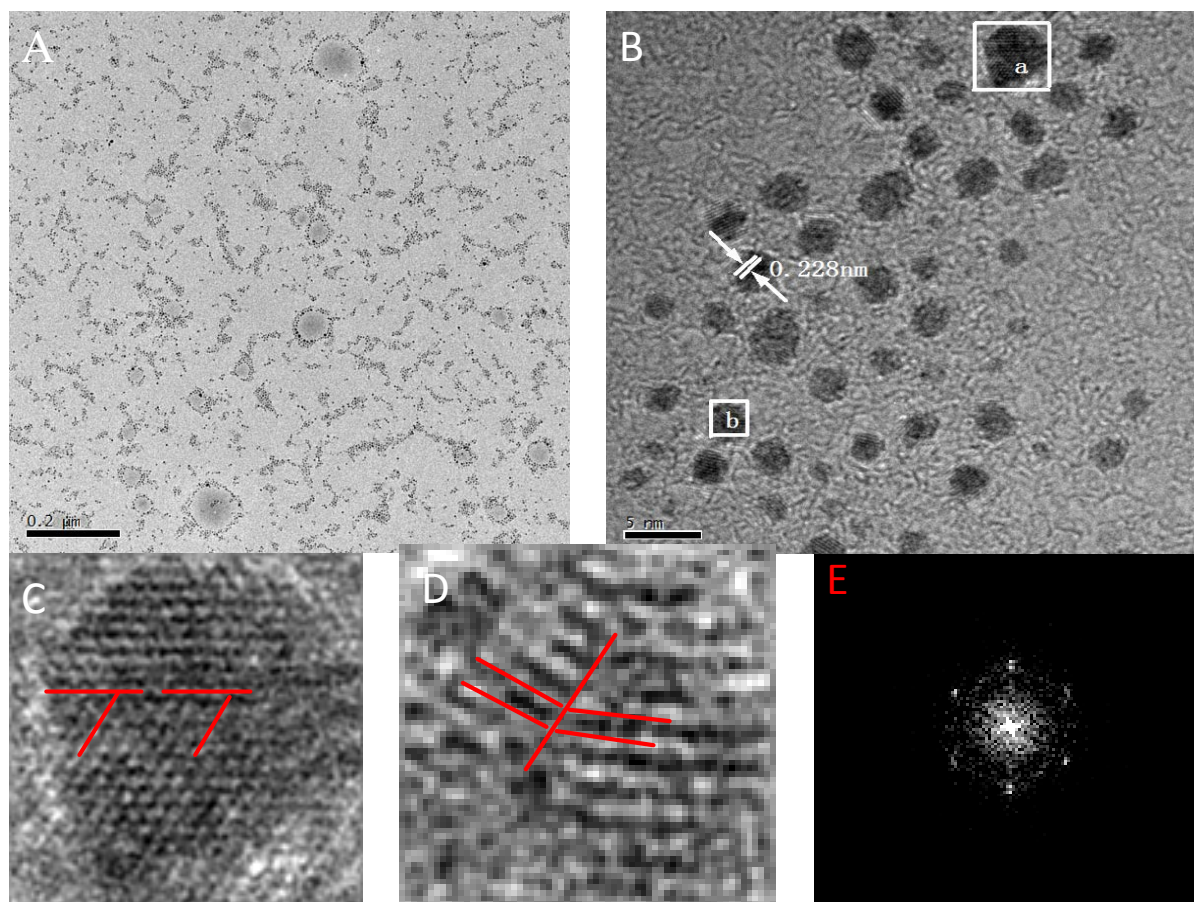


Figure 3. TEM and HRTEM images of PtCo NPs
图 3. PtCo 合金纳米粒子的 TEM 和 HRTEM 表征

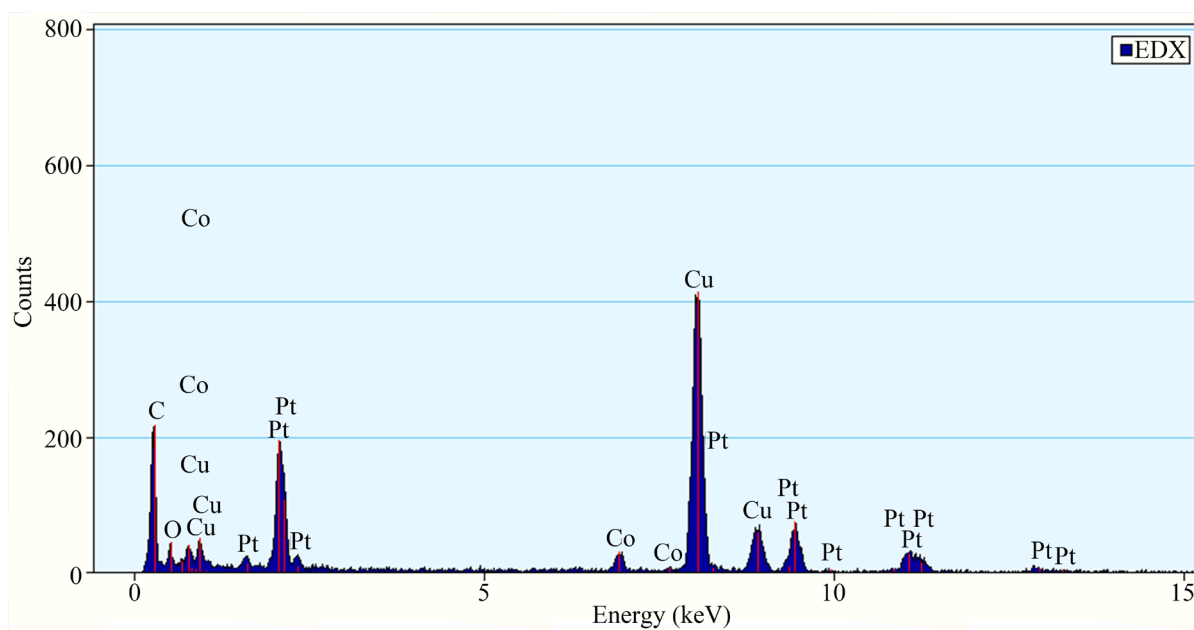


Figure 4. EDS pattern of PtCo NPs
图 4. PtCo 合金纳米粒子的 EDS 表征

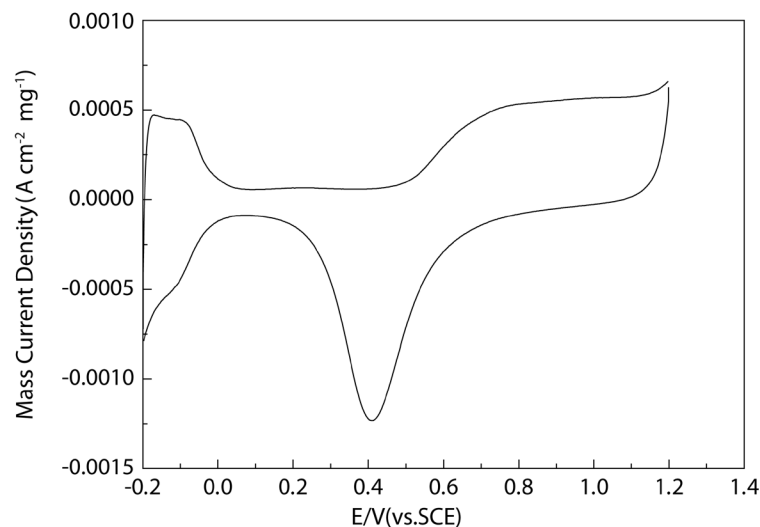


Figure 5. CV curves of PtCo/GCE in 0.5 M H_2SO_4 solution. The scan rate was 50 mV/s

图 5. PtCo/GCE 在氮气饱和的 0.5 M H_2SO_4 溶液中循环伏安曲线图, 扫描速率为 50 mVs^{-1}

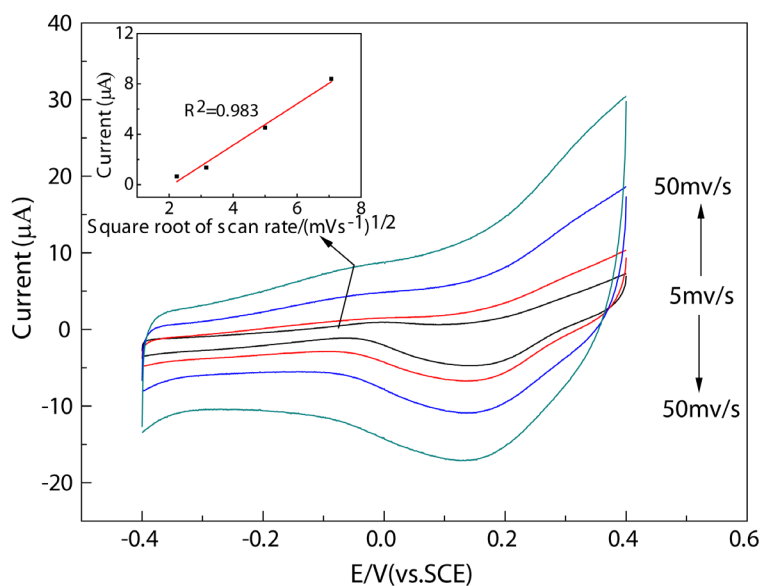


Figure 6. CV curves of PtCo/GCE with 5 mM glucose in 0.01 M PBS (pH = 7.4), Scan rate: 5, 10, 25 and 50 mV/s

图 6. PtCo/GCE 电极在 0.01 M PBS 溶液中存在 5 M 葡萄糖, 扫描速度分别为 5、10、25、50 mV/s 下的循环伏安曲线

从图 7 中可以明显的看出 PBS 溶液中有无葡萄糖会影响循环伏安曲线的变化, 当 PBS 溶液中加入了 5 mM 的葡萄糖, 在 $-0.2 \text{ V} \sim 0 \text{ V}$ 之间将会出现明显的氧化峰(A 和 B), 在图 8 中, 此区间的氧化峰峰值在一定葡萄糖浓度范围内将会呈线性变化。这说明合成的 PtCo 纳米粒子对葡萄糖是具有催化氧化的作用, 也表明了构筑的 PtCo 传感器是具有研究意义的。

图 8 展示了基于 PtCo 纳米粒子的传感器对不同浓度葡萄糖的检测结果, 可以观察到不同浓度的葡萄糖在 10 mV/s 扫速下的循环伏安曲线, 从图中可以看出, 在扫描范围 $-0.4 \text{ V} \sim 0.4 \text{ V}$, 每一条曲线在正扫描

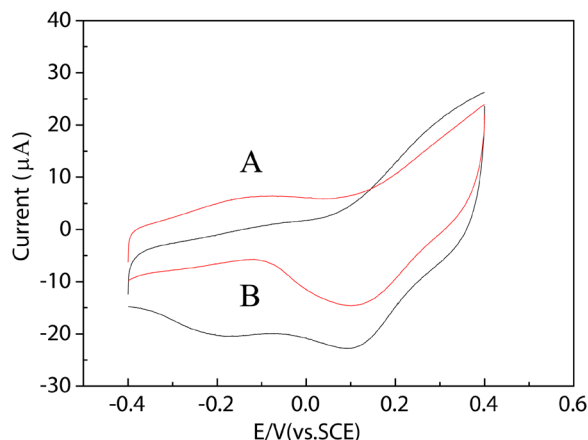


Figure 7. CV curves of PtCo/GCE with 5 mM glucose (red line) and without 5 mM glucose (black line) in 0.01 M PBS (pH = 7.4). Scan rate: 10 mV/s

图 7. PtCo/GCE 电极在 0.01 M PBS 溶液中存在 5 mM 葡萄糖(红线)与不存在 5 mM 葡萄糖(黑线)的循环伏安曲线: 扫描速度: 10 mV/s

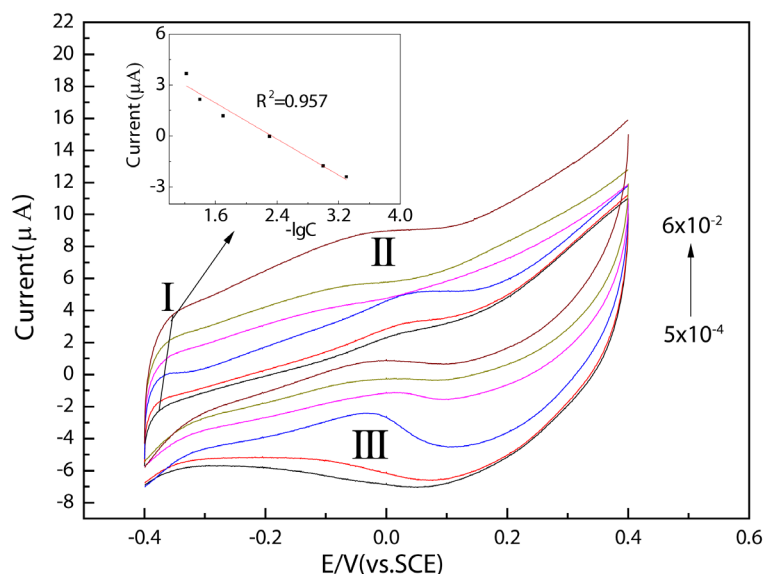


Figure 8. CV cures of the PtCo/GCE in the potential range -0.4 to 0.4 V containing glucose at concentrations of 0.5, 1, 5, 20, 40 and 60 mM/L in 0.01 M PBS (pH = 7.4). Scan rate: 10 mV/s

图 8. PtCo/GCE 电极在 0.01M PBS (pH = 7.4) 溶液中存在 0.5、1、5、20、40 和 60 mM 葡萄糖的循环伏安曲线; 电位范围: $-0.4 \sim 0.4$ V; 扫描速度: 10 mV/s

过程中都呈现了两个氧化峰(I 和 II), 在负扫描过程中呈现了一个氧化峰(III)。峰 I 出现的原因是 α -葡萄糖和 β -葡萄糖 C1 上的氢原子的电吸收; 峰 II 和峰 III 是在葡萄糖的直接氧化中形成的[17]。图 8 中的嵌图展示了峰 I 的电流和葡萄糖浓度负对数之间的很好的线性关系($R^2 = 0.957$)。PtCo 合金纳米粒子构筑的传感器能对检测葡萄糖表现出很好的性能。

图 9 为 PtCo/GCE 检测葡萄糖计时电流的响应曲线。设定恒定电压值为 0.2 V, 在电磁搅拌下向 8 mL 的 PBS 缓冲溶液中每隔 20 s 注入 10 μ L 0.1M 的葡萄糖溶液, 响应电流随着葡萄糖的浓度增加成阶梯状规律变换, 且与浓度的增加呈现了很好的线性关系($R^2 = 0.967$)。从图 9 中可以看到 PtCo/GCE 电极的电

流在达到稳定值后响应时间仅为 2 s 左右, 通过计算可以得出: 其检出限为 $36 \mu\text{M}$ ($S/N = 3$), 灵敏度为 $3.9 \text{ mAmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$ 。

图 10 展示了 PtCo/GCE 电极对不同物质的电流响应, 检测方法类似于上一步, 在连续添加下, 与尿素、抗坏血酸和果糖相比, 葡萄糖表现出了更好的电流灵敏度。这说明这些存在于人体血液中或日常食品中的普通干扰物对葡萄糖的检测不会有明显的影响, PtCo 纳米粒子构筑的传感器有如此好的选择性, 这可能要归功于 PtCo 纳米粒子的结构, 或者是由于干扰物质 UA、AA 和 Fru 需要更高的电势来氧化。

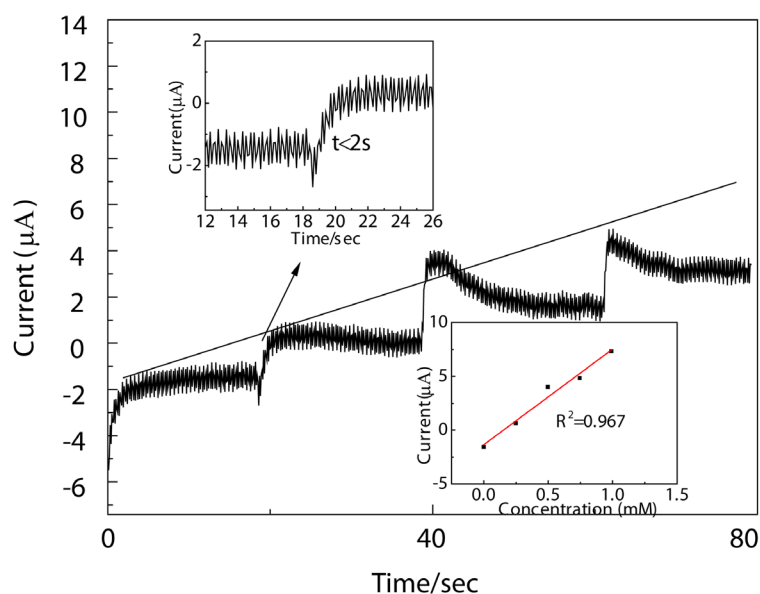


Figure 9. Amperometric response of the PtCo/GCE electrode to successive addition of glucose in PBS (0.01 M, pH = 7.4)

图 9. PtCo/GCE 检测葡萄糖计时电流曲线响应曲线

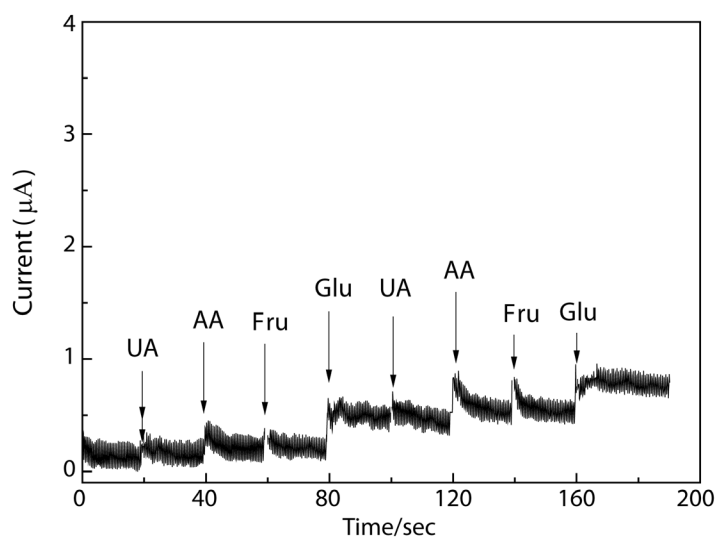


Figure 10. The typical amperometric current responses of the PtCo/GCE electrode upon addition of 2 mM UA, 1 mM AA, 10 mM Fru and 1 mM glucose

图 10. PtCo/GCE 电极对不同物质, 尿素(UA)、抗坏血酸(AA)、果糖(Fru)和葡萄糖(Glu)的响应电流曲线图

4. 结论

本论文在室温下通过反相微乳液法,成功合成了粒径较小和具有表面缺陷的 PtCo 合金纳米粒子,基于 PtCo 合金纳米粒子构筑的新型无酶葡萄糖传感器对葡萄糖的检测表现了令人满意的特性:宽的检测范围(0.5 mM 到 60 mM)、快速的响应时间(<2 s)、低的检测线(36 μM)、很高的灵敏度(3.9 $\text{mAmM}^{-1}\text{cm}^{-2}$)和优秀的抗干扰能力。

基金项目

国家自然科学基金(No.31772019)。

天津市自然科学基金重点项目(No.10JCZDJC23600)。

参考文献

- [1] Wang, G.F., He, X.P., Wang, L.L., Gu, A.X., Huang, Y., Fang, B., Geng, B.Y. and Zhang, X.J. (2013) Non-Enzymatic Electrochemical Sensing of Glucose. *Microchimica Acta*, **180**, 161-186. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0923-1>
- [2] Kun, T., Megan, P. and Ashutosh, T. (2014) A Review of Recent Advances in Nonenzymatic Glucose Sensors. *Materials Science and Engineering C*, **41**, 100-118. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.013>
- [3] Zhou, Y.G., Yang, S., Qian, Q.Y. and Xia, X.H. (2009) Gold Nanoparticles Integrated in a Nanotube Array for Electrochemical Detection of Glucose. *Electrochemistry Communications*, **11**, 216-219. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.11.010>
- [4] Jiang, X.Y., Wu, Y.H., Mao, X.Y., Cui, X.J. and Zhu, L.D. (2011) Amperometric Glucose Biosensor Based on Integration of Glucose Oxidase with Platinum Nanoparticles/Ordered Mesoporous Carbon Nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **153**, 158-163. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.023>
- [5] Li, M., Bo, X.J., Zhang, Y.F., Han, C. and Guo, L.P. (2014) One-Pot Ionic Liquid-Assisted Synthesis of Highly Dispersed PtPd Nanoparticles/Reduced Graphene Oxide Composites for Nonenzymatic Glucose Detection. *Biosensors and Bioelectronics*, **56**, 223-230. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.01.030>
- [6] 孙芳, 夏玉国, 张宇鹏, 郑皓心, 朱健宇. 无酶葡萄糖生物传感器的研究进展[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2013, 29(3): 87-90.
- [7] 唐明宇. 国内无酶葡萄糖电化学传感器研究进展[J]. 广东化工, 2013, 40(1): 79-80.
- [8] 杨卓圆, 周仕林, 高明慧, 欧阳磊, 刘晓艳, 许丽娜. 铂基非酶葡萄糖传感器的研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2014, 50(2): 269-272.
- [9] Chen, K.J., Lee, C.F., Rick, J., Wang, S.H., Liu, C.C. and Hwang, B.J. (2012) Fabrication and Application of Amperometric Glucose Biosensor Based on a Novel PtPd Bimetallic Nanoparticle Decorated Multi-Walled Carbon Nanotube Catalyst. *Biosensors and Bioelectronics*, **33**, 75-81. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2011.12.020>
- [10] Nantaphol, S., Watanabe, T., Nomura, N., Siangproh, W., Chailapakul, O. and Einaga, Y. (2017) Bimetallic Pt-Au Nanocatalysts Electrochemically Deposited on Borondoped Diamond Electrodes for Nonenzymatic Glucose Detection. *Biosensors and Bioelectronics*, **98**, 76-82.
- [11] Wang, C., Sun, Y.L., Yu, X.H., Ma, D.Q., Zheng, J., Dou, P., Cao, Z.Z. and Xu, X.H. (2016) Ag-Pt Hollow Nanoparticles Anchored Reduced Graphene Oxide Composites for Non-Enzymatic Glucose Biosensor. *Mater Electron*, **27**, 9370-9378. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4979-2>
- [12] Hu, Y.J., He, F.Y., Ben, A.L. and Chen, C.Y. (2014) Synthesis of Hollow Pt-Ni-Graphene Nanostructures for Non-Enzymatic Glucose Detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **726**, 55-61. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2014.05.012>
- [13] He, B., Hong, L.J., Lu, J., Hu, J.G., Yang, Y.Y., Yuan, J.H. and Niu, L. (2013) A Novel Amperometric Glucose Sensor Based on PtIr Nanoparticles Uniformly Dispersed on Carbon Nanotubes. *Electrochimica Acta*, **91**, 353-360. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.102>
- [14] Bo, X.J., Bai, J., Yang, L. and Guo, L.P. (2011) The Nanocomposite of PtPd Nanoparticles/Onion-Like Mesoporous Carbon Vesicle for Nonenzymatic Amperometric Sensing of Glucosesens. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **157**, 662-668. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.05.050>
- [15] Cao, Y.Q., Yang, Y., Shan, Y.F. and Huang, Z.R. (2016) One-Pot and Facile Fabrication of Hierarchical Branched Pt-Cu Nanoparticles as Excellent Electrocatalysts for Direct Methanol Fuel Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 5998-6003. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11364>

-
- [16] Park, S.J., Boo, H.K. and Chung, T.D. (2006) Electrochemical Non-Enzymatic Glucose Sensors. *Analytica Chimica Acta*, **556**, 46-57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.080>
- [17] Yang, J.W., Liang, X.Y., Cui, L., Liu, H.Y., Xie, J.B. and Liu, W.X. (2016) A Novel Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Pt₃Ru₁ Alloy Nanoparticles with High Density of Surface Defects. *Biosensors and Bioelectronics*, **80**, 171-174. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.01.056>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2331-0235, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: jsta@hanspub.org