



引用这个: J.Mater. 化学. b, 2019年, 7,2338

基于CoNi₂Se₄/rGO纳米复合材料的低工作电位非酶葡萄糖传感器

Bahareh Golrokh Amin、Jahangir Masud和Manashi Nath*

在水热法制备的Ni泡沫基板上,通过电沉积法在还原石墨烯氧化物(RGO)的复合电极上成功地合成了均匀多孔的CoNi₂Se₄。采用CoNi₂Se₄-rGO@NF复合电极作为直接氧化葡萄糖的电催化剂,作为一种高性能的非酶葡萄糖传感器。在0.1m NaOH中,用As制备的电极直接电化学测试表明,CoNi₂Se₄-rGO纳米复合材料在碱性介质中对葡萄糖氧化具有良好的电催化活性,其灵敏度为18.89mm⁻¹cm⁻²,线性范围从1mm到1mm²。

4.0 在较低的应用电位为+0.35V时,毫米对Ag₂(1-x)AgCl。本研究还强调了降低阴离子电负性对降低葡萄糖氧化电位,提高电催化效率的作用。在生理血样中常见的几种干扰物存在下,催化剂复合材料对葡萄糖氧化具有较高的选择性。低糖检测限为0.65mm,长期稳定,响应时间约短。

4秒突出了CoNi₂Se₄-rGO@NF电极的高精度和高可靠性的非酶葡萄糖传感性能。

2019年1月17日收到,2019年2月22日接受

编号:
10.1039/c9tb00104b
rsc.li/材料-b

1. 简介

糖尿病是一种复杂且日益普遍的疾病,它使全世界数以百万计的人患上了糖尿病,并已成为第三大死因。持续监测血糖水平是控制糖尿病和预防危及生命的最有效的方法。在各种检测葡萄糖水平的方法中,基于直接葡萄糖电氧化的电化学检测技术以其灵敏度高、检测限低、响应时间短、成本低等优点在过去几年中得到了广泛的重视。2.3在两大类电化学传感器中,传统的酶法葡萄糖传感器suffer从酶的复杂的固定化过程、对环境的敏感性、传感器器件的长期功能稳定性差、以及为克服酶基器件固有的局限性而进行了高成本的研究。

非酶电化学葡萄糖传感在很大程度上依赖于电极表面的直接葡萄糖氧化。7, 8葡萄糖氧化电催化剂的选择对这类非酶葡萄糖传感器的研制起着至关重要的作用。最近,几种氧化还原活性化合物被用作葡萄糖电氧化的电催化剂9-14,过渡金属基化合物由于其高的电催化活性、电导率、丰度和低成本而被广泛地用作葡萄糖传感器的候选材料。

特别是过渡金属硫族化合物(Tmc),在各种能源应用中得到了广泛的研究,如用于水分离的双功能电催化剂、17-20染料敏化太阳能电池、21-23锂离子电池、24、25和超级电容器。tmc的可调谐氧化还原活性反应中心改善了它们的电化学行为,而其窄的带隙和较高的共价率则使它们具有更好的电导性。这些性质使过渡金属硫族化合物的电催化性能明显优于各自的氧化物催化剂,因为它们具有优越的电荷输运性能和氧化还原可调谐性,是电化学反应所必不可少的。在几种类型的tmc中,Ni基纳米材料由于其对Ni²⁺/Ni³⁺氧化还原偶的可调谐性、低毒性和低成本而在碱性电解液中具有较好的电催化活性,因此得到了广泛的研究。

密苏里科技大学化学系, 罗拉,
[Mo 65409, 美国。电子邮件: nathm@mst.edu](mailto:nathm@mst.edu)

可获得的电子补充信息(ESI): 表征技术, 如EDS、SEM和元素映射、TEM和XPS。葡萄糖存在下RGO在泡沫镍上的CV值。见DOI: 10.1039/c9tb00104b

还对三元混合金属硒化合物进行了研究,主要研究了过渡金属掺杂对催化活性的影响。在具有一般公式 AB_2Se_4 的三元硒化合物中,最近研究了尖晶石型化合物在水分配中的电催化活性。17, 36在这些尖晶石中, Ni原子经常稳定在 $3+$ 氧化状态,比 Ni^{2+} 具有更强的催化活性。17, 37类似地,在 $CoNi_2Se_4$ 中,当Co和Ni都表现出八面体配位时, Ni阳离子占据空位有序位置,而Co阳离子存在于充满的层中,为可能的电荷迁移和接触电解质提供了几个催化活性中心和许多途径。

除了催化剂的组成外,提高电催化活性的另一个方面是提高催化复合材料的导电性。在这方面,已经使用了各种碳基添加剂。石墨烯是一种二维、单原子厚的碳原子片,排列在一个大比表面积的六角形网络中,具有优良的热导和导电性,被用作提高电子转移速率和电催化活性的基体。

本研究受 $CoNi_2Se_4$ 和石墨烯基复合材料作为电催化剂的启发,将 $CoNi_2Se_4$ -rGO复合材料(rGO=还原石墨烯氧化物)作为葡萄糖氧化的电催化剂。采用一步电沉积法在水热法制备的还原石墨烯氧化物的复合电极上成功地合成了 $CoNi_2Se_4$ -rGO@NF,并首次对非酶葡萄糖氧化进行了考察。该催化复合材料具有极高的葡萄糖氧化效率,其极低的工作电位仅为 $0.35V$,灵敏度为 $18890\text{ ma}\cdot\text{cm}^{-2}$,葡萄糖检测线性范围为 $1\text{mm}\sim 4.0\text{mm}$,检出限为 $0.65\text{mm}(S/N=3)$,稳定性好,在干扰物种存在下具有较高的选择性。电-

2.2 氧化石墨烯(GO)和RGO样品的合成

以天然石墨为原料,采用改进的悍马法制备了氧化石墨烯(GO)。然后,在该分散液中加入 3mL 的单氢化肼,再用超声波处理 30 分钟。用稀释的 HCl 清洗镍泡沫,然后在乙醇和去离子水的混合物中进行超声处理。将GO混合液和预清洁的泡沫镍分别放入 23 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,密封后在 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 保存 8 小时,自然冷却至室温。取表面含有RGO的泡沫镍,用直喷式水和乙醇多次冲洗,然后在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥一夜。

2.3 $CoNi_2Se_4$ @NF和 $CoNi_2Se_4$ -rGO@NF的合成

正如我们在前面的工作中所描述的,17 $CoNi_2Se_4$ 本身可以是电沉积法确定尺寸。本文采用了类似的合成策略,用含 $10\text{ mm Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 25 mm 的电解液进行电沉积。

$Co(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 40 mm SeO_2 溶解于DI水中。在电解液中加入稀盐酸,使电解液的pH值调节到 2.5 。混合液搅拌 15 min ,使前驱体完全分散溶解,氮气经溶液净化 35 min 。用电解法电沉积 $CoNi_2Se_4$

房间内电位为 -0.8 V (对 $Ag(AgCl)$) 600 秒的沐浴温度。对RGO包覆的Ni泡沫和裸Ni泡沫进行了电沉积,比较了其电催化活性,并考察了RGO对其电催化性能的影响。图1给出了 $CoNi_2Se_4$ -rGO@NF催化复合材料生长过程的详细原理图。每次电沉积后,用去离子水清洗薄膜,去除表面杂质和未反应离子。电化学测试中,所制备的电极表面覆盖了Teflon带,其几何面积为 0.283 cm^2 。

CONI Se-rGO@NF电极的化学传感行为

我们用安培技术对葡萄糖的检测进行了研究,并在下面的章节中作了介绍。

2. 实验性

1. 材料

所有试剂均属分析级,用于购买,无需进一步纯化。四水乙酸镍 $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 是从J.T.Baker化学公司购买的。

美国醋酸钴公司 $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 是从阿尔法·伊索那里获得的。SeO₂[Acros化学]、LiCl(LiCl)[Aldrich]、葡萄糖[Sigma-Aldrich]、抗坏血酸[Fisher-Science]、乳糖[Fisher-Science]、果糖[Aldrich]、多巴胺[Sigma-Aldrich]、氯化钠和氯化钾[Fisher-Science]都是通过实验获得和使用的。在电沉积过程中,采用泡沫镍作为基材。除离子水($18.2\text{ mO}\cdot\text{cm}^{-1}$)在整个工作过程中被使用。

2.4 材料表征

用飞利浦X射线双衍射仪,在 $\text{CuK}\alpha(1.5418)$ 辐射下对产物的晶相进行了表征。收集了 $101\sim 901$ 的PXRD图谱。利用FEI Helios NanoLab 600 FIB/FESEM在 10 kV 加速电压和 5.0 mm 工作距离下,获得电极表面的SEM图像,研究了产物的形貌。同时,利用扫描电镜获得了能谱仪(EDS),并对其进行了线扫描分析。高分辨透射电镜(TEM)图像

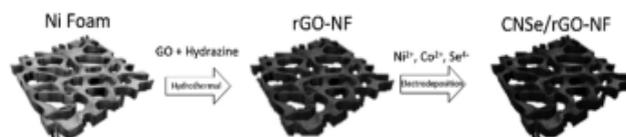


图1 $CoNi_2Se_4$ -rGO@NF的制备原理图。

并利用FEI TECNAI F20在200 kV加速电压下获得了选定的区域电子双衍射(SAED)谱。用Kratos轴165 X射线光电子能谱仪对催化剂进行了X射线光电子能谱(XPS)测试。用Ar溅射30秒后,将光谱从表面去除约1 nm。

2.5 电化学测量

用非法拉第区的双层电容测量了修饰电极的电化学活性表面积(ECSA),并在ESI†中给出了详细信息。(一至一)。在非法拉第地区,测量的电流仅与电双层的充放电相对应。在非法拉第地区测量了一系列电流电压图,扫描速率为2.5~40 mVs⁻¹。将固定电位下的电流作为扫描速率的函数绘制出来,并从线性图中估算出双层电容CDL。ECSA用以下方程(eqn(1))计算: 17

$$ECSA=CDL/Cs(1)$$

其中C是样品的比电容或

在相同的电解液条件下,在相同的电解液条件下($C_s=0.04\text{mFcm}^{-2}$, 0.1MNaOH),每单位面积材料的原子光滑平面表面的电容。ECSA估计为 80cm^2 。

用IviumStat恒电位仪在三电极电化学装置中进行循环伏安(CV)和计时安培测量,扫描电流和电压分布,其中CoNi₂Se₄-rGO@NF为工作电极,铂网和Ag型AgCl电极分别作为计数电极和参比电极。以0.1M的NaOH水溶液为电解质。

根据下列方程(eqn(2))计算了分析物的检出限: 46-48。

$$Lod=3SD/N(2)$$

其中SD是从电解质中连续添加葡萄糖后的电流响应计算出的分析物浓度的标准差;N是校准曲线的斜率,表明电极的灵敏度,信噪比为3。

3. 结果和讨论

1. CoNi₂Se₄-rGO@NF样品的表征

由于泡沫镍是一种具有三维多孔网络的导电基底,可以方便电沉积纳米结构与电解质之间的电子传输,因此它是制备生物传感器的理想平台。观察了合成的rGO@nf和电沉积CoNi₂Se₄-rgo@nf的形貌。

扫描电镜(SEM)。图2A及其嵌体分别显示了在泡沫镍上生长的纯无粘结剂RGO的低倍和高倍扫描电镜图像。图2B及其内嵌物和无花果。2C显示在RGO@Ni衬底上生长的CoNi₂Se₄薄膜具有低到高的放大率。如图所示,rGO和CoNi₂Se₄-rGO纳米片状结构均匀分布在泡沫镍上。这种片状纳米结构的几何结构导致电极表面粗糙,这可能会导致电极性能的提高,因为它具有高的比表面积、更好的表面体积比以及在CoNi₂Se₄-rGO@NF上更多的电催化活性中心的暴露。此外,通过EDS光谱研究了CoNi₂Se₄纳米片的表面组成。S₂,ESI†,证实了Co: Ni: Se的薄膜成分为CoNi₂Se₄,其元素比约为1: 2: 4。

此外,Co, Ni, Se的元素作图(图)。S₃,ESI†进一步证实了Co、Ni和Se在上述相对比Ni泡沫上的均匀共存。用透射电子显微镜(TEM)进一步证实了电沉积薄膜的纳米结构,如我们在CoNi₂Se₄上报道的,它是一种有效的OER电催化剂(图1)。S_{4a},ESI†。17SAED模式显示了纳米复合材料的结晶性质(图)。S_{4B},ESI†。粉末X射线衍射(XRD)法也证实了材料的晶相,如图所示。2d.合成的CoNi₂Se₄-rGO@NF薄膜的双衍射反应峰与CoNi₂Se₄的标准衍射图(PDF文件卡编号04-006-5239)相匹配,证实了电沉积膜的纯结晶性质。用拉曼光谱对复合材料中的RGO进行了表征。如图所示。2e合成的RGO分别在1331 cm⁻¹和1573 cm⁻¹处出现两个明显的峰,分别对应于石墨烯网络(D带)和C-C键伸缩频率(G带)的结构缺陷和无序。通常,D-和G-带的强度比(ID/IG)被用来估计无序程度和sp²畴的平均大小。ID: IG值为0.94。此外,还利用XPS获得了有关As沉积CoNi₂Se₄纳米片中相应元素的化学成分和氧化状态的详细信息。在XPS研究中,采用了在金玻璃基片上电沉积的方法,避免了泡沫镍基片产生的巨大镍信号。XPS的研究也在我们以前的研究中有报道。以C1S信号(284.5 eV)作为参考结合能,对XPS峰进行了标定。图S5,ESI†(取自我们先前的文献17)显示了Ni, Co和Se的所有XPS峰。用X射线光电子能谱(XPS)研究了Co和Ni的氧化态。用高斯拟合法证实了Ni_{2p}和Co_{2p}以混合2+和3+价态存在,这对它们对葡萄糖氧化的电催化活性起着关键作用。如图所示。s_{5a},esi,†位于777.6 eV和794.2 eV的峰可归因于co³⁺,780.2 eV和795.5 eV的峰被分配为co²⁺,其抖动卫星峰位于785.2 eV。

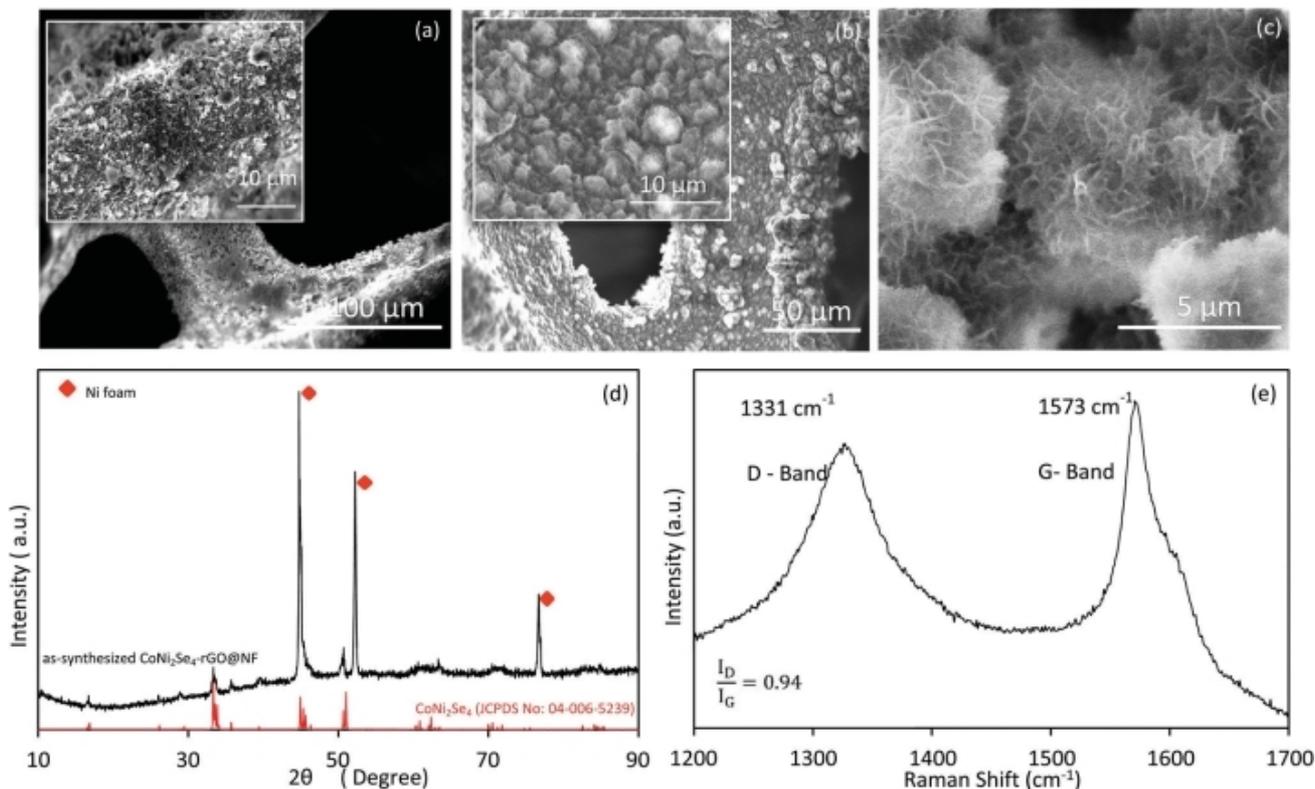


图2低放大率下(A)在泡沫镍上还原石墨烯氧化物的SEM图像(Inset显示RGO@NF的高倍率SEM图像),低放大率下CoNi₂Se₄-rGO在泡沫镍上的作用(该嵌体显示了一个更高的放大扫描电镜图像)和(C)CoNi₂Se₄-rGO@NF呈纳米片状几何结构,电极表面粗糙。(D)CoNi₂Se₄-rGO@NF的XRD图谱。(e)氧化石墨烯的拉曼光谱。

800.5 eV, 51的峰中心分别在854.3 eV和871.8 eV对应于Ni²⁺, 而856.1和873.3 eV的峰与Ni³⁺一致。(S5b, ESI†).52, 53最后, 峰值在

54.0 eV和54.9eV如图所示。S5(C)(ESI†)分别对应Se 3D_{5/2}和Se 3d_{3/2}, 与过渡金属硒中反复报道的结合能相匹配。空位有序尖晶石结构, 在半填充空位有序层中, Co主要以二价离子的形式存在, 而Ni主要以Ni³⁺的形式存在。混合价态的存在还表明, Co³⁺和Ni²⁺分别存在于空位有序层和完全占据层中。

3.2 CoNi₂Se₄@NF电极对葡萄糖检测的电催化活性

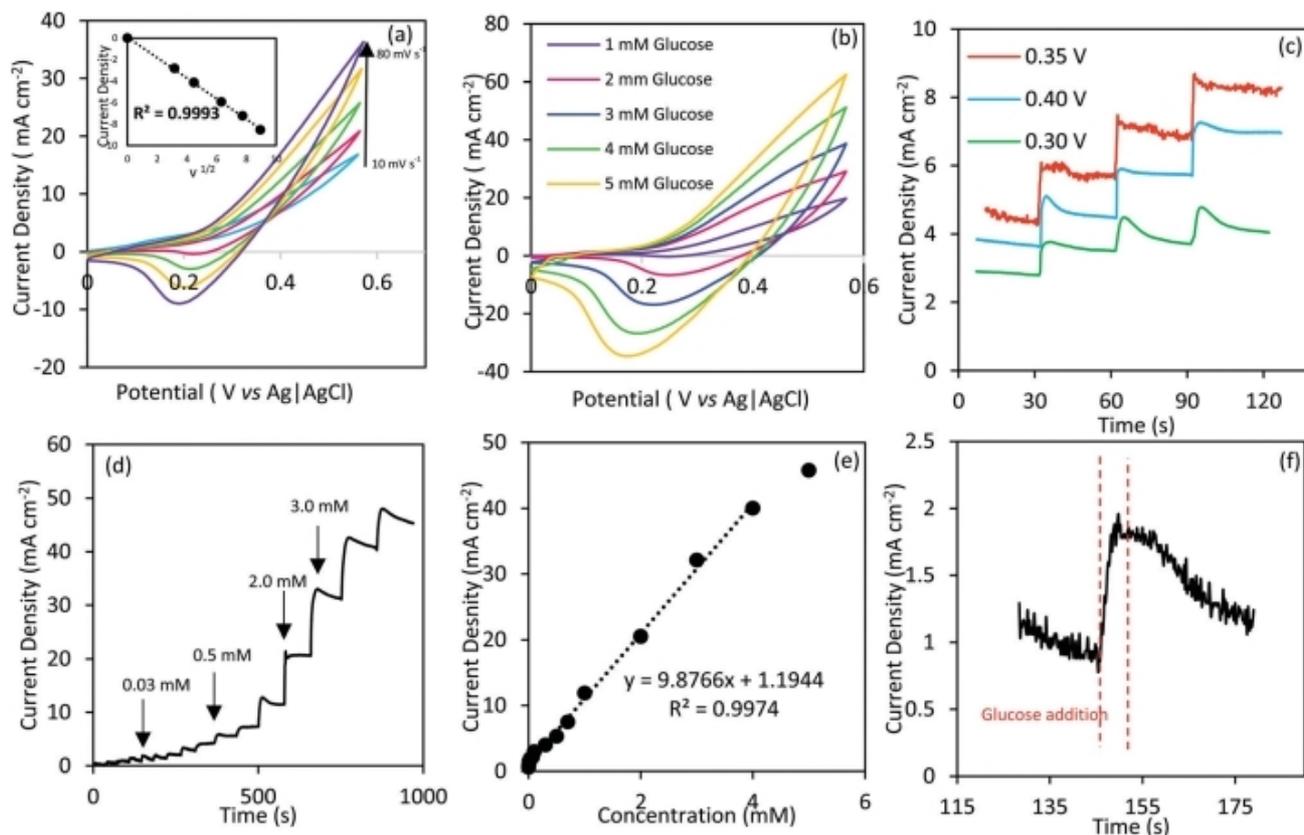
用循环伏安法(CV)表征了双r催化剂涂层复合电极在碱性介质中对葡萄糖氧化的电催化活性。图3A显示裸CoNi₂Se₄对泡沫镍的电流响应

0.1 m NaOH以双r扫描速率扫描所施加的电位。结果表明, 随着扫描速度的增加, 阳极电流和阴极峰电流明显增大, 说明电极表面存在双r反应机制。图中的插图。3A显示峰值电流与扫描速率的平方根之间的线性关系,

进一步验证了电极上发生的双r目标控制过程。在0.1M NaOH电解液中加入1.0、2.0、3.0、4.0和5.0mm葡萄糖后, CoNi₂Se₄@NF电极的阳极电流密度明显增加, 如图所示。3B, 表明葡萄糖氧化使氧化电流增加。为了明确葡萄糖氧化的最佳电位, 通过连续添加0.1mM葡萄糖, 考察了在0.3-0.4V范围内的双r施加电位对Ag_xAgCl的影响, 如图所示。3c.显然, 当外加电位从0.3V增加到0.35V时, 葡萄糖加成的电流响应急剧增加, 然后随着外加电位的增加而减小, 从0.35V增加到0.35V。

0.40 因此, 在本研究剩余时间内, 葡萄糖氧化的最佳工作电位为0.35V。如图所示。3d, 连续添加不同浓度的葡萄糖后, CoNi₂Se₄@NF电极的电流响应显著且快, 稳态电流的95%在6秒内达到(图3F)。电流密度增加的步长取决于葡萄糖的浓度, 并且通常随着浓度的增加而增加(图3)。电流密度随葡萄糖浓度的增加而变化。

如图所示。3E作为CoNi₂Se₄@NF电极的校准曲线。在0.001~4.0mm浓度范围内线性拟合(R²=0.9974), 葡萄糖检测灵敏度可达9.8766 mmmm-1cm²(图3e)。



图CoNi₂Se₄在泡沫镍电极上的3次循环伏安图：((A)在无葡萄糖的情况下，扫描速率不同：10、20、40、60、80和100 mV s⁻¹(内嵌是峰值电流与扫描速率的平方根之间的关系)，以及(b)在不同葡萄糖浓度下，扫描速率为10 mVs⁻¹。((C)连续添加0.1mm葡萄糖时，CoNi₂Se₄@NF在不同工作电位下的电流响应。

连续添加葡萄糖时CoNi₂Se₄@NF的安培反应(e)葡萄糖浓度电流响应的校准曲线。((F)显示响应时间以达到稳态电流的图。

在葡萄糖传感装置中，用电流响应和器件的工作电位来测量effi的灵敏度。由于这些硫系化合物的电性能有限，为了获得更好的电催化性能，在CoNi₂Se₄体系中引入了RGO。由于氧化石墨烯的电导率提高，电子转移更好，比表面积增加，因此，催化剂基体中RGO的存在将提高电极的灵敏度，使其响应时间更快，电流密度更高。

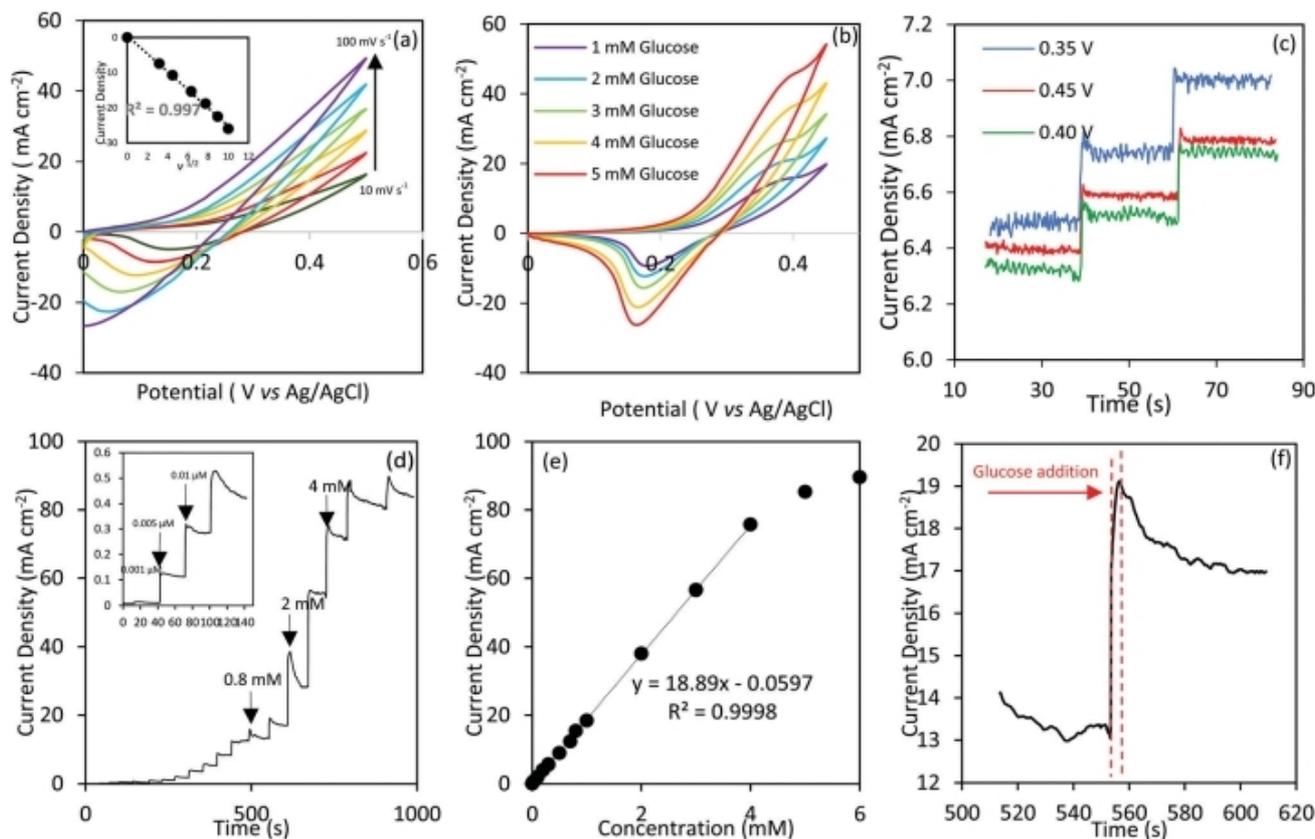
3.3 CoNi₂Se₄-rGO@NF电极对葡萄糖检测的电催化活性

采用类似于上述电沉积技术制备了CoNi₂Se₄-rGO@NF复合电极。CoNi₂Se₄-rGO@NF复合电极的电催化性能如图所示。4、在0.1M NaOH溶液中，在10 mVs⁻¹扫描速率下，用计时安培法和CV法研究了葡萄糖在0.1M NaOH溶液中的电化学反应行为。如图所示的CV图。4A表明CoNi₂Se₄-rGO@NF在0.1V~0.5V的电位范围内没有出现明显的阳极峰，但阳极电流随电位变化呈线性上升趋势。

扫描速率增加。如图中所示，峰值电流与扫描速率的平方根之间的线性关系。4A表示电极表面发生扩散控制的电化学反应。阴极峰随扫描速率的增加而呈现负运动，这很可能是由于氧化还原过程引起的强化极化所致。

CoNi₂Se₄-rGO@NF对葡萄糖氧化的电催化性能如图所示。4b.当葡萄糖注入电解液时，在+0.35V和Ag_(1-x)AgCl的CV曲线上可观察到一个明显的阳极峰，且随着葡萄糖浓度的增加，氧化峰的增强更加明显。

通过对CoNi₂Se₄@NF和CoNi₂Se₄-rGO@NF电极电催化活性的比较，发现rGO的加入导致了计时安培图中较高的氧化电流密度和较小的噪声，从而形成了一个更独特的葡萄糖氧化峰。这种增强可能与RGO-CoNi₂Se₄复合材料的比表面积增加以及基体的电导率提高有关，从而提高了电子转移速率。然而，如图所示，RGO本身对泡沫镍并没有表现出明显的葡萄糖氧化电催化活性。S6、ESI、†突出显示



图CoNi₂Se₄-rGO@NF电极的循环伏安图((A)在没有葡萄糖的情况下,扫描速率不同:10、20、40、60、80和100 mV s⁻¹,以及(b)在不同葡萄糖浓度下,扫描速率为10 mV s⁻¹。(c)CoNi₂Se₄-rGO@NF在不同工作电位下的电流响应,连续添加0.01mM葡萄糖。(D)连续添加葡萄糖时CoNi₂Se₄-rGO@NF的安培响应;(嵌入)低浓度葡萄糖时的电流响应。(e)葡萄糖浓度电流响应的校准曲线。(f)绘制到达稳态电流的响应时间图。

事实上,实际的催化活性中心位于CoNi₂Se₄组分(特别是Co和Ni中心)。

为了实现对葡萄糖检测的高电流响应,在葡萄糖存在的情况下选择一个优化的工作电位是至关重要的。过高的电位会导致不想要的析氧反应,导致较小的可接近的活性比表面积和大的背景电流。同时,在最佳应用电位范围内检测葡萄糖也是传感器实际应用的关键。在这方面,通过一种典型的I-t技术探索了在0.1M NaOH中连续添加0.01 mM葡萄糖时的安培响应,如图所示。4c.如图所示,最大电流响应在0.35 V与Ag_xAg_(Cl)之间,与阳极氧化峰很好地匹配,使葡萄糖氧化具有良好的传感性能。因此,选择这种电位作为工作电位作为其余的电化学实验。给出了0.35V和0.1M NaOH电解液中CoNi₂Se₄-rGO@NF电极在NaOH溶液1000 rpm剧烈搅拌下的安培响应数据。4d,每次连续注射葡萄糖分析物时,都会出现电流急剧上升的现象。不同浓度。

如上所述,葡萄糖检测的灵敏度和线性范围可以通过绘制峰值电流密度与葡萄糖浓度来确定,如图所示。4e.在1mm~4.0mm浓度范围内,传感器响应呈线性关系,灵敏度为18.890 mm⁻¹cm⁻²,相关系数(ρ)为0.9998。4e.

据我们所知,这是在低工作电压下报道的非酶葡萄糖传感器的最高灵敏度之一(表1)。葡萄糖检测的线性范围相对较小,可能是由于电极的表面活性中心在高浓度葡萄糖下暴露于反应中间体的限制所致。用eqn(2)法定CoNi₂Se₄-rGO@NF,信噪比为3(S/N=3)的非酶葡萄糖传感器的检出限(LOD)为0.65mm。如图所示,CoNi₂Se₄-rGO@NF能在4秒内达到其稳态电流信号的95%。4f表明CoNi₂Se₄-rGO@NF电极对葡萄糖非酶氧化具有良好的电催化性能。

值得注意的是,这种基于CoNi₂Se₄-rGO的非酶传感器的灵敏度优于普通传感器。造成这种高度敏感性的原因是多方面的:(I)

表1 先前报道的非酶葡萄糖传感器与CoNi₂Se₄-rGO@NF的比较

电检测电位(V)灵敏度(ma-1cm-2)LOD(Mm)线性范围					参
CoNi ₂ Se ₄ -rGO@NF	0.35 对Ag_xAg_(Cl)	18 890	0.65	1毫米至4.0毫米	这项工作
固体/纳米孔Au/Co ₃ O ₄ (0.5M KOH)	0.26 对Ag_xAg_(Cl)	12 500	0.005	1毫米至10毫米	63
CuO纳米线	0.33 对Ag_xAg_(Cl)	0.49	0.05	0.4毫米至2.0毫米	64
NiO-GR/GCE	0.35 对Ag_xAg_(Cl)	15.94	5.0	0.02 调至4.5毫米	65
Co ₃ O ₄ UNS-Ni(OH) ₂ /GCE	0.35 对Ag_xAg_(Cl)	1.089	1.08	毫米级	66
电沉积NiCo ₂ O ₄	0.40 对Ag_xAg_(Cl)	6.69	0.38	毫米级	67
CuO NWA/CF	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	32 330	0.02	毫米级	68
NiO/C微球	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	30 190	2.0	2毫米至1.279毫米	69
Cu ₂ Se SPS/CF	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	18 660	0.25	0.25 毫米至0.237毫米	70
3D Co ₃ O ₄ /Ni	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	13 855	1.0	毫米级	71
富镍表面电极	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	11 361; 3579.9	0.9	毫米级	72
三维多孔Ni网络	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	2900	0.07	5毫米至4毫米	73
NiCo ₂ O ₄ /3 DGF	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	2524	0.38	最多80毫米	74
Ni-Co NSS/rGO	0.50 对SCE	1773.61	3.79	10毫米至2.65毫米	75
Ni _{0.31} Co _{0.69} S ₂ /rGO	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	1753; 954.7	0.078	1毫米至5毫米; 5-16毫米	76
CuO NPs	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	1430	5.0	毫米级	77
NiCoO ₂ @CNT	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	1424	1.14	毫米级	78
NiO/GNS	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	666.71	5.0	5毫米至4.2毫米	79
S-nio/GD	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	36.13	0.9	最多10毫米	80
NiNPs/PEDOT/RGO	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	36.15	0.8	毫米级	81
NiSe ₂ -NS/GCE	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	5.6	0.023	毫米级	82
NiCo ₂ S ₄	0.50 对Ag_xAg_(Cl)	5.14	1.20	毫米级	83
NiONP/Gr	0.53 对Ag_xAg_(Cl)	2401	0.53	毫米级	84
CO(OH) ₂ /GCE	0.53 对Ag_xAg_(Cl)	925.21	0.93	最多0.13毫米	85
金属-有机骨架	0.54 对Ag_xAg_(Cl)	17 120	0.07	0.2 毫米至2.72毫米	86
Ni ₃ S ₂ /MWCNT	0.54 对Ag_xAg_(Cl)	3345	1.0	毫米级	87
Ni ₃ S ₂ /Ni泡沫	0.55 对Ag_xAg_(Cl)	16 460	0.82	毫米级	88
3D Ni ₃ S ₂ /Ni泡沫	0.55 对Ag_xAg_(Cl)	6148	1.2	毫米级	89
CuCo ₂ O ₄ NWAS/CC	0.55 对Ag_xAg_(Cl)	3930	0.50	毫米级	90
NiCo ₂ O ₄ /RGO	0.55 对Ag_xAg_(Cl)	2082.57	0.70	毫米级	91
Co ₃ O ₄ HND/GCE	0.55 对Ag_xAg_(Cl)	708.4	0.58	毫米级	92
MnCo ₂ O ₄ 纳米纤维	0.55 对Ag_xAg_(Cl)	679.5	0.01	毫米级	93
Co ₃ O ₄ /NiCo ₂ O ₄ DSNCs@G	0.55 对Ag_xAg_(Cl)	304	0.384	毫米级	94
电纺Co ₃ O ₄ 纳米纤维	0.59 对Ag_xAg_(Cl)	36.25	0.97	最多2.04毫米	95
CuO/RGO/CNT	0.60 对Ag_xAg_(Cl)	9278	1.0	毫米级	96
Ni(OH) ₂ 纳米结构改性RGO	0.60 对Ag_xAg_(Cl)	11 400	15.0	毫米级	97
COP NA/TM	0.60 对Ag_xAg_(Cl)	5168.6	0.1	毫米级	98
CuO/NiO/PANI/GCE	0.60 对Ag_xAg_(Cl)	3402	2	20毫米-2.5毫米	99
NA/NiONF-rGO/GCE	0.60 对Ag_xAg_(Cl)	1100	0.77	毫米级	100
碳纳米管	0.60 对Ag_xAg_(Cl)	67.19	0.89	3.2 毫米-17.5毫米	101
纳米SiO ₂ -无保护铂(酶)	0.60 对Ag_xAg_(Cl)	3.85	1.5	毫米级	102
3-DNi ₃ (VO ₄) ₂ 纳米片	0.62 对Ag_xAg_(Cl)	19 830	0.57	毫米级	103
CuO-ZnO NRS/FTO	0.62 对Ag_xAg_(Cl)	2961.7	0.40	最多8.45毫米	104
CuS/RGO/CuS/Cu	0.65 对Ag_xAg_(Cl)	22 670	0.50	毫米级	105
钛箔上的Ni/Al-LDH纳米薄膜	0.70 对Ag_xAg_(Cl)	24.45	5.0	毫米级	106
TiO ₂ NTS-Ni(OH) ₂ NPs杂化物	0.70 对Ag_xAg_(Cl)	120	5.0	毫米级	107

催化中心的组成(以硒化物配位的Co和Ni); ((2)制备的催化剂中存在Ni³⁺; ((lii)RGO的存在及电极的高度多孔形态; 及((4)催化复合材料在电极上的直接生长, 产生无粘结剂的薄膜.葡萄糖氧化为葡萄糖内酯的机理被认为是由羟基(-OH)附着在催化活性过渡金属中心(Ni和Co)上开始的, 过渡金属中心(Ni和Co在这种情况下)会发生局部氧化.在催化剂-电解质界面上发生的电荷转移会进一步导致葡萄糖的氧化.由于催化中心经历了局部氧化, 过渡金属中心的氧化还原势对葡萄糖氧化的催化活性有很大的影响, 特别是其应用潜力.最近, 我们在OER的背景下, 探讨了配体组成对过渡金属基催化剂电催化活性的影响.从这些研究中, 我们发现

观察到, 通过降低配体电负性, 增加过渡金属中心周围的共价, 导致过渡金属中心氧化电位降低.因此, 过渡金属的硒化物配位降低了这些催化活性位点的氧化电位.因此, 与其他传感器相比, 葡萄糖氧化催化活性的起始电位要低得多, 这些传感器主要是基于元素金属或其氧化物的.此外, Ni和Co在这些催化剂中的共存通过调节活性中心周围的电子密度而影响局部位氧化.第二, 硫族化合物的加入也增加了晶格共价, 导致硒化物比氧化物具有更多的金属性和更高的导电性.因此, 催化剂颗粒内部的电荷转移大大增强.rgo的加入对晶粒间电荷转移也有明显的促进作用, 同时还加入了泡沫镍的多孔性3d网络, 提高了晶粒间电荷转移的效率.

氧化电流密度由于Ni³⁺是这些电化学过程(包括葡萄糖转化为葡萄糖)的实际催化活性部位,因此Ni³⁺的存在也大大提高了催化活性。61, 62在其它镍基电催化裂解中, Ni主要以Ni²⁺的形式存在, Ni²⁺被电化学原位氧化为Ni³⁺(通常称为催化剂活化)。这些因素的综合作用使催化活性在极低的外加电位下开始, 同时获得高的电流密度, 这反映在传感器的灵敏度上。

3.4 CoNi₂Se₄-rGO@NF的选择性和稳定性研究

非酶葡萄糖传感的两个主要挑战性方面是 α 效应, 即血清中可能存在的干扰物质的生理干扰和长期使用电极的稳定性。传统传感器中用于氧化葡萄糖的相对较高的工作电位可能会氧化血液中的其他化合物, 从而导致过高的安培电流值, 这可能会产生危及生命的后果, 如高血糖和低血糖, 导致昏迷甚至死亡。在人类血液中发现的几种化合物会干扰葡萄糖的检测, 因为它们是类似于葡萄糖的强还原剂, 因此很容易在选定的电位处被氧化。常见的干扰物质有抗坏血酸(AA)、乳糖(LA)、果糖(FR)、多巴胺(DA)、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)和尿素。因此, 我们设计了一个实验来研究CoNi₂Se₄-rGO@NF葡萄糖传感装置对葡萄糖氧化的选择性, 结果如图所示。5a.在相同的实验条件下, 在同样的实验条件下, 在相同的电解液中加入葡萄糖和杂质, 在应用电位为0.35V对Ag_{1-x}AgCl的条件下进行了选择性研究。当葡萄糖浓度为1.0mm时, CoNi₂Se₄-rGO@NF电极表现出大电流响应。但是, 添加0.1毫米的。

如图所示, 干扰化合物没有产生任何可检测的电流响应。5a.这证实了目前的CoNi₂Se₄-rGO@NF电极对葡萄糖氧化具有选择性, 可以避免AA、FR、LA、DA、NaCl、KCl和尿素的干扰。在高浓度DA和AA存在下, 还通过在1mm DA、1mm AA或1mm葡萄糖溶液(0.35V)存在下测量CV图来评价该传感器的选择性, 如图所示。S7, ESI† 结果表明, 在0.35V时, 葡萄糖容易氧化, 其电流密度几乎是DA和AA的两倍。另一方面, DA和AA的CV图表明, 这些化合物的电氧化开始具有更高的潜力。这进一步证实了CoNi₂Se₄-rGO@NF在低外加电位下对葡萄糖氧化的高选择性, 即使在高浓度的干扰物存在下也是如此。CV中的峰值电流密度也是器件灵敏度的一个例子, 它代表了在溶液中存在1mm葡萄糖时可以达到的饱和电流密度。

用计时安培法研究了CoNi₂Se₄-rGO@NF对葡萄糖传感结果的重现性和一致性, 对三批新制备的CoNi₂Se₄-rGO电极和一种在室温下保存3个月以上的电极进行了计时安培研究。在0.1M NaOH溶液中, 定期加入0.01mm葡萄糖, 记录每次注射后的电流响应, 测定电极对葡萄糖的氧化作用。结果如图所示。5b.结果表明, 在相同浓度葡萄糖的作用下, 电流密度几乎相等, 响应时间基本相同, 证实了CoNi₂Se₄-rGO@NF电极具有良好的可重复性。有趣的是, 即使在环境条件下储存了三个月后, 传感器在安培响应方面也没有表现出任何显著的损失, 这证实了这种电极的良好可靠性。

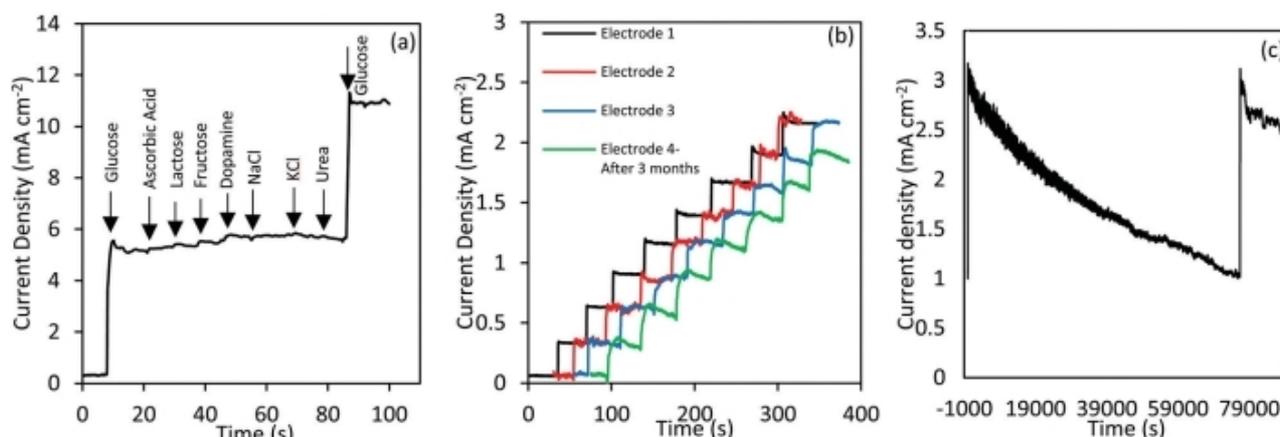


图5 ((A)CoNi₂Se₄-rGO在NF电极上对连续添加1.0mm葡萄糖、0.1mm抗坏血酸、乳糖、果糖、多巴胺、NaCl、KCl和尿素的安培反应。((B)不同批次的新制备电极(1、2和3电极)和在环境条件下保存3个月的电极(4电极)在0.1M NaOH中连续添加0.01mm葡萄糖时, 在工作电位为0.35V和Ag_{1-x}(AgCl)时的安培响应。((C)计时安培长期稳定性检查(0.35V)。

如图所示, 用计时安培法测定电极的长期稳定性。5C, 在含1.0mm葡萄糖的电解液中, 在0.1M氢氧化钠中加入0.1mM葡萄糖, 延长时间。随着电解液中葡萄糖的氧化, 电流密度逐渐降低, 但在电解液中加入新鲜葡萄糖约80000秒后, 电流密度与原始电极的变化基本相同。这一安培试验强调了该电极的稳定性, 并证实长期使用后, 电极没有表面中毒和恶化。这种非酶葡萄糖传感器的可重用性和重现性是酶传感器的一个显著优势, 后者由于酶的变性而具有不可重用性。

表1提供了CoNi2Se4-rGO@NF葡萄糖传感效率与先前报道的几种酶法和非酶法葡萄糖生物传感器的比较。从该表可以看出, CoNi2Se4-rGO@NF在低工作电压下确实具有良好的葡萄糖传感活性, 检测限低, 灵敏度高, 响应时间快, 线性范围宽。这些特性共同表明CoNi2Se4-rGO@NF作为一种非酶葡萄糖传感器的优异性能。

4. CoNi2Se4-rGO@NF电极在人体血糖检测中的应用

应用CoNi2Se4-rGO@NF传感器, 通过对参与实验志愿者几滴血中葡萄糖浓度的检测, 验证了该传感器的实际应用, 并与商店购买的血糖仪试剂盒(含有典型的葡萄糖感测条和糖耐量计)所测得的葡萄糖浓度进行了比较。ESI中提供了这项测量的细节以及相关的地块。† 在0.05m NaOH中加入100 mL 1mm葡萄糖溶液, 稳定CoNi2Se4-rGO@NF电极反应。然后, 将血样直接注入电解系统, 然后再添加两种相同体积的1mm葡萄糖。这些添加物(1mm葡萄糖溶液)的电流响应应绘制为葡萄糖浓度的函数, 血样中的葡萄糖量由图的线性拟合(减去背景葡萄糖浓度后)估计。血糖实验的典型图表如图所示。表2列出了标准血糖仪和基于CoNi2Se4-rGO的传感器检测到的葡萄糖浓度。从

表2人体血液中葡萄糖的测定

	测量浓度(毫摩尔)		
	商业参比仪	研制的电极 (RSD%)	偏差(%)
1	5.66 (102毫克dL-1)	5.56 (4.12%)	1.76
2	5.38 (97毫克dL-1)	5.27 (4.36%)	2.04

该表, 使用该传感器的估计浓度与商业血糖仪(ReliOn)的测量值吻合良好, 表明CoNi2Se4-rGO@NF电极可用于实际血样中的葡萄糖检测。对每个样品进行了三次测量, 两种样品的相对标准偏差(RSD)均小于5%, 说明该电极用于葡萄糖检测的可靠性。

5. 结论

本文介绍了一种简易电沉积法在泡沫镍上制备CoNi2Se4-RGO的方法, 制备了一种包覆无粘结剂的复合电极。As沉积的CoNi2Se4具有纳米片状的几何结构, 具有均匀的、高度三维的催化膜网络。此外, CoNi2Se4中的多个活性中心与还原石墨烯氧化物的导电性增强相结合, 提高了该电极对葡萄糖氧化的电催化性能。该电极具有极高的灵敏度(18.89mmmm-1cm2)、低的应用电位(0.35V)、宽线性范围(1mm~4.0mm)、低检出限(0.65mm)、响应时间短、选择性好、重复性好、稳定性好等优点, 使CoNi2Se4/rGO-NF电极成为一种很有前途的非酶葡萄糖传感器。此外, 通过对两个独立血样的血糖值进行估算, 验证了该电化学葡萄糖传感器的可靠性, 其值与一个商用血糖仪测得的血糖值具有很好的相似性, 表明这些生物传感器确实具有很大的实用潜力。

利益冲突

没有任何冲突需要宣布。

致谢

这项工作得到了国家自然科学基金(DMR 1710313)的部分资助。作者要感谢Sergii Chertopalov博士在拉曼光谱方面的帮助。

注释和参考资料

- 1 H. 作者声明: Rao, Z.Zhang, H.葛, X.Liu, P.Zou, X.Wang和Y.Wang, *New J.Chem.*, 2017, 41, 3667–3676.
- 2 K.-L.吴Y.-M.蔡B.-B.蒋氏, W.-C.Cheong, X.-W.魏, 王和余, *RSC Adv.*, 2017年, 7,21128-21135.
- 3 N. 许和王杰, *伊拉纳尔. 化学.*, 2017, 798, 9–16.
- 4 B. 薛国强, 李国强, 冯龙峰, 陆玉玲, 张长龙, *伊奇姆. 2017年*, 239, 36-44.
- 5 S. 词、黄特黄、文子文、崔国伟、毛先生、史提伯、史提伯等。
J. 陈, 比森. 生物电子., 2014, 54, 251.
- 6A. 题名/责任者: 2012年, 65, 64. 7 A.Heller和B.Feldman, *化学. 版次*, 2008, 108, 2482–2505.

- 8 H. 苏珊托, A.M.萨姆苏丁, N.Rokhati和I.N.Widiasa, *酶微量泰克诺尔*, 2013, 52, 386–392.
- 9 K. Kumar Naik, A.Gangan, B.Chakraborty, S.K.Nayak 和 C.S.Rout, ACS应用程序. 母校. 接口, 2017年, 9,23894-23903.
- 10 G. Dryhurst和K.Niki, *生物分子的氧化还原化学和界面行为*, 美国斯普林格, 2012年.
- 11 F. P. 书名/作者责任者: by L. 行政管理, 2009年, 27, 256–277.
- 12 X. 作者: A.Y.S.Eng, A.布罗西, S.M.Tan和M.Pumera, 化学. 版次, 2015, 115, 11941–11966.
- 13 J. L. 齐、王、林、张、冯、费、马特. 化学. A, 2015年, 3,12396-12403.
- 14 W. 黄亚, 曹雅, 陈一娜, 彭日鹏, 赖文庆, 杜俊华, APPL冲浪. SCI., 2017, 396, 804–811.
- 15 V. Neburillov, H.Wang, J.J.Martin和Q.魏, J.Power Source, 2010,195,1271-1291.
- 16 P. 卡鲁普·坎南和C.S.鲁特, 化学. – 欧元J., 2015年, 21, 9355–9359.
- 17 B. G. 题名/责任者: by A.A.T.Swesi, J.Masud和M.Nath, 化学. 通勤., 2017, 53, 5412–5415.
- 18 A. Sivanantham, P.Ganesan和S.Shanmugam, Adv.功能. 母校., 2016, 26, 4661–4672.
- 19 D. 刘, 陆青, 罗永明, 孙晓阳, 阿西里, 纳米版, 2015年, 7,15122-15126.
- 20 Q. 刘, 金和张, ACS应用. 母校. 接口, 2013年, 5, 5002–5008.
- 21 S. 尹国虎, 苗海荣, 杨海华, 何振英, 梁家杰, 刘, 谭秋阳母校. 接口, 2015年, 2,1500384.
- 22 N. 黄, 张, 黄, 刘, 孙, 孙, C. 包, L. 郑, X. 孙和X. 赵, 伊奇姆. 2016年, 192,521-528.
- 23 J. 林和周, 伊莱姆. 通勤., 2013, 37, 11–14.
- 24 R. 邹国华、张中强、冯元、孙明扬、胡国强、李宗怡及 W. 张, NPG亚洲主播., 2015, 7, 8.
- 25 Q. 王、焦、韩、杜、彭、王、宋、Y. 司永宏和袁海源, J.Phys. 化学. c, 2011年, 115,8300-8304.
- 26 L. 沈建民, 王建民, 徐国强, 李洪辉, 窦海华, 张学文, 张学文, 陈德 能源发源地., 2015, 5, 1400977.
- 27 J. PU, T.Wang, H.Wang, Y.彤, C.Lu, W.Kong和 Z. Wang, ChemPlusChem, 2014, 79,577-583.
- 28 J. 肖, L. 万, S. 杨, F. 肖和S. 王, Nano Lett., 2014, 14, 831–838.
- 29 H. 万, 姜, 余, 许, 苗, 张, 陈和阮, 晶石, 2013, 15,7649-7651.
- 30 S. 彭, 李L. 李, 李洪辉, 塔赫塔, 蔡亚, 于海萨, 马海萨卡尔, M. Srinivasan, S.Ramakrishna和Q.Yen, Chem.通勤., 2013, 49, 10178–10180.
- 31 A. T.Swesi, J.Masud, W.P.R.Liyanage, S.Umapathi, E. 书名/作者责任者: by L. 代表, 2017, 7, 2401.
- 32 P. K.Kannan, B.Dinesh, C.Y.an和C.-H. 钟, 化学选择, 2017, 2,1967-1973.
- 33 L. 张, 丁永定, 李荣丽, 叶嘉欣, 赵国华, 王永平, J. 母校. 化学. b, 2017年, 5,5549-5555.
- 34 G. F. 王文平, 何文平, 王文龙, 顾国强, 黄永平, 方柏芳, B. Y. 题名/作者X.J. 行动, 2013年, 180,161-186.
- 35 K. E. 书名/作者责任者: by L.J. 电化学. SCI., 2010, 5, 1246–1301.
- 36 P. K. Kannan和C.S.Rout, Chem. – 欧元J., 2015年, 21,9355-9359.
- 37 K. E. 书名/作者责任者: by L.J. 电化学. SCI., 2010, 5, 1246–1301.
- 38 J. L. Gautier, E.Rios, M.Gracia, J.F.Marco和 J. R. Gancedo, “固体薄膜”, 1997年, 311, 51-57.
- 39 Y. 陈永立, 孙德胜, 田德田, 张建民, 朱俊杰, J. 母校. 化学., 2011, 21, 7604.
- 40 J. J. 古丁, 伊奇姆. 2005年, 50,3049.
- 41 L. 吴, 冯, 任和曲, 生物. 生物电子., 2012, 34, 57.
- 42 D. 陈, 唐, 李, 化学. SoC. 版次, 2010, 39, 3157.
- 43 D. 陈, 冯海峰, 李杰, 化学. 版次, 2012, 112, 6027.
- 44 S. Bong, Y.R.Kim, I.Kim, S.Woo, S.Uhm, J.Lee和 H. 金, 伊莱姆. 通勤., 2010, 12, 129.
- 45 D. C.Marcano, D.V.Kosynkin, J.M.柏林, A.Sinitskii, Z. Sun, A.Slesarev, L.B.Aleman, W.Lu和J.M.Toure, ACS Nano, 2010, 4(8), 4806-4814.
- 46 G. 作者声明: Li, H.Huo和C.许, J.Mater. 化学. a, 2015年, 3,4922.
- 47 J. 刘华平, 魏小伟, 张春玲, 李中强, 李小加, 康福平, Q.-H. 杨, J.马特. 化学. a, 2014年, 2,3031-3037.
- 48 B. 张, 刘, 陈, 石海石, 王立民, 陈P., W. 黄和董, 纳米级, 2014, 6,7424-7429.
- 49 M. 高永旭, 蒋永强, 郑永正, 于秀珍, 杨俊杰化学. SoC., 2012, 134, 2930.
- 50 C. 金, 陆, 曹, 杨和杨, J.马特. 化学. A, 2013年, 1,12170.
- 51 T. Z. 苏, 徐志军, 陈国芳, 郑海成, 李国强, 刘中强, 伊奇姆. 2015年, 174,1216.
- 52 H. 作者声明: Schi and G.赵, J.Phys.化学. c, 2014年, 118,25939.
- 53 E. Umeshbabu, G.Rajeshkhanna, P.Justin和G.Ranga Rao, RSC Adv., 2015年, 5,66657.
- 54 A. B. Bandale, S.Badrinarayanan, S.K.Date和 A.P.B.Sinha, J.雷拉特. 菲诺姆., 1984, 33, 61.
- 55 十、-C.董, 许海华, X.-W.王, Y.-X.黄M.-B.陈-作者: H.Zhang, L.-H.王、黄、陈, ACS Nano, 2012, 6,3206-3213.
- 56 L. 张, 丁永定, 李荣丽, 叶嘉欣, 赵国华, 王永平, J. 母校. 化学. b, 2017年, 5,5549.
- 57 K. 作者声明: M.Prestgard和A.Tiwari, Mater.SCI. 英格. 碳, 2014年, 41,100-118.
- 58 U. De Silva, J.Masud, N.Zhang, Y.Hong, W.P.R.Liyanage, M. 题名/责任者: by L. 化学. a, 2018, 6,7608-7622.
- 59 S. Umapathi, J.Masud, A.T.Swesi和M.Nath, Adv. 可持续发展系统, 2017, 1, 1700086.
- 60 X. 曹永红, 张国强, 陈国强, 马苏德, 阿塞尔·扎伊姆和纳特, ACS Catal., 2018, 8(9), 8273–8289.
- 61 C. 陈美石, 薛美华, 胡永强, “中国日报”, 2017, 7,22208-22214.
- 62 F. J. Garcia-Garcia, P.Salazar, F.Yubero和A.R.Gonz‘Alez-伊莱姆, 伊基姆2016年, 201, 38-44.

- 63 十、-Y.朗H.-Y.FU, C.Hou, G.-F.韩、杨、杨。-B.刘和姜, 纳特。通勤。 , 2013, 4, 2169.
- 64 Z. 庄, 苏, 元, 孙, 肖和崔明辉, 分析师, 2008,133,126-132。
- 65 X. 朱, 焦, 张, 左, 肖, 梁和南, *Microchim. 行动*, 2013年, 180,477-483。
- 66 M. R. Mahmoudian, W.J.Basirun, P.M.Woi, M.Sookhakian, R. 作者: Yousefi, H.Ghadimi和Y.Alias, *Mater.SCI. 英格。 碳*, 2016年, 59,500-508。
- 67 K. K. Naik, S.Kumar和C.S.Rout, *RSC Adv.*, 2015年, 5,74585-74591。
- 68 X. Liua, W.Yang a, L.Chena和J.Jiaa, *Electrchim.2017年*, 235,519-526。
- 69 Z. 题名/责任者: by L., 2015, 632, 402-407.
- 70 W. 朱、王、张、胡、王、黄、 R. 王永修和王建民。 *化学。 b*, 2018年, 6,718-724。
- 71 H. 徐、夏、王、韩、阿克巴里、张海及 S. 朱伊科夫, *Sens.Actuers, B*, 2018,267, 93-103.
- 72 X. 王, H.健, Q.肖和S.黄, 阿普。 *冲浪。 SCI.*, 2018, 459, 40-47.
- 73 X. 牛, 兰先生, 赵海华, 陈C., 肛门。 *化学。*, 2013, 85, 3561-3569.
- 74 M. 吴, 孟, 王问, 司维思, 黄小川, 董, *ACS应用母校。 接口*, 2015年, 7,21089-21094。
- 75 L. 王, 陆, 叶, 孙和宋, *伊奇姆。 2013年*, 114,484-493。
- 76 G. 作者声明: Li, H.Huo和C.许, *J.Mater. 化学。 a*, 2015年, 3,4922-4930。
- 77 F. 黄、钟、陈、李国强、李永立、王凤芳及 S. 冯, 肛门。 *方法*, 2013年, 5,3050-3055。
- 78 X. 唐, 张建民, 萧青霞, 周洪辉, 王和何, *执行者, B*, 2016年, 222,232-239。
- 79 G. 曾、李、词、贾、文、史。 *代表*, 2016, 6, 36454.
- 80 H. 刘、吴、杨、李、雷、张, *伊奇姆。 2015年*, 174,745-752。
- 81 N. 许世民, 王海辉, 谢洪辉, 徐秀萍, 牛新民, 罗文雄, *执行主任, B*, 2015,221,606-613.
- 82 S. Mani, S.Ramaraj, S.-M.Chen, B.Dinesh, T.-W.陈, *J. 胶体界面Sci*, 2017, 507, 378-385.
- 83 P. K. Kannan, C.Hu, H.Morgan和C.S.Rout, *化学。 - AsianJ.*, 2016, 11,1837-1841。
- 84 M. A. Kiani, M.Abbasnia德黑兰rani和H.Sayahi, 肛门。 *奇姆。 2014年*, 第839页, 第26-33页。
- 85 C. 徐, 曹, 陈, 黄, 陈, 黄, 杜, 欧。 *J. Inorg化学。*, 2016, 3163-3168.
- 86 L. 张, 叶, X.李, 丁永定, 梁洪亮, 赵国光和 Y. 王, *纳诺-微莱特。*, 2018, 10, 28.
- 87 T.-W.Lin, C.-J.刘氏和罗氏小峰。 -S.戴, 阿普。 *卡塔尔。*, b, 2014年, 154-155,213-220。
- 88 S. Kim, S.H.Lee, M.Cho和Y.Lee, *Biosens.生物电子。*, 2016, 85, 587-595.
- 89 H. 作者声明: Ho, Y.Zaa, C.Xusdsd, *J.Mater.化学。 a*、 2014年、 2, 15111-15117.
- 90 X. 罗、黄、比、何、张、江, *RSC Adv.*, 2017年, 7,23093-23101。
- 91 B. 王、曹、陈、黎、彭、杜、李, *纳米技术*, 2017年, 28,025501。
- 92 E. 张、谢、词、贾、文、比森。 *生物加速器。*, 2016, 81, 46-53.
- 93 Y. 张, 罗, 张, 丁, 刘, 邓, H. 赵和陈, *J.Mater. 化学。 b*, 2014年, 2,529-535。
- 94 B. 薛国强, 李国强, 冯龙峰, 陆玉玲, 张长龙, *伊奇姆。 2017年*, 239, 36-44。
- 95 Y. 丁永宏, 苏龙龙, 贝拉甘巴, 张海平 Y. 雷, *生物。 生物电子。*, 2010, 26, 542-548.
- 96 C. 作者: Lee, S.H.Lee, M.Cho和Y.Lee, *Microchim.2006年* 183, 3285-3292.
- 97 R. 题名/责任者: by L. *化学。 a*、 2014年、 2, 5525-5533.
- 98 Y. 刘文武, 曹荣刚, 杜国强, 阿西里, 陆和孙, *J. 母校。 化学。 b*, 2017, 5,1901-1904。
- 99 K. Ghanbari和Z.Babaei, 肛门。 *生物化学。*, 2016, 498, 37-46.
- 100 Y. 张、王、贾、王, 2012, 171, 580-587.
- 101 A. 孙, 郑生, 森, *执行者, B*, 2012, 65, 64-69.
- 102 H. 杨和朱, *生物。 生物电子。*, 2007, 22, 2989-2993.
- 103 R. 作者声明: [by]Kumar, T.布瓦纳, P.Rai和A.Sharma, *J. 电化学。 SoC.*, 2018年, 165(2), B1-B8。
- 104 R. 作者: M.-S.Ahn, K.S.Bhat, T.Mahmoudi, Y. Wang, J.-Y.Yoo, D.-W.Kwon, H.-Y.杨和Y.-B.哈恩 *SCI. 代表*, 2017, 7, 5715.
- 105 C. 赵, 吴, 张, 李和钱, *伊万纳尔。 化学。*, 2017, 785, 172-179.
- 106 X. 莉娅, 刘杰, 纪国强, 蒋洁玲, 丁玉玲, 胡永华, 胡和 X. 黄, 森 *执行者, B*, 2010,147,241-247.
- 107 Z.D.高峰, J.郭, N.K.Shrestha, R.Hahn, Y.Y.Song和 P.Schmuki, *Chem. - 欧元J.*, 2013年, 19,15530-15534。