

基于单晶多孔钯纳米花的无酶型葡萄糖传感器研究

王强¹, 王其钰¹, 祁琨¹, 管伟明², 崔小强^{1*}

(1. 吉林大学 材料科学与工程学院 材料科学系, 长春 130012; 2. 昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要: 研究了单晶多孔钯纳米花的制备以及它作为无酶型葡萄糖传感器的催化性能。通过 XRD、TEM 以及 HRTEM 表征手段证实合成的产物为以 {100} 为主导晶面的单晶多孔钯纳米花, 并合成了与钯纳米花尺寸相近的钯纳米立方体和钯纳米八面体, 比较了 3 种纳米粒子对葡萄糖的催化能力。实验结果表明, 以 {100} 为主导晶面的单晶多孔钯纳米花和钯纳米立方体对葡萄糖的催化活性优于以 {111} 为主导晶面的钯纳米八面体。单晶多孔的钯纳米花是 3 者中催化活性最强, 具有较好的稳定性以及抗干扰能力, 检测范围为 0.05~6.5 mmol/L ($R^2=0.9984$), 最低检测限为 1 $\mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$), 灵敏度为 1.1721 $\mu\text{A}/(\text{mmol/L cm}^2)$ 。

关键词: 钯纳米花; 钯纳米立方体; 钯纳米八面体; 无酶型葡萄糖传感器

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0139-07

Study of the Non-enzymatic Glucose Sensor Based on Single-crystalline Porous Palladium Nanoflowers

WANG Qiang¹, Wang Qiyu¹, QI Kun¹, GUAN Weiming², CUI Xiaoqiang^{1*}

(1. Department of Materials Science, Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China;

2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The preparation method of single-crystalline porous Palladium nanoflowers and electrocatalytic performance for non-enzymatic glucose biosensor was studied. As-prepared nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), which confirm that the Palladium nanoflowers are single-crystalline nature and enclosed by {100} facets. Palladium nanocubes and Palladium nanooctahedrons with the same size as Palladium nanoflower were prepared, electrocatalytic performance for non-enzymatic glucose biosensor of three nanoparticles were compared. Experimental results show that Palladium nanoflowers and nanocubes enclosed by {100} have better catalytic performance than Palladium nanooctahedrons enclosed by {111} for non-enzymatic glucose biosensor. Single-crystalline porous Palladium nanoflowers have the best catalytic performance, good stability and resistance to interferences. The detection range is 0.05~6.5 mmol/L ($R^2=0.9984$), with a detection limit of 1 $\mu\text{mol/L}$ (signal-to-noise ratio of 3), and a sensitivity of 1.1721 $\mu\text{A}/(\text{mmol/L cm}^2)$.

Key words: palladium nanoflowers; palladium nanocubes; palladium nanooctahedrons; non-enzymatic glucose sensor

随着糖尿病病例的逐年递增, 血糖的临床检测和治疗显得尤为重要。因此, 葡萄糖传感器的研究

一直是化学与生物传感器研究的热点^[1]。按是否使用葡萄糖氧化酶(glucose oxidase, GOD)用于构建生

收稿日期: 2015-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(No. 21275064、No. 21075051)。

第一作者: 王强, 男, 硕士研究生, 研究方向: Cu、Pd 纳米材料与葡萄糖传感器。E-mail: wqiang13@mails.jlu.edu.cn

*通讯作者: 崔小强, 男, 教授, 研究方向: 表面等离子共振技术、生物传感器、纳米材料、生物/电分析化学等。E-mail: xqcui@jlu.edu.cn

物传感器, 可将葡萄糖电化学传感器分为有酶型葡萄糖电化学传感器和无酶型葡萄糖电化学传感器 2 种^[2]。然而, 有酶型葡萄糖电化学传感器存在许多不足, 如稳定性和重现性不好等, 使其在实际应用中受到了一定的条件限制^[2]。因此, 无酶型葡萄糖传感器的研制成为葡萄糖电化学传感器的一个研究热点。用于构建无酶型葡萄糖传感器的纳米材料修饰电极主要分为碳纳米管(CNTs)修饰电极、过渡金属纳米粒子修饰电极、纳米复合材料修饰电极以及磁性纳米材料修饰电极^[3]。其中, 用于构建无酶型葡萄糖传感器的过渡金属纳米粒子如铂^[4-5]、钯^[6-7]、金^[8-9]和钴^[10]等的催化性能不仅与粒子的大小有关, 还受其形貌、均一性和分散性的影响。

近年来, 过渡金属钯和钯基的纳米结构由于具有良好的催化性能和独特的化学物理性能, 并且在一氧化碳氧化^[11]、甲酸氧化^[12-13]、乙醇氧化反应^[14]以及无酶型葡萄糖传感器^[15]等领域得到广泛应用。为进一步提高钯纳米结构在无酶型葡萄糖传感器方面的应用, 本课题组将钯纳米粒子与石墨烯复合提高其分散性和比表面积, 使传感器的选择性和灵敏度得到提高^[6]。最近, 本课题组又以廉价的铜纳米线作为牺牲剂置换得到多孔的钯纳米管, 使传感器的检测范围得到拓宽^[16]。

本文合成了以{100}为主导晶面的单晶多孔钯纳米花, 并将其应用于无酶型葡萄糖传感器的研究。合成了与钯纳米花尺寸相近的钯纳米立方体和钯纳米八面体, 通过循环伏安曲线和安培计时电流密度响应曲线比较了以{100}为主导晶面和以{111}晶面为主导晶面的纳米粒子对葡萄糖的催化能力。实验结果表明, 以{100}为主导晶面的钯纳米花和钯纳米立方体对葡萄糖的催化活性优于以{111}为主导晶面的钯纳米八面体, 由于大的比表面积, 单晶多孔的钯纳米花催化活性最佳, 并且具有较好的稳定性、灵敏度和抗干扰能力。

1 实验

1.1 试剂和仪器

1.1.1 试剂

氯化钯(PdCl_2 , 99.999%), 葡萄糖(D-(+)-glucose, 99%), 氯钯酸钠(Na_2PdCl_4 , 99.9%)购于 Sigma-Aldrich。Nafion 溶液购于 Adamas-beta 化工有限公司。盐酸(HCl, 分析纯)、硫酸(H_2SO_4 , 分析纯)、甲醛(分析纯)和乙醇(分析纯)试剂购于北京化

工厂。氯钯酸溶液是由氯化钯和盐酸配制。抗坏血酸(AA, 分析纯)、尿酸(UA, 分析纯)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 分析纯)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分析纯)和氢氧化钠(NaOH, 分析纯)试剂购于国药集团化学试剂有限公司。实验用水为二次去离子水(DI), 25℃电阻率 $\geq 18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ 。

1.1.2 仪器

透射电子显微镜, 高分辨电子显微镜(HRTEM)图像由 JEM-2100F 透射电子显微镜获得, 高分辨电子显微镜图像对应的快速傅里叶变换图由 Gatan digital micrograph 软件转换得到。X 射线衍射图像是由 Bragg-Brentano 衍射仪(D8-tools, 德国)获得, 选用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)。电化学测试使用 CHI650D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司, 中国)进行的, 玻碳电极($d = 3 \text{ mm}$)作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极, 铂丝作为对电极, 三者组成三电极体系。

1.2 钯纳米花、钯立方体及钯八面体的制备

1.2.1 钯立方体种子的制备

钯纳米立方体种子的合成^[17]。将 45.6 mg CTAB 置于 20 mL 反应瓶中, 加入 10 mL 水, 95℃油浴恒温搅拌 5 min 后, 加入 0.5 mL 10 mmol/L H_2PdCl_4 溶液, 5 min 后, 加入 80 μL 0.1 mol/L 抗坏血酸溶液, 10 min 后反应停止, 将反应瓶置于 30℃水浴锅中以备后续使用。

1.2.2 钯纳米花的制备

钯纳米花是根据本课题组最近发表的论文合成^[14]。将 20 mL 0.1 mol/L CTAB 溶液置于 40 mL 反应瓶中, 40℃水浴充分搅拌, 然后, 注入 250 μL 10 mmol/L H_2PdCl_4 溶液, 充分搅拌 5 min 后, 将 360 μL 钯纳米立方体种子注入上述溶液中, 充分混合后, 400 μL 0.1 mol/L 抗坏血酸溶液加入到反应瓶中, 充分搅拌后, 停止搅动静置于 40℃水浴中, 12 h 后反应结束, 将所得到的悬浊液以 12000 r/min 的转速离心分离 5 min, 并用 DI 水洗涤 3 次, 可得到灰黑色悬浊液。

1.2.3 钯纳米立方体的制备

钯纳米立方体的制备与钯纳米花的制备相似, 不同的是加入 10 mmol/L H_2PdCl_4 的体积变为 500 μL , 钯纳米立方体种子的体积变为 140 μL , 其他步骤与钯纳米花的制备相同。

1.2.4 钯纳米八面体的制备

将 4 mL 合成的钯纳米立方体种子以 12000 r/min 的转速离心 5 min, 并用 DI 水洗涤 3 次, 除

去钯立方体种子表面大量的覆盖剂, 最后, 重新分散到 1 mL 水中, 充分超声 30 min。钯纳米八面体的制备^[18]。105 mg PVP, 100 μ L 甲醛, 0.3 mL 钯纳米立方体种子溶于 8 mL 水中, 然后, 3 mL 32 mmol/L Na_2PdCl_4 溶液加入上述溶液中, 60 $^\circ\text{C}$ 水浴恒温搅拌 5 min 后, 静置 3 h, 反应停止, 将所得到的悬浊液以 12000 r/min 的转速离心分离 5 min, 并用 DI 水洗涤 3 次, 最后得到灰黑色悬浊液。

1.2.5 玻碳电极的修饰

将合成的钯纳米花、钯纳米立方体以及钯八面体进行超声 30 min 处理, 分别取 8 μ L 悬浊液滴于磨好的玻碳电极表面(用 1、0.3 和 0.05 μm Al_2O_3 依次打磨), 室温真空干燥 2 h, 用 5 μ L Nafion (0.05%) 溶液覆盖修饰的玻碳电极表面, 真空干燥备用。

2 结果与讨论

2.1 表征

2.1.1 XRD 表征

图 1 是所合成的钯纳米花、钯纳米立方体、钯纳米八面体的 X 射线衍射谱图。从图 1 可见, 3 种纳米材料的 X 射线衍射谱图中在 $2\theta = 40.1, 46.7, 82.1^\circ$ 处出现衍射峰, 分别对应于 Pd (JCPDC#46-1043) 的 {111}、{200} 和 {311} 晶面。进一步分析显示, 钯纳米花与钯纳米立方体在 46.7 $^\circ$ 处的衍射峰强

度要高于其他衍射峰, 表明二者都是以 {100} 晶面为主导晶面的纳米粒子, 而钯纳米八面体则以 {111} 晶面为主导晶面的晶体结构。

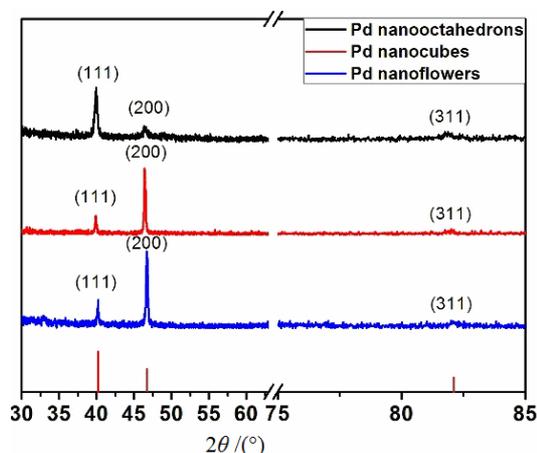


图 1 钯纳米立方体、钯纳米花和钯纳米八面体的 X 射线衍射谱图

Fig.1 XRD patterns of Pd nanocubes, Pd nanoflowers and Pd nanooctahedrons

2.1.2 TEM 和 HRTEM 表征

图 2 是合成的钯纳米花、钯纳米立方体、钯纳米八面体的透射电子显微镜(TEM)图和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)图。

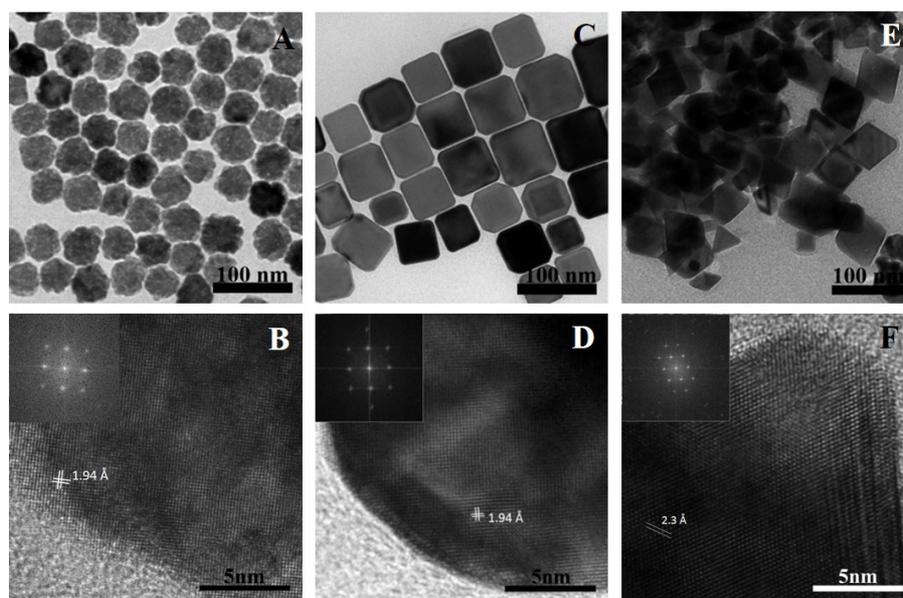


图 2 钯纳米花(A、B)、钯纳米立方体(C、D)和钯纳米八面体(E、F)的透射显微镜图及高分辨透射显微镜图(内插图是快速傅里叶变换图像)

Fig.2 TEM, HRTEM images of Pd nanoflowers (A, B), Pd nanocubes (C, D), Pd nanooctahedrons (E, F) (The insets are Fast Fourier transform (FFT) patterns)

从图 8 的 TEM 图像 A、C、E 可见, 3 种纳米结构的粒径均一, 分散性良好。进一步分析结果显示, 3 种纳米结构的粒子尺寸均在 65 nm 左右, 因此, 可以排除纳米材料的尺寸效应对后期性能测试的影响。从 HRTEM 图像 B、D、F 可以看到, 钯纳米花与钯纳米立方体的晶格间距均约为 1.94 Å, 对应于 Pd{100}晶面, 钯纳米八面体的晶格间距为 2.3 Å, 与 Pd{111}晶面相对应^[19]。从 HRTEM 图的内插图即快速傅里叶变换图像也可以看出, 钯纳米花与钯纳米立方体、钯纳米八面体均为单晶结构。

同一体系下, 产生钯纳米立方体和钯纳米花两种不同形貌的原因可以用反应动力学中的浓度梯度理论以及氧化刻蚀与还原理论共同进行解释^[14]。在

反应动力学所主导的反应体系中, 当浓度梯度不存在时, 所进行的是以{100}晶面为主导层逐步生长, 从而由小纳米立方体种子逐渐长成为较大的 Pd 纳米立方体; 当反应体系中存在浓度梯度时, 由于浓度梯度促使不同生长位点处 Pd 原子具有不同的沉积速率, 因此, 表面会形成非光滑的 Pd{100}晶面。同时, 在氧化刻蚀与还原剂还原的共同作用下, 最终形成了以{100}面为主导的 Pd 多孔纳米花结构。

2.2 电化学测试

2.2.1 钯纳米花的电化学表征

钯纳米花的电化学表征(如图 3)是在氮气饱和的 0.1 mol/L NaOH 溶液中完成的。

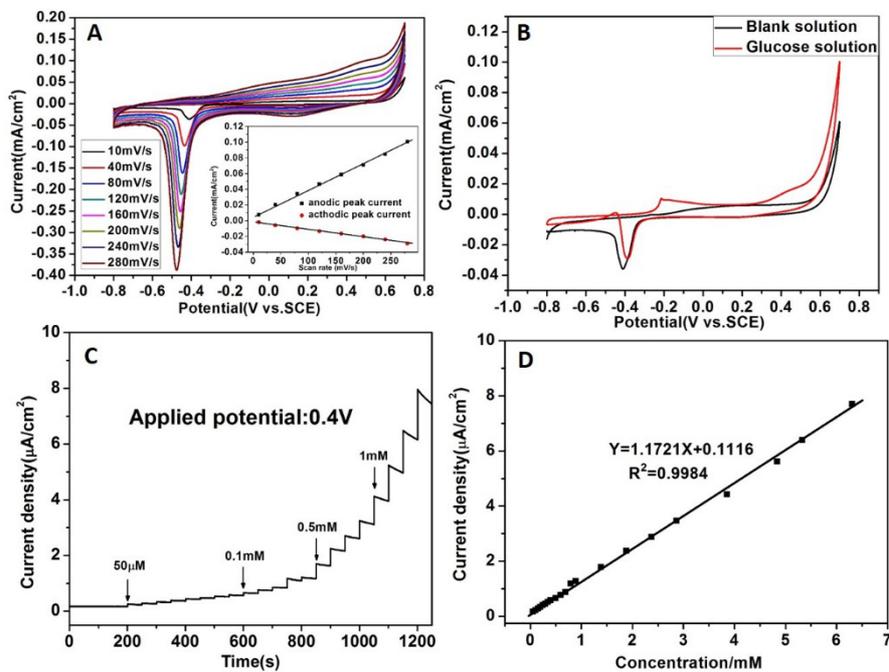


图 3 钯纳米花的电化学表征

[(A). 0.1 mol/L NaOH, 钯纳米花/玻碳电极在不同扫描速度下的循环伏安曲线以及峰电流密度的变化; (B). 在 0.1 mol/L NaOH 和 5 mmol/L 葡萄糖-0.1 mol/L NaOH, 钯纳米花/玻碳电极的循环伏安曲线; (C). 0.1 mol/L NaOH, 0.4 V, 连续加入葡萄糖的计时电流响应曲线; (D). 电流密度与葡萄糖浓度的线性关系]

Fig.3 Electro-chemical characterization of Pd nanoflowers

[(A). Cyclic voltammograms of Pd nanoflowers/GCE in 0.1 mol/L NaOH solution at different scan rates, plots of peak current density versus scan rates;

(B). CVs of Pd nanoflowers/GCE with and without 5 mmol/L glucose in 0.1 mol/L NaOH at a scan of 10 mV/s;

(C). Amperometric response of the Pd nanoflowers/GCE to the successive addition of glucose into 0.1 mol/L NaOH solution at 0.4 V;

(D)The linear relationship between the response current density and the glucose concentration is shown.

图 3(A)是在不同扫速(10~280 mV/s)下, 钯纳米花的循环伏安曲线变化, 在 0.5 V 处出现的氧化峰, 归因于钯氧化物的形成, 反扫过程中, 0.1 V 处出现的还原峰是由于钯氧化物的还原形成的, -0.45 V

处的还原峰归因于溶液中氧气的还原^[15]。循环伏安曲线的氧化还原峰电流密度随扫速的增加而变强, 内插图是氧化还原峰电流密度与扫速的线性关系, 良好的线性关系表明, 该电化学反应是表面控制过

程^[20-21]。图 3(B)的循环伏安曲线中,正扫过程中分别在-0.2 V 和 0.48 V 出现两个氧化峰, -0.2 V 处出现的氧化峰应归因于葡萄糖的电吸附形成中间产物, 0.48 V 处出现的氧化峰是由于钯纳米花表面形成的中间产物的进一步氧化形成的^[15]。安培计时电流法是用来评估葡萄糖传感器性能的最常用技术之一, 本文也用这种方法研究了钯纳米花修饰玻碳电极构建的无酶型葡萄糖传感器的性能。图 3(C)中, 钯纳米花修饰的电极对不同浓度的葡萄糖(0.05~6.5 mmol/L)响应较快, 随着葡萄糖浓度的增

加, 呈现很好的阶梯状曲线。图 3(D)显示该传感器的响应电流密度与葡萄糖浓度之间的线性关系, 检测线性范围为 0.05~6.5 mmol/L, 最低检测限为 1 $\mu\text{mol/L}$ (S/N=3), 相关系数(R)为 0.9984, 传感器的灵敏度为 1.1721 $\mu\text{A}/(\text{mmol/L cm}^2)$ 。

2.2.2 三种钯纳米粒子对葡萄糖的催化性能比较

图 4 为在 5 mmol/L 葡萄糖的 0.1 mol/L NaOH 溶液中经三种纳米钯修饰的玻碳电极的循环伏安测试图。

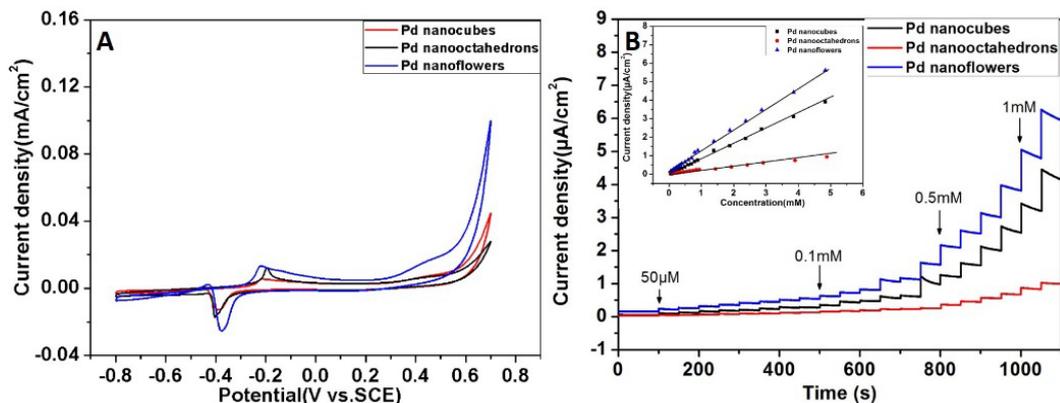


图 4 钯纳米立方体、钯纳米八面体和钯纳米花修饰的玻碳电极的循环伏安测试

[(A). 5 mmol/L 葡萄糖的碱性溶液中循环伏安曲线; (B) 0.1 mol/L NaOH, 0.4 V, 连续加入葡萄糖的计时电流响应曲线(内插图为响应电流密度与葡萄糖浓度的线性关系)]

Fig.4 Cyclic voltammetry test of Pd nanocubes/GCE, Pd nanooctahedrons/GCE and Pd nanoflowers/GCE

[(A) CVs in 5 mmol/L glucose. (B) Amperometric response to the successive addition of glucose into 0.1 mol/L NaOH solution at 0.4 V (the inset is linear relationship between the response current density and the glucose concentration)]

图 4(A)中, 以{100}晶面为主导晶面的钯纳米立方体和钯纳米花的氧化峰比以{111}晶面为主导晶面的钯纳米八面体强。图 4(B)为钯纳米立方体、钯纳米八面体和钯纳米花的安培计时电流密度响应曲线。从图 4(B)可以明显看出, 以{100}晶面为主导晶面的钯纳米立方体和钯纳米花的响应电流密度比以{111}晶面为主导晶面的钯纳米八面体高。图 4(B)内插图为响应电流密度与葡萄糖浓度的线

性关系, 也可以看出, 多孔的钯纳米花的灵敏度是三者中最好的。这是由于钯纳米花的多孔结构, 比表面积大, 因此, 催化性能比同等尺寸的钯纳米立方体要好。

2.2.3 钯纳米花传感器的抗干扰性和稳定性

采用计时电流法研究传感器的抗干扰性, 结果如图 5 所示。

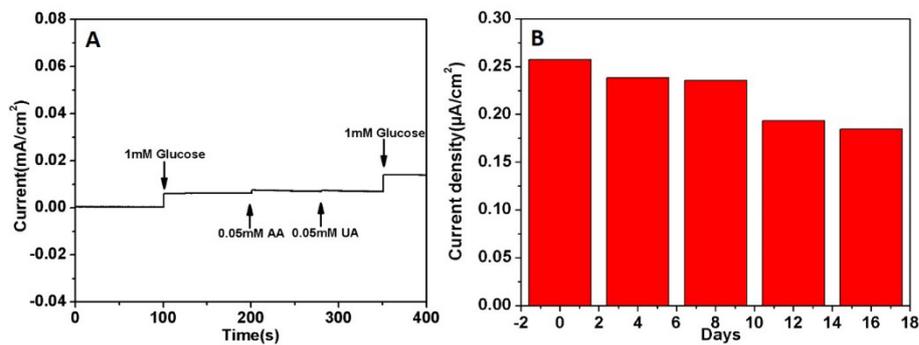


图 5 钯纳米花/玻碳电极传感器的抗干扰性和稳定性测试

[(A). 0.1 mol/L NaOH, 0.4 V, 传感器对于干扰物和葡萄糖的安培计时电流密度响应曲线; (B). 传感器每 4 天对 5 mmol/L 葡萄糖的电流密度曲线]

Fig.5 Anti-interference and stability of Pd nanoflowers/GCE

[(A). Typical current-time dynamic response towards interferences and glucose in NaOH (0.1 mol/L) at 0.4 V;

(B). Current densities to 0.5 mmol/L glucose tested every 4 days]

图 5(A)为钯纳米花修饰的玻碳电极在加入 1 mmol/L 葡萄糖以及干扰物抗坏血酸(AA, 0.5 mmol/L)和尿酸(UA, 0.5 mmol/L)的碱性溶液中的计时电流响应曲线。结果表明, 干扰物相对葡萄糖的响应电流密度可以忽略不计。电极于常温状态保存, 每 4 天对 5 mmol/L 葡萄糖进行测试, 响应电流密度变化如图 5(B)所示, 半个月后, 传感器的响应电流密度仍然能保持初始响应信号的 75%, 说明该无酶型葡萄糖传感器具有较好的稳定性。

3 结论

本文成功制备了以{100}晶面为主导晶面的单晶多孔钯纳米花, 并将其应用于无酶型葡萄糖传感器。通过 XRD、TEM 以及 HRTEM 表征了合成纳米粒子的形貌, 并且合成了与钯纳米花尺寸相近的钯纳米立方体和钯纳米八面体, 比较了 3 种纳米粒子对葡萄糖的催化能力。实验结果表明, 以{100}晶面为主导晶面的钯纳米花和钯纳米立方体比以{111}晶面为主导的钯纳米八面体的催化活性好, 由于大的比表面积, 以{100}为主导晶面的单晶多孔钯纳米花是三者中催化能力最强的, 并且具有较好的灵敏度、稳定性以及抗干扰能力。

参考文献:

- [1] Cash K J, Clark H A. Nanosensors and nanomaterials for monitoring glucose in diabetes[J]. Trends in Molecular Medicine, 2010, 16(12): 584-593.
- [2] Park S, Boo H, Chung T D. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors[J]. Analytica Chimica Acta, 2006, 556(1): 46-57.
- [3] Wang Guangfeng, He Xiuping, Wang Lingling, et al. Non-enzymatic electrochemical sensing of glucose[J]. Microchimica Acta, 2013, 180(3/4): 161-186.
- [4] Li Lihua, Zhang Weide. Preparation of carbon nanotubes supported platinum nanoparticles by an organic colloidal process for nonenzymatic glucose sensing[J]. Microchimica Acta, 2008, 163(3/4): 305-311.
- [5] Tang Hao, Chen Jinhua, Yao Shouzhao, et al. Amperometric glucose biosensor based on adsorption of glucose oxidase at platinum nanoparticle-modified carbon nanotube electrode[J]. Analytical Biochemistry, 2004, 331(1): 89-97.
- [6] Wang Qiyu, Cui Xiaoqiang, Chen Jianli, et al. Well-dispersed palladium nanoparticles on graphene oxide as a non-enzymatic glucose sensor[J]. Rsc Advances, 2012, 2(15): 6245-6249.
- [7] Ye Jyunsian, Chen Chinwei, Lee Chienliang. Pd nanocube as non-enzymatic glucose sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015, 208: 569-574.
- [8] Bai Yu, Yang Weiwei, Sun Ying, et al. Enzyme-free glucose sensor based on a three-dimensional gold film electrode[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2008, 134(2): 471-476.
- [9] Zhao Yue, Chu Jian, Li Shuhong, et al. Non-enzymatic electrochemical detection of glucose with a gold nanowire array electrode[J]. Electroanalysis, 2014, 26(3): 656-663.
- [10] Ding Yu, Wang Ying, Su Liang, et al. Electrospun Co(3)O(4) nanofibers for sensitive and selective glucose

- detection[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2010, 26(2): 542-548.
- [11] Xu Zhongning, Sun Jing, Lin Chensheng, et al. High-performance and long-lived Pd nanocatalyst directed by shape effect for CO oxidative coupling to dimethyl oxalate[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(2): 118-122.
- [12] Wang Xiuxin, Yang Jiandong, Yin Huajie, et al. "Raisin bun"-like nanocomposites of palladium clusters and porphyrin for superior formic acid oxidation[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(19): 2728-2732.
- [13] Zhao Hong, Yang Jun, Wang Lei, et al. Fabrication of a palladium nanoparticle/graphene nanosheet hybrid via sacrifice of a copper template and its application in catalytic oxidation of formic acid[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(7): 2014-2016.
- [14] Qi Kun, Wang Qiyu, Zheng Weitao, et al. Porous single-crystalline palladium nanoflowers with enriched {100} facets for highly enhanced ethanol oxidation[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(24): 15090-15097.
- [15] Chen Xiaomei, Lin Zhijie, Chen Dejun, et al. Nonenzymatic amperometric sensing of glucose by using palladium nanoparticles supported on functional carbon nanotubes[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2010, 25(7): 1803-1808.
- [16] Wang Qiang, Wang Qiyu, Qi Kun, et al. In situ preparation of porous Pd nanotubes on a GCE for non-enzymatic electrochemical glucose sensors[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7: 8605-8610.
- [17] Niu Wenxin, Zhang Weiqing, Firdoz Shaik, et al. Controlled synthesis of palladium concave nanocubes with sub-10-nanometer edges and corners for tunable plasmonic property[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(6): 2180-2186.
- [18] Jin Mingshang, Zhang Hui, Xie Zhaoxiong, et al. Palladium nanocrystals enclosed by {100} and {111} facets in controlled proportions and their catalytic activities for formic acid oxidation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(4): 6352-6357.
- [19] Zhao Xu, Chen Sheng, Fang Zhicheng, et al. Octahedral Pd@Pt_{1.8}Ni core-shell nanocrystals with ultrathin PtNi alloy shells as active catalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(8): 2804-2807.
- [20] Bao Shujuan, Li Changming, Zang Jianfeng, et al. New nanostructured TiO₂ for direct electrochemistry and glucose sensor applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18(4): 591-599.
- [21] Lu Limin, Li Hongbo, Qu Fengli, et al. In situ synthesis of palladium nanoparticle-graphene nanohybrids and their application in nonenzymatic glucose biosensors[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2011, 26(8): 3500-3504.