

Pt-Pd/UCNTs 无酶生物传感器的研制 与葡萄糖检测的应用

易静^{1,2}, 吴绒², 南俊民^{*1}, 刘玉英², 叶翠², 胡建强^{*2,3}

(1. 华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006; 2. 华南理工大学 化学与化工学院, 广东 广州 510640; 3. 华南理工大学 制浆造纸国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 研究了铂-钯/裂解碳纳米管(Pt-Pd/UCNTs)无酶生物传感器的研制及其对葡萄糖的电催化性能。扫描电子显微镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)和循环伏安法(CV)分析发现, 沉积的 Pt-Pd 金属纳米粒子颗粒均匀, 且很好地分散在 UCNTs 修饰电极的表面上; 与 UCNTs、Pd/UCNTs 和 Pt/UCNTs 修饰电极相比, Pt-Pd/UCNTs 复合修饰电极对葡萄糖氧化具有更强的催化活性(如催化响应快和催化电流大), 对葡萄糖检测有更好的选择性。

关键词: 铂-钯/裂解碳纳米管; 无酶葡萄糖生物传感器; 电沉积

中图分类号: O 614. 82 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-1689(2012)04-0385-06

Fabrication and Its Glucose Detection Application of a Nonenzymatic Pt-Pd/UCNTs Biosensor

YI Jing^{1,2}, WU Rong², NAN Jun-min^{*1}, LIU Yu-ying², YE Cui², HU Jian-qiang^{*2,3}

(1. College of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Fabrication and its electrocatalytic property on glucose of platinum-palladium/unzipped carbon nanotubes (Pt-Pd/UCNTs) nonenzymatic biosensor were studied in this manuscript. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and cyclic voltammogram (CV) results indicated Pt-Pd nanoparticles were well-dispersed on the surface of UCNTs/GCE; compared with UCNTs, Pd/UCNTs, and Pt/UCNTs modified electrodes, Pt-Pd/UCNTs modified electrode exhibited strong electro-catalytic activity toward glucose oxidation, such as faster catalytic respond and larger respond current, and had better selectivity.

Key words: Pt-Pd/UCNTs, nonenzymatic glucose biosensor, electrodeposition

收稿日期: 2011-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(20773040); 教育部博士点基金新教师项目(20070561005); 广东省自然科学基金项目(07006555); 制浆造纸国家重点实验室开放基金项目(200904)。

* 通信作者: 胡建强(1970-), 男, 江西赣州人, 理学博士, 副教授, 硕士研究生导师, 主要从事纳米分析化学研究。

E-mail: jqhuse@scut.edu.cn

南俊民(1971-), 男, 河南汝州人, 理学博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事废旧电池回收利用的应用基础研究。

E-mail: jmnan@scnu.edu.cn

自 Clark 教授等人^[1]首次报道酶电极以来,酶型生物传感器的研制和应用一直成为研究的热点^[2-3]。作为生物体内主要的能源成份,葡萄糖的检测是非常重要的。目前最常用于检测葡萄糖的方法是基于葡萄糖氧化酶传感器,它具有专一性高、反应速度快等特点。但由于酶本身固有的不稳定性和没有有效固定酶的方法,如酶活性会随时间和温度的变化而变化^[4-5],一定程度上限制了酶传感器的应用。最近,发展的无酶型葡萄糖电化学传感器能够较好地解决这些问题^[6-8]。

研制无酶型葡萄糖电化学传感器的关键在于如何研制灵敏度高、选择性好、费用低、稳定性好和能够有效避免电极表面中毒的现象。目前,多种材料被用于无酶型葡萄糖传感器的研制,特别是基于铂(Pt)等贵金属材料的应用^[9-11]。但使用单一金属纳米材料仍然无法制备出灵敏度高和选择性好无酶葡萄糖传感器。为了无酶葡萄糖传感器的灵敏度和选择性,双金属纳米材料如铂-金(Pt-Au)^[12]、铂-铅(Pt-Pb)^[13]、铂-钌(Pt-Ru)^[14]、铂-铋(Pt-Bi)^[15]和铂-钛(Pt-Ti)^[16]等作为无酶葡萄糖电化学传感器的电极材料已经被广泛使用。研究发现,双金属纳米材料制备的无酶型传感器对葡萄糖的检测灵敏度和选择性也有了很大的提高。为了进一步提高无酶型传感器对葡萄糖的催化性能,碳纳米管、碳纤维、介孔碳等多种材料常被作为基底负载于电极表面^[17-21]。裂解的碳纳米管(UCNTs)作为碳材料中的一员,具有比表面积大、优异的电学性能等优点,是一种很好的基底材料。但据我们所知,目前为止仍然没有铂-钯(Pt-Pd)双金属材料用于研制无酶生物传感器及其葡萄糖检测的报道。作者通过电化学沉积的方法将 Pt-Pd 双金属纳米粒子沉积在裂解碳纳米管(UCNTs)修饰的电极表面上,并用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)等手段对制备的 UCNTs、Pd/UCNTs、Pt/UCNTs 和 Pt-Pd/UCNTs 不同修饰电极进行表征,用循环伏安(CV)法测量了这些电极对葡萄糖电催化性能的研究与检测。

1 材料与方法

1.1 试剂与材料

多壁碳纳米管(CNTs): 购于深圳纳米港有限

公司,裂解碳纳米管(UCNTs)按照文献^[22]制得; D-(+)-葡萄糖: 购于 Sigma 公司; 氯化钯(PdCl₂)和氯铂酸(H₂PtCl₆): 购于天津大茂化学试剂公司; 其它试剂均为分析纯,且使用前未经任何处理; 实验用水溶液均用超纯水配制。

1.2 仪器

扫描电子显微镜: 德国 Leo 1530 VP; X 射线光电子能谱: 英国 Axis Ultra DLD; CHI660 电化学分析工作站: 上海辰华仪器公司。

1.3 实验方法

1.3.1 Pt-Pd/UCNTs 修饰电极的制备 首先用微量注射器吸取 6 μL 的 UCNTs(0.5 mg/L)溶液滴加在 GCE 表面,并在室温下置于空气中干燥,待溶剂挥发完全后,即制得 UCNTs 修饰 GC 电极(UCNTs/GCE)。然后,在 -1.0 ~ +1.0 V 的区间内用循环伏安法电化学氧化还原 UCNTs/GCE 置于 PBS 缓冲溶液。最后,将还原好的 UCNTs/GCE 放在含 0.8 mmol/L H₂PtCl₆ 和 0.8 mmol/L PdCl₂ 的 0.5 mol/L 硫酸溶液中,用电位阶跃的方法(电位从 -0.6 ~ +0.5 V,阶跃时间 1 s)进行电化学沉积,所得修饰电极用超纯水清洗,干燥待用。

1.3.2 Pt-Pd/UCNTs 无酶生物传感器的葡萄糖电化学检测 电化学实验采用三电极体系。Pt-Pd/UCNTs 无酶生物传感器为工作电极,铂丝为对电极,银/氯化银电极(内充液为氯化钾饱和液)为参比电极,工作溶液为不同浓度的葡萄糖 + 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液。葡萄糖电化学检测用循环伏安法、线性伏安法和电位阶跃的方法。在电化学测量前,缓冲溶液先通高纯氮气至少 30 min,以使电化学测试都保持在氮气氛围中进行。所有实验均在室温条件下进行(25 °C)。

2 结果与分析

2.1 UCNTs 和 Pt-Pd/UCNTs 修饰电极的 SEM 表征

图 1a 是 UCNTs 的 SEM 图。从图 1a 可以看出,CNTs 几乎全部被解开成带状的石墨烯纳米带,宽约为 70 ~ 90 nm,长从几微米到十几微米。图 1b 是 Pt-Pd 双金属纳米粒子电沉积在 UCNTs 上的 SEM 图。从图 1b 可以看出,Pt-Pd 双金属纳米粒子成功地沉积在 UCNTs 修饰电极的表面上,且颗粒相对均匀,其平均尺寸约为 175 nm。

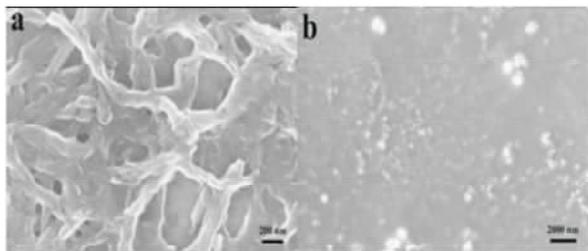


图1 (a) UCNTs 和 (b) Pt-Pd/UCNTs 修饰在电极表面的扫描电子显微镜图

Fig.1 SEM images of (a) UCNTs and (b) Pt-Pd/UCNTs

为了进一步说明是 Pt-Pd 双金属纳米粒子已成功沉积到玻碳电极表面上,我们用 XPS 对 Pt-Pd/UCNTs 复合纳米材料进行了表征,见图 2。从图 2 可知,71 eV 和 74.35 eV 分别是 Pt 4f_{7/2} 和 Pt 4f_{5/2} 的特征谱,而 340.7 eV 和 335.4 eV 分别是 Pd 3d_{3/2} 和 Pd 3d_{5/2} 的特征谱^[20],说明通过电位阶跃沉积的方法能够将 Pt-Pd 双金属共同沉积在 UCNTs 修饰电极的表面上。

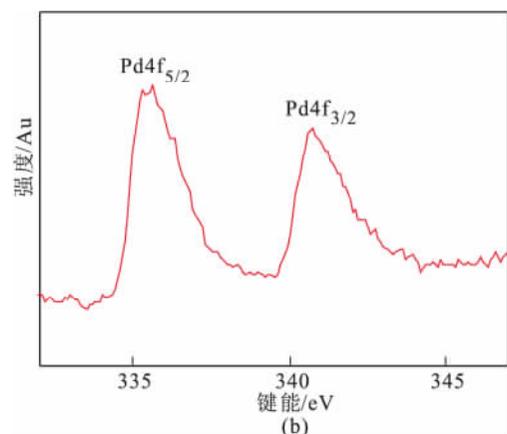
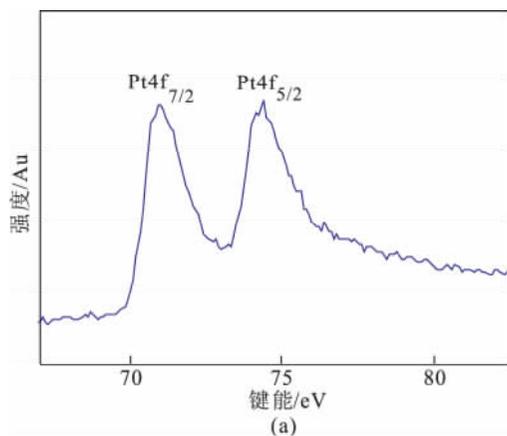
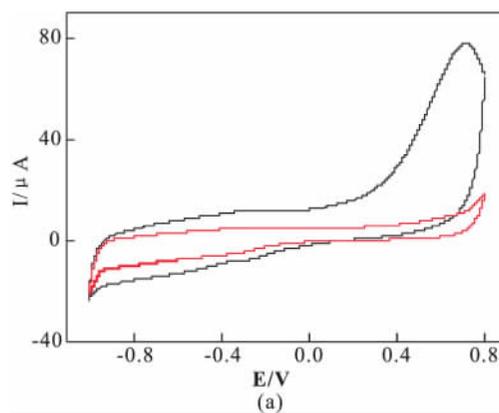


图2 Pt-Pd/UCNTs 复合纳米材料 (a) 铂 4f 轨道和 (b) 钯 3d 轨道的 X 射线光电子能谱图

Fig.2 XPS spectra of (a) Pt 4f and (b) Pd 3d in Pt-Pd/UCNTs composite nanomaterials

2.2 Pt-Pd/UCNTs 无酶生物传感器的电化学与葡萄糖检测

图 3 中的红线分别是 UCNTs、Pd/UCNTs、Pt/UCNTs 和 Pt-Pd/UCNTs 不同修饰电极在 0.1 mol/L NaOH 溶液中的催化电流响应。与 UCNTs 修饰的电极比(很弱的氧化还原峰),Pd/UCNTs 或 Pt/UCNTs 修饰电极有可逆的氧化还原峰(图 3b 或 c)。而当 Pt-Pd 沉积在 UCNTs 上时,它的催化电流大大增强(图 3d),说明它具有很好的电催化性能,是一个好的无酶生物传感器。葡萄糖是一种碳水化合物,在碱性条件下容易被催化氧化。图 3 中的黑线分别是 UCNTs、Pd/UCNTs、Pt/UCNTs 和 Pt-Pd/UCNTs 不同修饰电极在 0.1 mol/L NaOH 溶液中对葡萄糖的催化电流响应。从图 3 可见,加入 20 mmol/L 葡萄糖后,UCNTs、Pd/UCNTs、Pt/UCNTs 和 Pt-Pd/UCNTs 修饰电极分别表现出不同的催化性能。从图 3a 可以看出,UCNTs 电极对葡萄糖催化氧化的电流响应很小。不过,当 Pd 或者 Pt 纳米粒子沉积到 UCNTs 后(图 3b 和 3c),出现了多个氧化峰,特别是 Pt 纳米粒子修饰的电极有较大的催化电流。有趣的是,当 Pt-Pd 纳米粒子被共沉积到 UCNTs 修饰电极的表面上时,其氧化峰电流显著增大,表明与单金属修饰的 UCNTs 电极相比 Pt-Pd/UCNTs 修饰电极有更好的葡萄糖催化响应。正向扫描时,与其它修饰电极催化氧化葡萄糖相比,Pt-Pd/UCNTs 复合纳米材料修饰电极具有更负的电位,大约在 -0.76 V 出现第一个葡萄糖氧化峰。这大大降低了葡萄糖的催化氧化电位,从而可以避免一些物质的干扰,提高电极对葡萄糖检测的选择性。



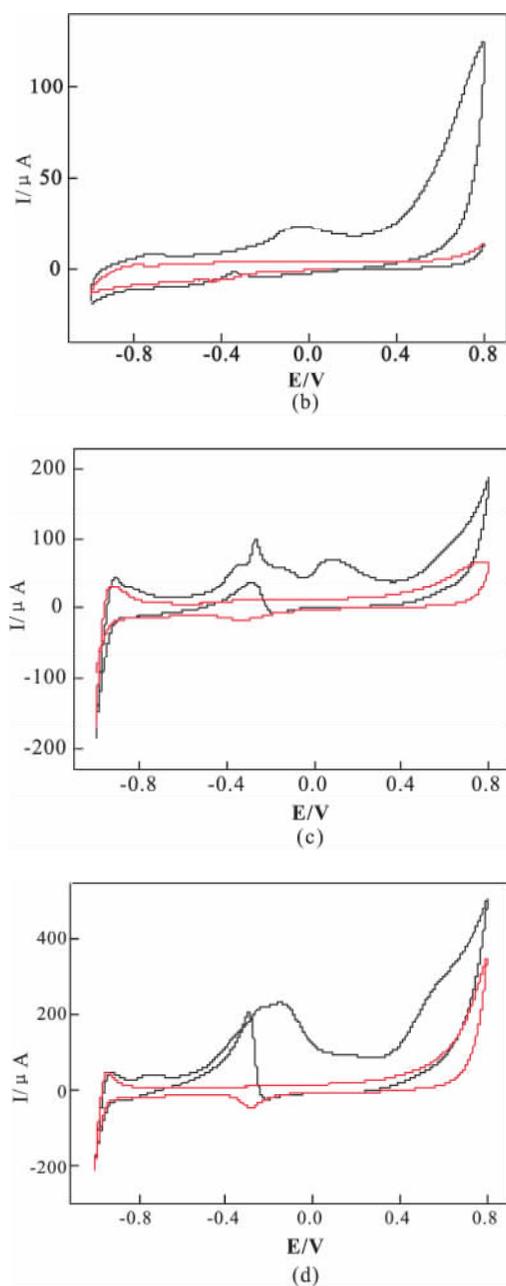


图3 (a) UCNTs、(b) Pd/UCNTs、(c) Pt/UCNTs 和 (d) Pt-Pd/UCNTs 电极在 0.1 mol/L NaOH 溶液中没有 20 mmol/L 葡萄糖(红线)和有(黑线)的循环伏安图(扫速:10 mV/s)

Fig.3 Cyclic voltammograms of (a) UCNTs, (b) Pd/UCNTs, (c) Pt/UCNTs, and (d) Pt-Pd/UCNTs modified electrodes in 0.1 mol/L NaOH solution without (red line) and with 20 mmol/L glucose (black line)

为了进一步研究 Pt-Pd 纳米粒子和 UCNTs 在催化葡萄糖中的作用和机理,我们研究了 UCNTs、Pt-Pd 和 Pt-Pd/UCNTs 不同修饰电极对葡萄糖溶液的电催化性能,见图 4。从图 4 可以看出,UC-

NTs 修饰电极对葡萄糖的催化电流很小,而在 Pt-Pd/UCNTs 和 Pt-Pd 修饰电极的催化电流较大。后两种修饰电极在正向扫描过程中出现了多个氧化峰,这主要是因为他们在葡萄糖的催化氧化过程中产生了中间体;而在负向扫描过程中,没有还原峰出现,取而代之的是在 -0.3 V 附近出现另一个氧化峰,这应该是 Pt-Pd 氧化物又被还原,从而得到新的 Pt-Pd 纳米粒子,即新的催化氧化位点催化葡萄糖引起的^[4]。其次,Pt-Pd/UCNTs 复合纳米材料修饰电极在碱性条件下催化氧化葡萄糖的电流明显大于 Pt-Pd 修饰电极,说明当 UCNTs 作为载体时,电极对葡萄糖有更好的催化效果。这可能是 UCNTs 具有好的导电性能和大的比表面积,有利于更多 Pt-Pd 纳米粒子沉积到 UCNTs 电极的表面上。

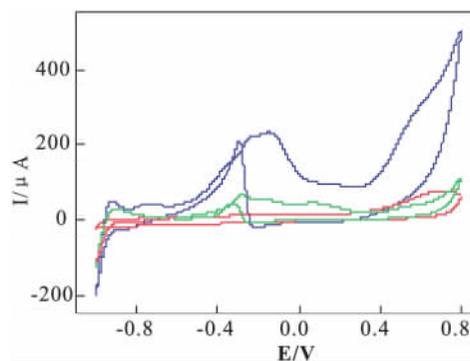


图4 (a) UCNTs (红线)、(b) Pt-Pd (绿线)和 (c) Pt-Pd/UCNTs 修饰电极在除空气的 20 mmol/L 葡萄糖 + 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液中的循环伏安曲线(扫速:10 mV/s)

Fig.4 Cyclic voltammograms of UCNTs (red line), Pt-Pd nanocomposite (green line), and Pt-Pd/UCNTs nano-composite (black line) modified electrodes in deaerated 20 mmol/L glucose + 0.1 mol/L NaOH solution

2.3 Cl⁻对 Pt-Pd/UCNTs 修饰电极的干扰测量

在无酶葡萄糖生物传感器实际检测葡萄糖的过程中,常常会受到一些物质的干扰而降低传感器的活性,如毒性离子(Cl⁻),小分子有机物等^[23-24]。图 5 显示的是在 0.1 mol/L NaOH 中有或没有 0.15 mol/L NaCl 溶液和不同葡萄糖的循环伏安曲线的正扫部分,从图 5 可知,在正扫中 -0.3 V 和 +0.08 V 出现了两个峰,这主要是葡萄糖被多步氧化的结果。然而比较图 5 中的 a 和 b,有 Cl⁻ 存在的条件下,电极对葡萄糖的催化氧化性能有某种程度

的降低,但降低很少,几乎可以忽略。而当扫描到 +0.08 V 时, a 图的峰电流要低于 b 图,这可能是由于吸附在电极表面上的 Cl^- 不利于葡萄糖氧化为中间产物,然而这时更多的葡萄糖会在电极的表面快速被氧化。因此, Cl^- 对葡萄糖的电催化氧化的活性影响不大,仍然保持了对葡萄糖好的催化氧化

性能。

2.4 Pt-Pd/UCNTs 修饰电极的稳定性

Pt-Pd/UCNTs 修饰电极在贮存两个月之后,再用这个传感器对葡萄糖进行检测,发现它的催化氧化峰电流的电位和大小几乎没变,说明该生物传感器具有很好的稳定性,可以长期使用。

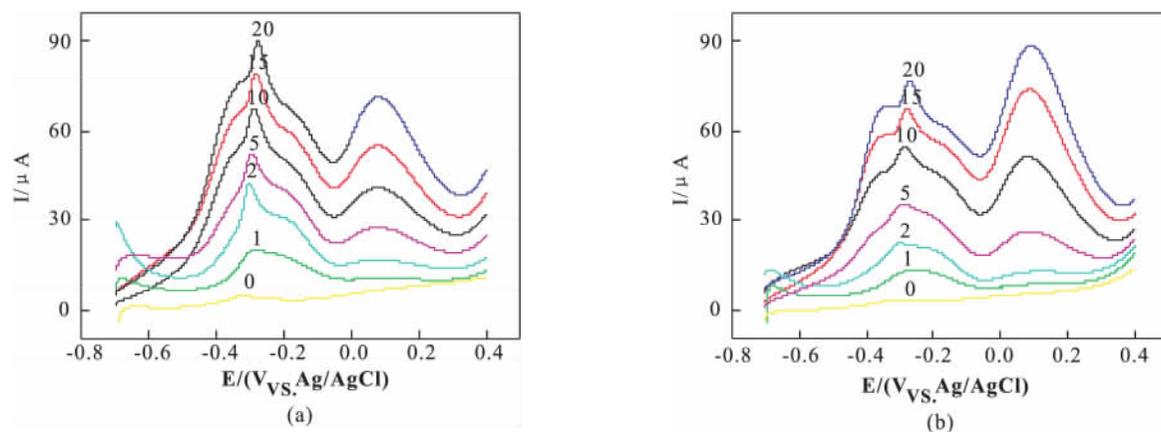


图5 Pt-Pd/UCNTs 电极在(a)没有 NaCl 和(b)有 0.15 mol/L NaCl 的 0.1 mol/L NaOH 溶液和不同葡萄糖浓度(0, 1, 2, 5, 10, 15, 20 mmol/L)的循环伏安曲线的正扫部分(扫速:10 mV/s)

Fig. 5 Positive-going portions of cyclic voltammograms of Pt-Pd/UCNTs electrode at a potential scan rate of 10 mV/s in 0.1 mol/L NaOH solution containing different glucose concentrations (0, 1, 2, 5, 10, 15, 20 mmol/L) and (a) without and (b) with 0.15 mol/L NaCl

3 结语

作者成功地将 Pt-Pd 双金属纳米粒子沉积在 UCNTs 修饰的玻碳电极上,并制备了 Pt-Pd/UCNTs 无酶葡萄糖传感器。研究了 Pt-Pd/UCNTs 无酶葡萄糖传感器对葡萄糖的电催化性能。结果

表明,与 UCNTs、Pd/UCNTs 和 Pt/UCNTs 修饰的电极相比,Pt-Pd/UCNTs 无酶葡萄糖传感器具有更好的电化学催化性能,这可能是由于 Pt-Pd 双金属的协同作用和好的 UCNTs 载体共同作用的结果。同时在 Cl^- 等干扰物质的存在下,Pt-Pd/UCNTs 仍然表现出了很好的催化性能,有望用于生物体葡萄糖的检测。

参考文献(References):

- [1] Clark L C, Lyons J. Electrode system for continuous monitoring in cardiovascular surgery [J]. *Annual NY Academy Science*, 1962, 102: 29-45.
- [2] 王明华,叶尊忠,王剑平. β -内酰胺抗生素残留检测的生物传感器研究进展[J]. *食品与生物技术学报*, 2010, 29(6): 801-808.
WANG Minghua, YE Zunzhong, WANG Jianping. Niosensor for β -lactam antibiotics residue detection-a review [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2010, 29(6): 801-808. (in Chinese)
- [3] 李泽,靳焯. AMP 激活的蛋白激酶及其对肉类生产的意义[J]. *食品与生物技术学报*, 2010, 29(1): 9-13.
LI Ze, JIN Ye. Role of AMP-activated protein kinase (AMPK) on meat production [J]. *Journal of Food Science and Biotechnology*, 2010, 29(1): 9-16. (in Chinese)
- [4] Wilson R, Turner A P F. Glucose oxidase: an ideal enzyme [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 1992, 7: 165-185.
- [5] Fu Y C, Chen C, Xie Q J, et al. Immobilization of enzymes through one-pot chemical preoxidation and electro-polymeriza-

- tion of dithiols in enzyme-containing aqueous suspensions to develop biosensors with improved performance [J]. **Analytical Chemistry**, 2008, 80: 5829–5838.
- [6] Wang J P, Thomas D F, Chen A. Nonenzymatic electrochemical glucose sensor based on nanoporous PtPb networks [J]. **Analytical Chemistry**, 2008, 80: 997–1004.
- [7] Zhu H, Lu X Q, Li M X, et al. Nonenzymatic glucose voltammetric sensor based on gold nanoparticles/carbon nanotubes/ionic liquid nanocomposite [J]. **Talanta**, 2009, 79: 1446–1453.
- [8] Safavi A, Maleki N, Farjami E. Fabrication of a glucose sensor based on a novel nanocomposite electrode [J]. **Biosensors and Bioelectronics**, 2009, 24: 1655–1660.
- [9] Park S, Chung T D, Kim H C. Nonenzymatic glucose detection using mesoporous platinum [J]. **Analytical Chemistry**, 2003, 75: 3046–3049.
- [10] Yuan J, Wang K, Xia X. Highly ordered platinum-nanotubule arrays for amperometric glucose sensing [J]. **Advanced Functional Materials**, 2005, 15: 803–809.
- [11] Song Y Y, Zhang D, Gao W, et al. Nonenzymatic glucose detection by using a three-dimensionally ordered, macroporous platinum template [J]. **Chemistry-A Europe Journal**, 2005, 11:2177–2182.
- [12] Habrioux A, Sibert E, Servat K, et al. Activity of platinum-gold alloys for glucose electrooxidation in biofuel cells [J]. **Journal of Physical Chemistry B**, 2007, 111:10329–10333.
- [13] Bai Y, Sun Y, Sun C. Pt-Pb nanowire array electrode for enzyme-free glucose detection [J]. **Biosensors and Bioelectronics**, 2008, 24:579–585.
- [14] Xiao F, Zhao F Q, Mei D P, et al. Nonenzymatic glucose sensor based on ultrasonic-electrodeposition of bimetallic PtM (M= Ru, Pd and Au) nanoparticles on carbon nanotubes-ionic liquid composite film [J]. **Biosensors and Bioelectronics**, 2009, 24:3481–3486.
- [15] Xonoglou N, Moutzias I, Kokkinidis G. Catalytic influence of underpotential-deposited submonolayers of heavy metals on d-glucose oxidation on various noble metal electrodes in alkaline media [J]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 1987, 237: 93–104.
- [16] Wittstock G, Strubing A, Szargan R, et al. Glucose oxidation at bismuth modified platinum electrodes [J]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 1998, 444:61–73.
- [17] Steigerwalt E S, Deluga G A, Lukehart C M. Pt-Ru/carbon fiber nanocomposites; synthesis, characterization, and performance as anode catalysts of direct methanol fuel cells. A search for exceptional performance [J]. **Journal of Physical Chemistry B**, 2002, 106:760–766.
- [18] Hyeon T, Han S, Sung Y E, et al. High-performance direct methanol fuel cell electrodes using solid-phase-synthesized carbon nanocoils [J]. **Angewandte Chemie International Edition**, 2003, 42:352–4356.
- [19] Park K, Choi J H, Ahn K S, et al. PtRu alloy and PtRu-WO₃ nanocomposite electrodes for methanol electrooxidation fabricated by a sputtering deposition method [J]. **Journal of Physical Chemistry B**, 2004, 108:5989–5994.
- [20] Yang R Z, Qiu X P, Zhang H R, et al. Monodispersed hard carbon spherules as a catalyst support for the electrooxidation of methanol [J]. **Carbon**, 2005, 43:11–16.
- [21] Bekyarova E, Hashimoto A, Yuadsaka M, et al. Palladium nanoclusters deposited on single-walled carbon nanohorns [J]. **Journal of Physical Chemistry B**, 2005, 109:3711–3714.
- [22] Kosynkin D V, Higginbotham A L, Sinitskii A, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons [J]. **Nature**, 2009, 458:872–876.
- [23] Rong L Q, Yang C, Qian Q Y, et al. Study of the nonenzymatic glucose sensor based on highly dispersed Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes [J]. **Talanta**, 2007, 72:819–824.
- [24] Li Y, Song Y Y, Yang C, et al. Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nonenzymatic electrochemical detection of glucose [J]. **Electrochemical Communication**, 2007, 9:81–988.