

Pt Nanoparticles/Carbonized Silk Fabric Composites for Flexible Electrochemical Glucose Sensor

Jing Liang, Xin Xi, Wei Ji, Ruili Liu*

Department of Electronic Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai
Email: gentle1366@sjtu.edu.cn, *ruililiu@sjtu.edu.cn

Received: Oct. 28th, 2019; accepted: Nov. 11th, 2019; published: Nov. 18th, 2019

Abstract

The platinum nanoparticles/carbonized silk fabrics (Pt/CSF) composites were successfully fabricated by uniformly loading Pt nanoparticles by chemical reduction method on the surface of the CSF used for nonenzymatic and flexible glucose sensor. The carbonized silk fabrics showed good conductivity, flexibility and stability. After loading Pt nanoparticles, the fabricated Pt/CSF composites showed high detection performance without enzyme. It had a wide linear range from 7 μM to 8.5 mM and low detection limit of 7 μM . This method indicated a great prospect for nonenzymatic and flexible sensors.

Keywords

Carbonized Silk Fabrics, Flexible, Nonenzymatic, Glucose Sensor

铂纳米颗粒/碳化丝布用于柔性非酶的电化学葡萄糖传感器

梁晶, 奚馨, 纪伟, 刘瑞丽*

上海交通大学电子系, 上海
Email: gentle1366@sjtu.edu.cn, *ruililiu@sjtu.edu.cn

收稿日期: 2019年10月28日; 录用日期: 2019年11月11日; 发布日期: 2019年11月18日

*通讯作者。

摘要

本研究通过化学还原法在碳化丝布表面均匀负载铂纳米颗粒制备了一种铂纳米颗粒/碳化丝布(Pt/CSF)的复合材料用于柔性非酶的葡萄糖传感器, 本实验所制备的碳化丝布具有良好的导电性、稳定性以及柔韧性, 在负载了铂纳米颗粒以后, 所制备的Pt/CSF电极材料对葡萄糖显示了良好的催化性能, 具有线性范围宽(7 μ M至8.5 mM)、检测极限低(7 μ M)等优点, 为制备柔性非酶传感器提供了一种有效的方法。

关键词

碳化丝布, 柔性, 非酶, 葡萄糖传感器

Copyright © 2019 by author(s) 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

柔性电子器件由于其可以应用于可穿戴设备吸引了越来越多人的关注[1] [2], 随着研究的不断深入, 柔性电化学传感器可用于监测人体生理标志物如多巴胺[3]、过氧化氢[4]和葡萄糖[5]等以保护人体健康。糖是人体最重要的能量来源, 随着人们生活水平的提高, 人体中摄入过多的糖无法被正常代谢导致体内葡萄糖含量过高, 从而引发糖尿病及其并发症, 危害人们身体健康。因此, 制备可以快速、方便、准确检测血糖浓度的柔性葡萄糖传感器对保护人们的健康具有重要意义。葡萄糖传感器可分为含酶传感器[6]和非酶传感器两类[7], 传统的含酶葡萄糖传感器有对环境要求高、稳定性不好的缺点, 而非酶葡萄糖传感器由于其高稳定性, 高重复性, 快速响应和低环境依赖性而显示出巨大的潜力, 引起大家的广泛关注。

非酶葡萄糖传感器催化剂的选择是关键, 一些材料包括贵金属[8] [9] (例如 Pt, Au, Ag, Pb)、金属氧化物[10] [11] (例如 Co_xO_y , Fe_xO_y)和非贵金属[12] [13] (例如 Cu 和 Ni)等可以催化葡萄糖。其中铂(Pt)纳米颗粒由于具有出色的催化作用, 在过氧化氢以及葡萄糖传感器中得到了广泛的应用。Chunmei Zhang 等人[14]在中空的介孔碳球中负载上 Pt 纳米颗粒来检测葡萄糖, 检测限为 0.1 mM。Siriwan Nantapho 等人[15]通过调整 Au 和 Pt 的沉积顺序, 制备性能良好的 Pt/Au/BDD 葡萄糖传感器。虽然 Pt 纳米颗粒具有较高的催化活性, 但是容易发生团聚现象限制了其在生物传感器领域的应用。

柔性传感器的制备大多是运用传统的方法例如丝网印刷技术[16]、印刷电路板技术[17]等在柔性基底表面沉积一层金属, 该工艺通常需要昂贵且复杂的设备。碳化丝布由于其具有环保, 柔性, 导电性好、廉价易得的优点, 且是编织结构, 是良好的自支撑柔性基底材料在柔性器件领域具有广泛的应用[18], 所以本研究运用化学还原法简单便捷地在碳化丝布(Carbonized silk fabrics, CSF)表面均匀负载小尺寸的 Pt 纳米颗粒制备葡萄糖传感器。

本研究制备的铂纳米颗粒/碳化丝布(Pt/CSF)柔性非酶葡萄糖传感器, Pt 纳米颗粒均匀的分散在碳化丝布表面没有团聚现象, 制备流程简单费用低。通过电化学工作站探究 Pt/CSF 对葡萄糖的响应性能, 结果表明制作的 Pt/CSF 传感器在没有酶的情况下对葡萄糖具有良好的催化性能, 具有较低检测极限(7 μ M)以及较宽的线性范围(7 μ M 至 8.5 mM), 并且在弯曲的状态下, 依旧保持良好的稳定性。

2. 实验

实验所用的化学试剂：六水合氯铂酸、硼氢化钠、柠檬酸三钠、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、抗坏血酸、尿酸均购于国药集团化学试剂有限公司，葡萄糖、蔗糖、乳糖、麦芽糖均购于上海麦克林生化科技有限公司，所有试剂无需进一步提纯。蚕丝织布购于 SAMSILK 有限公司。实验使用磷酸氢二钠和磷酸二氢钠制备磷酸盐缓冲溶液(PBS, PH = 7.0, 0.1 M)。实验中所用的水均为去离子水。

2.1. 电极材料制备

Pt/CSF 电极的制造过程示意图如图 1 所示，以碳化丝布为基底，运用化学还原的方法在 CSF 表面均匀负载 Pt 纳米颗粒。详细的实验步骤如下所示：

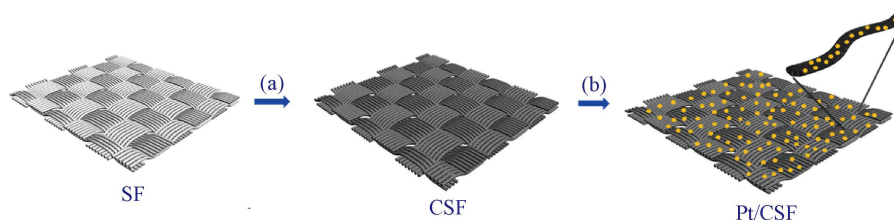


Figure 1. Schematic illustration of the fabrication process for flexible Pt/CSF
图 1. Pt/CSF 材料的制备流程

碳化丝布的制备：将一块 15 cm × 5 cm 蚕丝织布依次分别用洗洁精、无水乙醇超声清洗 10 分钟，然后放在 70℃ 烘箱中烘干。将洗净烘干的蚕丝织布放在管式炉中在氩气(50 sccm)的惰性气氛下于 900℃ 焙烧 2 h 得到碳化丝布。

铂纳米颗粒/碳化丝布的制备：首先将 0.3 ml 的 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (40 mM) 乙醇溶液加入到圆底烧瓶中，加入 10 ml 去离子水在室温下搅拌，裁剪 2 cm × 2 cm 的碳化丝布放入氯铂酸溶液中浸泡 2 min，然后向溶液中加入 1.2 ml 二水合柠檬酸三钠(38.8 mM)搅拌 2 min，之后加入 1.2 ml 的 0.075% 硼氢化钠溶液并快速搅拌 5 min。最后将上述体系放入 4℃ 冰箱中静置 12 h，将碳布从溶液中取出放入烘箱中烘干即可得到铂纳米颗粒/碳化丝布。

2.2. 电极材料的结构表征和性能测试

Pt/CSF 电极的微观样貌通过在 Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电子显微镜和在 JEM-2010F (JEOL, Japon) 上的透射电子显微镜(TEM)进行表征。采用 Bruker D8 Advance 粉末衍射仪(德国 Bruker)上记录的 X 射线粉末衍射测量(XRD)来研究确定晶体结构。

Pt/CSF 电极的电化学性能表征是在 CHI 660D 电化学工作站上进行的，采用标准三电极系统，以 Ag/AgCl 电极为参比电极，以铂电极为对电极，Pt/CSF 材料为工作电极，电解液为 PBS 溶液(pH = 7.0, 0.1 M)。电极材料的真实样品分析是将葡萄糖浓度为 5 mM, 10 mM, 15 mM 的原始血清样品(0.1 mL)添加到 PBS 溶液(9.9 mL)中，并通过校准曲线法进行分析检测葡萄糖浓度。

3. 结果与讨论

本实验先研究了不同 Pt 负载量的电极对葡萄糖响应性能的影响，通过改变 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 溶液的使用量，制备了 3 种不同 Pt 负载量的电极并分别测试了三种电极对葡萄糖的电流响应，实验结果表明随着 Pt 负载量的增加电极对葡萄糖的响应明显增加，但当增加到一定程度时，响应活性位点足够，Pt 负载量的增加几乎不会导致对葡萄糖的响应的加强，且会导致 Pt 纳米材料的团聚而限制其在电化学领域的应用，

所以本论文选取了最优 Pt 负载量的电极材料研究其性能表征。

3.1. Pt/CSF 复合材料的结构表征

本研究所制备的 Pt/CSF 电极显示出极好的柔韧性如图 2(a)所示,可以很好的编制到织物中如图 2(b)。从图 2(c)到图 2(e)分别是放大倍率从低到高的 Pt/CSF 电极材料的微观形貌,图 2(c)显示了碳化丝布仍然保留了轮廓分明的编织结构,图 2(d)和图 2(e)显示了尺寸较小的 Pt 纳米颗粒均匀的负载在碳化丝布的表面,没有团聚现象,图 2(f)是 Pt/CSF 电极材料的 TEM 图,从图中可以看出,负载的 Pt 纳米颗粒约 5 nm。另外还通过 X 射线光电子能谱仪 XPS 表征了元素的含量, Pt/CSF 电极中 Pt 元素的含量大约为 5.95%。

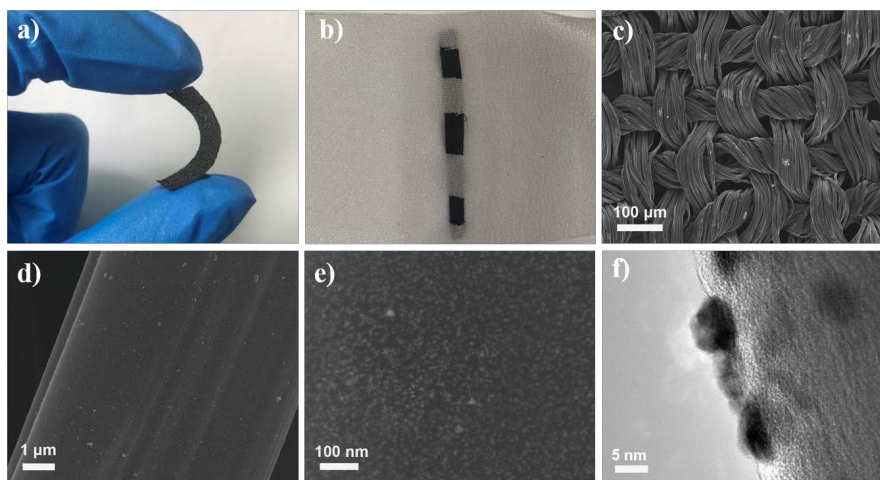


Figure 2. (a) Digital image of Pt/CSF in flexible state; (b) Digital image of Pt/CSF woven into the textile; (c)-(e) SEM images of the Pt/CSF; (f) TEM image of the Pt/CSF

图 2. (a) Pt/CSF 电极的弯曲状态图; (b) Pt/CSF 电极编织到织物中的图片; (c)-(e) 不同放大倍率下 Pt/CSF 电极的 SEM 图; (f) Pt/CSF 电极的 TEM 图

通过 X 射线衍射进一步研究了 Pt/CSF 的晶体结构和形态图 3(a)。在与碳的(002)面对应的 XRD 图中,在 25° 的 2θ 处可以观察到宽峰。此外,由于所制备的 Pt 纳米颗粒尺寸较小,检测信号弱导致特征部分特征峰不明显[19],在 2θ 分别为 39.94° , 42.41° , 86.00° 处显示了几个尖峰分别对应于面心立方结构的 Pt 纳米颗粒的(111)、(200)、(222)衍射面[20]。此外,电极材料的电导率可通过电化学阻抗谱(EIS)研究如图 3(b),横坐标 Z' 代表阻抗的实部,纵坐标 Z'' 代表阻抗的虚部系数,在奈奎斯特图的高频范围内,半圆可以表示电荷转移电阻(R_{CT}),运用 Zview 软件拟合计算 Pt/CSF 材料的阻抗值为得到 Pt/CSF 材料的 R_{CT} 为 300Ω , CSF 材料的 R_{CT} 为 515Ω ,说明在 CSF 表面负载 Pt 纳米颗粒以后导致材料的导电性明显提高。

3.2. Pt/CSF 复合材料对葡萄糖响应的电化学性能表征

首先在 0.1 M PBS (PH = 7.4) 溶液中通过循环伏安法(CV)研究 Pt/CSF 电极材料的电化学性能。在含有 5 mM 葡萄糖的 PBS 中,以 50 mV/s 的扫描速率研究了 Pt/CSF 和 CSF 的 CV 曲线(图 4(a))从图中可以看出,单纯的 CSF 对葡萄糖没有响应,在负载了 Pt 纳米颗粒以后, Pt/CSF 电极材料对葡萄糖有良好的响应性能,其 CV 曲线出现三个峰,在正电势扫描过程中,在 -0.2 V 和 0.1 V (vs. Ag/AgCl) 电势下观察到两个阳极电流峰,在 -0.2 V 处的第一个阳极峰是由于电极表面对葡萄糖的吸附造成的,从而在 Pt/CSF 表面上形成了被吸附的中间体,当施加电压逐渐变大时,吸附的葡萄糖在 0.3 V 的电势下被 Pt-OH 或 Pt-O 氧化[21] [22]。在负电势扫描中,在 -0.05 V 处出现一个阴极峰,该峰是由表面氧化物或氧化产物的解吸引

起的,随着表面氧化物的减少,更多的表面活性位点可用于葡萄糖的氧化。此外还测试了 Pt/CSF 电极材料在 50~450 mV/s 不同扫描速率下的 CV 曲线,如图 4(b)所示随着扫描速率的增加,氧化还原峰表现出明显的增加趋势,并且阳极峰值电势正向移动,阴极电势相应地负向移动。氧化还原峰值电流(I_{pa} 和 I_{pc})与扫描速率的平方根的线性拟合曲线(图 4(c))显示出良好的线性相关性($R^2 = 0.996$ 和 0.967)。结果表明,这是一个典型的扩散控制过程。

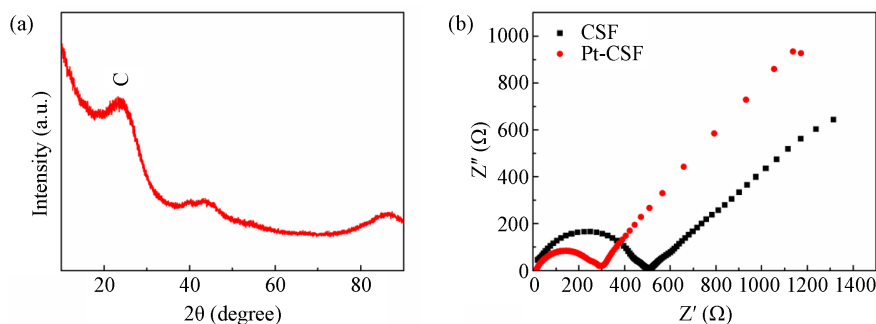


Figure 3. (a) The XRD pattern of the Pt/CSF; (b) The electrochemical impedance spectra of the Pt/CSF and CSF in 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ solution

图 3. (a) Pt/CSF 材料的 XRD 谱图; (b) Pt/CSF 以及 CSF 在 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中的阻抗图

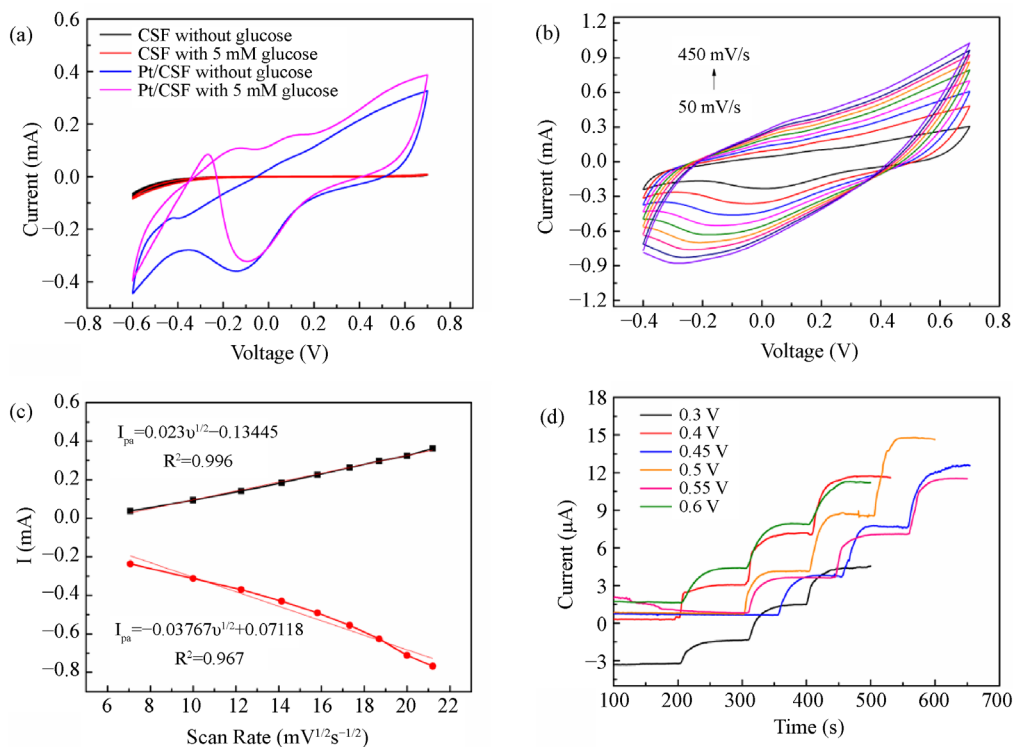


Figure 4. (a) Cyclic voltammetry of Pt/CSF and CSF electrode in PBS solution contained 5 mM glucose at a scan rate of 50 mV/s; (b) Cyclic voltammetry of the Pt/CSF in PBS solution contained 1 mM glucose with scan rates ranging from 50 - 450 mV/s; (c) Calibration plots of the redox peak currents (I_{pa} & I_{pc}) from the Pt/CSF with the square root of the scan rates; (d) Amperometric response of Pt/CSF electrode to glucose at different voltages

图 4. (a) Pt/CSF 以及 CSF 材料在含有 5 mM 葡萄糖的 PBS 溶液中在 50 mV/s 扫速下的 CV 曲线; (b) Pt/CSF 材料在含有 1 mM 葡萄糖的 PBS 溶液在 50~450 mV/s 不同扫速下的 CV 曲线; (c) 峰电流和扫速平方根的线性拟合曲线; (d) 不同工作电压下的电流响应值

电化学性能测试施加的电位电压对材料关于葡萄糖的响应具有重要影响,所以在研究之初,先考察了不同电压下 Pt/CSF 电极材料对葡萄糖的响应,实验结果表明在施加电压为 0.5 V (vs. Ag/AgCl)时是用 Pt/CSF 检测葡萄糖的最佳电位(图 4(d))。然后测试了 Pt/CSF 电极在 0.5 V 电压下在 0.1 M PBS 溶液中对滴加不同浓度葡萄糖的电流响应如图 5(a)所示,葡萄糖氧化电流随着葡萄糖浓度的增加而增加。图 5(a)中的插图显示了低浓度时对葡萄糖的电流响应, Pt/CSF 对浓度为 7 μM 至 8.5 mM 的葡萄糖均显示出明显的响应电流,可以获得葡萄糖的 i-t 电流的相应拟合曲线图 5(b),线性拟合方程为 $I(\mu\text{A}) = 2.83912 C(\text{mM}) + 0.81365$ ($R^2 = 0.985$),这表明在 7 μM 至 8.5 mM 的浓度范围内, Pt/CSF 电极材料对葡萄糖具有良好的线性响应关系,在信噪比(S/N)为 3 的情况下, Pt/CSF 电极的检测限为 7 μM ,灵敏度为 28.39 $\mu\text{A}/\text{mMcm}^2$ 。表 1 总结了本工作所制备的葡萄糖传感器跟已发表的运用 Pt 纳米颗粒制备葡萄糖传感器研究工作性能的对比,相较于其他 Pt 纳米颗粒葡萄糖传感器,本研究所制作的 Pt/CSF 葡萄糖传感器具有很低的检测极限以及较宽的线性范围,可能是由于所制备的 Pt 纳米颗粒尺寸极小活性面积大可以提供较多的活性位点。此外,所制造的葡萄糖传感器可以在中性介质中检测葡萄糖,可适用于临床诊断,并且所提出的传感器是柔性非酶的,为可穿戴式葡萄糖传感器提供一定的借鉴意义。

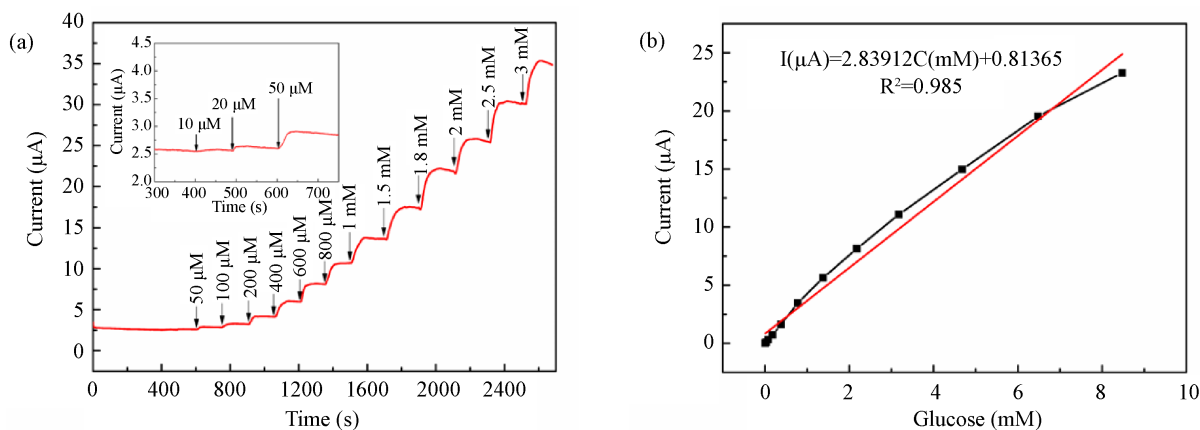


Figure 5. (a) Amperometric responses of Pt/CSF to addition of glucose in PBS solution at 0.5 V, the inset picture is the amperometric response of Pt/CSF to the low concentration of glucose; (b) Linear calibration curve of i-t currents to glucose concentration

图 5. (a) Pt/CSF 电极对葡萄糖的 i-t 曲线, 插图图为 Pt/CSF 电极对低浓度葡萄糖的电流响应; (b) 电流响应与葡萄糖浓度的线性拟合曲线

抗坏血酸(AA)、尿酸(UA)、蔗糖、麦芽糖和乳糖等物质可能与葡萄糖共存并干扰电化学葡萄糖传感器的检测行为,因此性能良好的葡萄糖传感器应该在存在这些化学物质的情况下精确地检测出葡萄糖水平,本研究通过连续滴加葡萄糖(1 mM),蔗糖(0.1 mM),AA (0.02 mM),UA (0.02 mM),麦芽糖(0.1 mM)和乳糖(0.1 mM)的电流 i-t 曲线来研究 Pt/CSF 的选择性如图 6(a)所示,在添加葡萄糖后,可以观察到明显的电流响应,并且电流没有随着其他干扰物质的添加而明显增加,表明 Pt/CSF 电极对葡萄糖具有良好的选择性。实际上,由于 Pt 纳米颗粒和碳丝织物催化能力的不专一性,电极在 0.5 V 时对 AA、UA 也有一定的响应,不过相对于人体中葡萄糖的浓度,干扰物的浓度非常小,因此可以认为 Pt/CSF 电极的选择性良好。

为了评估 Pt/CSF 的循环稳定性,我们测试了电极材料在 50 mV/s 的扫描速率下的 CV 曲线如图 6(b),经过 100 个循环后,峰值电流强度几乎没有变化。稳定性也是衡量柔性电化学传感器的重要性能指标,我们测试了同一个 Pt/CSF 电极在含有 1 mM 葡萄糖的 PBS 溶液中不同弯曲状态下(平坦,轻微弯曲如图 6(d)和强烈弯曲)下的 CV 响应曲线如图 6(c)所示,可以看出,在不同的弯曲条件下,葡萄糖氧化还原峰

几乎没有变化, 表明 Pt/CSF 葡萄糖传感器具有良好的柔性保持能力, 以上结果表明 Pt/CSF 电极具有良好的重现性和稳定性。

Table 1. Performance comparison of glucose sensor based on Pt nanoparticles

表 1. 基于 Pt 催化的葡萄糖传感器工作对比

材料	检测极限(μM)	线性范围	灵敏度($\mu\text{A}/\mu\text{Mcm}^2$)	参考文献
Pt-HCS	100	0.3~10 mM、10~50 mM	-	[14]
Pt-MWCNTS/CSF	50	0~5 mM	288.86	[18]
rGO-Pt-GOx-Nafion	197.2	0~31.75 mM	5.67	[23]
Pt/Au/BDD	7.7	0.01~7.5 mM	-	[15]
Pt/CSF	7	0.007~8.5 mM	28.39	本工作

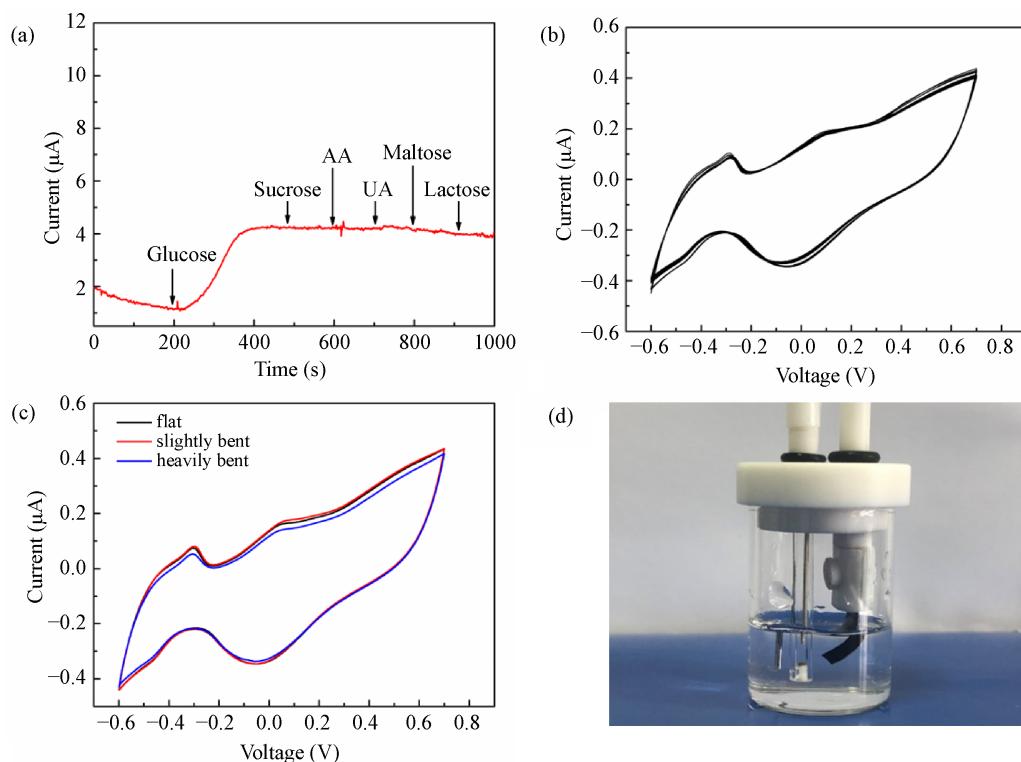


Figure 6. (a) Amperometric response of Pt/CSF to 1 mM glucose, 0.1 mM sucrose, 0.02 mM AA, 0.02 mM UA, 0.1 mM maltose and 0.1 mM lactose; (b) The CV curve of the Pt/CSF in PBS at a scan rate of 50 mV/s for 100 cycles; (c) The CV curves of the Pt/CSF under different bent conditions at a scan rate of 50 mV/s; (d) The picture of the Pt/CSF electrode under a slightly bent

图 6. (a) 干扰物 Sucrose、AA、UA、Maltose、Lactose、glucose 的电流响应测试; (b) Pt/CSF 重复循环 100 圈的 CV 曲线; (c) Pt/CSF 电极在不同弯曲状态下的 CV 曲线; (d) Pt/CSF 电极处于轻微弯曲状态下进行 CV 测试的照片

最后我们还研究了 Pt/CSF 材料用于检测人工血清中葡萄糖含量的可行性, 根据人体中实际葡萄糖的含量我们配置了 5 mM、10 mM、15 mM 三种葡萄糖浓度的人工血清溶液检测其电流响应, 根据线性拟合曲线检测的数据结果总结在表 2 中, 回收率约为 93.19%~102.73%, 相对标准偏差小, 低于 4.23%。结果表明, 所制造的基于 Pt/CSF 的电化学传感器可用于检测实际样品中的葡萄糖。

Table 2. The detail results of the Pt/CSF electrode determine glucose in human serum samples
表 2. Pt/CSF 电极在人工血清检测葡萄糖的数据

样本	添加浓度(mM)	检测浓度(mM)	回收率(%)	偏差(%, N = 3)
1	5	5.06	101.19%	1.63%
2	10	10.27	102.73%	4.23%
3	15	14	93.19%	1.06%

4. 结论

本研究中, 我们提出了一种柔性非酶的葡萄糖传感器, 采用柔性碳化丝布为传感器基底, 运用化学还原法在碳化丝布表面均匀负载金属 Pt 纳米颗粒。所制备的 Pt/CSF 非酶葡萄糖传感器在中性条件下对葡萄糖响应性能良好, 具有较宽的线性范围(7 μM 至 8.5 mM), 低的检测极限(7 μM)等优点, 同时 Pt/CSF 传感器具有良好的柔性稳定性以及循环稳定性, 对于应用于柔性可穿戴非酶的葡萄糖传感器具有一定的研究意义。

致 谢

这项工作得到了国家自然科学基金的资助中国基金会(61575121, 51772189, 21720102002, 21772120, 21572132)和上海市科学技术委员会(16JC1400703)。作者还感谢上海交通大学仪器分析中心和上海交通大学先进电子材料与器件(AEMD)的材料表征。

参考文献

- [1] Gao, W., Emaminejad, S., Nyein, H.Y.Y., *et al.* (2016) Fully Integrated Wearable Sensor Arrays for Multiplexed in Situ Perspiration Analysis. *Nature*, **529**, 509. <https://doi.org/10.1038/nature16521>
- [2] Wang, L., Wang, L., Zhang, Y., *et al.* (2018) Weaving Sensing Fibers into Electrochemical Fabric for Real-Time Health Monitoring. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1804456. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804456>
- [3] Cai, W., Lai, T., Du, H., *et al.* (2014) Electrochemical Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid Based on an Exfoliated Graphite Paper Electrode: A High Performance Flexible Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **193**, 492-500. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.004>
- [4] Kırınçan, K.D., Aksoy, M. and Topçu, E. (2018) Flexible and Freestanding Catalase-Fe₃O₄/Reduced Graphene Oxide Paper: Enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor Applications. *Materials Research Bulletin*, **106**, 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.05.032>
- [5] Lin, S., Feng, W., Miao, X., *et al.* (2018) A Flexible and Highly Sensitive Nonenzymatic Glucose Sensor Based on DVD-Laser Scribed Graphene Substrate. *Biosensors and Bioelectronics*, **110**, 89-96. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.03.019>
- [6] Lee, H., Hong, Y.J., Baik, S., *et al.* (2018) Enzyme-Based Glucose Sensor: From Invasive to Wearable Device. *Advanced Healthcare Materials*, **7**, Article ID: 1701150. <https://doi.org/10.1002/adhm.201701150>
- [7] Zhao, Y., Fan, L., Hong, B., *et al.* (2016) Nonenzymatic Detection of Glucose Using Three-Dimensional Pt Nanoclusters Electrodeposited on the Multiwalled Carbon Nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **231**, 800-810. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.03.115>
- [8] Shim, K., Lee, W.C., Park, M.S., *et al.* (2019) Au Decorated Core-Shell Structured Au@ Pt for the Glucose Oxidation Reaction. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **278**, 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.048>
- [9] Shen, C., Su, J., Li, X., *et al.* (2015) Electrochemical Sensing Platform Based on Pd-Au Bimetallic Cluster for Non-Enzymatic Detection of Glucose. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **209**, 695-700. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.044>
- [10] Chung, J.S. and Hur, S.H. (2016) A Highly Sensitive Enzyme-Free Glucose Sensor Based on Co₃O₄ Nanoflowers and 3D Graphene Oxide Hydrogel Fabricated via Hydrothermal Synthesis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **223**, 76-82. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.009>
- [11] Vennila, P., Yoo, D. and Kim, A.R. (2017) Ni-Co/Fe₃O₄ Flower-Like Nanocomposite for the Highly Sensitive and Se-

- lective Enzyme Free Glucose Sensor Applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **703**, 633-642. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.044>
- [12] Li, H., Guo, C.Y. and Xu, C.L. (2015) A Highly Sensitive Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on Bimetallic Cu-Ag Superstructures. *Biosensors and Bioelectronics*, **63**, 339-346. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.061>
- [13] Xu, J., Xu, N., Zhang, X., *et al.* (2017) Phase Separation Induced Rhizobia-Like Ni Nanoparticles and TiO₂ Nanowires Composite Arrays for Enzyme-Free Glucose Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **244**, 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.088>
- [14] Zhang, C., Zhang, R., Gao, X., *et al.* (2018) Small Naked Pt Nanoparticles Confined in Mesoporous Shell of Hollow Carbon Spheres for High-Performance Nonenzymatic Sensing of H₂O₂ and Glucose. *ACS Omega*, **3**, 96-105. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01549>
- [15] Nantaphol, S., Watanabe, T., Nomura, N., *et al.* (2017) Bimetallic Pt-Au Nanocatalysts Electrochemically Deposited on Boron-Doped Diamond Electrodes for Nonenzymatic Glucose Detection. *Biosensors and Bioelectronics*, **98**, 76-82. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.06.034>
- [16] Bao, Q., Yang, Z., Song, Y., *et al.* (2019) Printed Flexible Bifunctional Electrochemical Urea-pH Sensor Based on Multiwalled Carbon Nanotube/Polyaniline Electronic Ink. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 1751-1759. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0447-5>
- [17] Lee, K., Kim, J., Park, G., *et al.* (2017) Feasibility Test of a Liquid Film Thickness Sensor on a Flexible Printed Circuit Board Using a Three-Electrode Conductance Method. *Sensors*, **17**, 42. <https://doi.org/10.3390/s17010042>
- [18] Chen, C., Ran, R., Yang, Z., *et al.* (2018) An Efficient Flexible Electrochemical Glucose Sensor Based on Carbon Nanotubes/Carbonized Silk Fabrics Decorated with Pt Microspheres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **256**, 63-70. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.067>
- [19] Wu, Y.S., Wu, Z.W. and Lee, C.L. (2019) Concave Pd Core/Island Pt Shell Nanoparticles: Synthesis and Their Promising Activities toward Neutral Glucose Oxidation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **281**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.042>
- [20] Lu, F., Zhang, C., Cheng, J., *et al.* (2018) Ball-Like Pt Nanoparticles on GO-Modified Carbon Fiber Cloth with High Electrocatalytic Activity for Methanol Oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, **13**, 9007-9016. <https://doi.org/10.20964/2018.09.67>
- [21] Dhara, K. and Mahapatra, D.R. (2018) Electrochemical Nonenzymatic Sensing of Glucose Using Advanced Nanomaterials. *Microchimica Acta*, **185**, 49. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2609-1>
- [22] Wang, G., He, X., Wang, L., *et al.* (2013) Non-Enzymatic Electrochemical Sensing of Glucose. *Microchimica Acta*, **180**, 161-186. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0923-1>
- [23] Pu, Z., Tu, J., Han, R., *et al.* (2018) A Flexible Enzyme-Electrode Sensor with Cylindrical Working Electrode Modified with a 3D Nanostructure for Implantable Continuous Glucose Monitoring. *Lab on a Chip*, **18**, 3570-3577. <https://doi.org/10.1039/C8LC00908B>