

# Ni(OH)<sub>2</sub>@Co(OH)<sub>2</sub>核壳结构的构建及其在抗坏血酸电化学传感器中的应用

刘宇苗<sup>1,2</sup>, 陈志谦<sup>1</sup>, 田亮亮<sup>2\*</sup>

(1.西南大学材料与能源学院, 重庆 400715; 2.重庆文理学院电子信息与电气工程学院, 重庆 402160)

**摘要:**二维过渡金属材料因其特殊的物理结构在电催化领域具有广阔的应用前景,然而巨大的纵向比表面积使其容易发生团聚,限制了电催化性能的提高。采用协同腐蚀沉淀法(CEP)将Co(OH)<sub>2</sub>纳米片[Co(OH)<sub>2</sub>NSs]生长在Ni(OH)<sub>2</sub>纳米笼[Ni(OH)<sub>2</sub>NCs]支架上,改善了其团聚问题。作为抗坏血酸(AA)检测电极,Ni(OH)<sub>2</sub>NCs@Co(OH)<sub>2</sub>NSs/玻碳电极[Ni(OH)<sub>2</sub>NCs@Co(OH)<sub>2</sub>NSs/GCE]在2.5~1.55 mmol/L范围内,灵敏度高达113 μA/(mmol/L·cm<sup>2</sup>),高于Co(OH)<sub>2</sub>NSs/GCE和Ni(OH)<sub>2</sub>NCs/GCE,证明将二维过渡金属材料固定在空心支架上可有效提高电催化活性。

**关键词:**Co(OH)<sub>2</sub>纳米片;Ni(OH)<sub>2</sub>纳米笼;协同腐蚀沉淀法;电化学传感器;抗坏血酸

中图分类号:O643

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)11-0101-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.11.022

## Construction of Ni(OH)<sub>2</sub>@Co(OH)<sub>2</sub> core-shell structure and its applications in electrochemical sensor for ascorbic acid

LIU Yu-miao<sup>1,2</sup>, CHEN Zhi-qian<sup>1</sup>, TIAN Liang-liang<sup>2\*</sup>

(1.School of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2.School of Electronic Information and Electrical Engineering, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

**Abstract:**Two-dimensional (2D) transition metal materials have broad application prospects in electrocatalysis due to their special physical structure. However, they are prone to agglomeration owing to huge longitudinal specific surface, which limits their electroactivity. In this work, Co(OH)<sub>2</sub> nanosheets (Co(OH)<sub>2</sub> NSs) grow on Ni(OH)<sub>2</sub> nanocages (Ni(OH)<sub>2</sub> NCs) through using a coordinated etching and precipitation (CEP) method to prevent agglomeration. As an detection electrode for ascorbic acid, Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/glassy carbon electrode (Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE) presents a sensitivity as high as 113 μA/(mmol·L<sup>-1</sup>·cm<sup>2</sup>) between 2.5 μmol·L<sup>-1</sup>–1.55 mmol·L<sup>-1</sup>, which is higher than Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE [98 μA/(mmol·L<sup>-1</sup>·cm<sup>2</sup>)] and Ni(OH)<sub>2</sub> NCs/GCE [84 μA/(mmol·L<sup>-1</sup>·cm<sup>2</sup>)]. It is verified that the deposition of 2D transition metal materials onto hollow scaffolds can effectively improve the electrocatalytic activity.

**Key words:**Co(OH)<sub>2</sub> nanosheet; Ni(OH)<sub>2</sub> nanocage; coordinated etching and precipitation; electrochemical sensor; ascorbic acid

抗坏血酸(AA)是人体中重要的抗氧化剂,起到维持体内化学平衡的作用,AA的生理水平失调会导致溶血、下痢、尿酸结石等疾病,其浓度的精准检测在临床诊断中具有重要意义<sup>[1-2]</sup>。在AA的检测手段中,电化学方法以其灵敏度高、响应快、检测限低等优点备受关注<sup>[3-4]</sup>。目前常用的电化学检测电极为贵金属电极,虽然贵金属具有高的催化活性,但其本身易毒化,高浓度待测物情况下活性明显下降,并且其价格高、储量少,不适宜大规模应用。

过渡金属氢氧化物有高活性的氧化还原电子对,且价格低廉,是理想的电催化材料<sup>[5-6]</sup>。近年

来,研究者们将过渡金属纳米化获得了不同结构的电催化剂,通过形貌的控制改善了动力学,提高电催化活性<sup>[7-8]</sup>。二维纳米材料具有各向异性的表面结构和丰富的反应活性位点,有助于物质传输和电子转移,在电催化领域具有特殊的应用前景。然而二维材料虽有大的纵向比表面积,极易团聚,导致活性位点减少,催化活性受限;将二维材料生长在载体上可以起到固定作用,减少团聚,从而获得更高的电催化活性。

Co(OH)<sub>2</sub>为典型的过渡金属氢氧化物,在电催化过程中产生的Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup>电子对具有很高的活性,

收稿日期:2021-07-02;修回日期:2021-08-29

基金项目:国家自然科学基金(21403020)

作者简介:刘宇苗(1996-),男,硕士研究生,研究方向为电化学生物传感器,1490016990@qq.com;田亮亮(1984-),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事纳米催化剂研究,通讯联系人,tianll07@163.com。

在电催化领域具有很好的应用前景<sup>[9]</sup>。笔者利用两步 CEP 方法将二维的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  NSs 生长在空心的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  NCs 上,可防止  $\text{Co}(\text{OH})_2$  NSs 的团聚,提高电催化活性。

## 1 实验

### 1.1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ NCs@ $\text{Co}(\text{OH})_2$ NSs 的制备

首先根据之前的工作合成立方  $\text{Cu}_2\text{O}$  模板<sup>[10]</sup>。然后将  $\text{Cu}_2\text{O}$  (40 mg)、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (14 mg) 和 PVP (1.32 g) 分散在 20 mL 去离子水和 20 mL 乙醇的混合溶液中,超声 5 min。随后加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (16 mL, 1 mol/L) 反应 5 min,离心洗涤得到  $\text{Cu}_2\text{O}@$  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  NCs。最后将得到的  $\text{Cu}_2\text{O}@$  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  NCs 与  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (14 mg) 和 PVP (1.32 g) 重新分散在 20 mL 去离子水和 20 mL 乙醇混合溶液中,加入  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (16 mL, 1 mol/L),在室温下搅拌反应 30 min,离心洗涤,60℃干燥 12 h。

### 1.2 电化学测试

所有电化学测试在 CHI760E 电化学工作站上进行,电解液为 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液 (PBS, pH 7.0)。铂电极 ( $\Phi=2$  mm) 和  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (饱和 KCl 溶液) 分别作为对电极和参比电极。GCE 使用前用  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  抛光 (50 nm),并用乙醇和水清洗。将活性物质分散于 0.1% Nafion 溶液中,形成 5 mg/mL 悬浊液。将 5  $\mu\text{L}$  悬浮液滴涂在 GCE 上,室温干燥得到工作电极。采用循环伏安法 (CV) 和计时安培法 (CA) 评估修饰电极的电化学活性。

## 2 结果讨论

### 2.1 结构表征

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  NCs@ $\text{Co}(\text{OH})_2$  NSs 的制备原理图如图 1 所示。

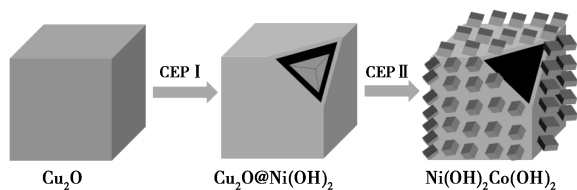
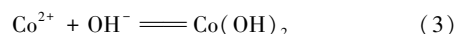
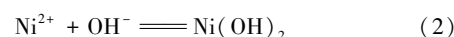
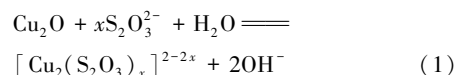


图 1 制备流程图

由图 1 中可以看出,在 CEP I 阶段, $\text{Ni}^{2+}$  首先吸附在  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  引入后, $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  相互作用形成  $[\text{Cu}_2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_x]^{2-2x}$  和  $\text{OH}^-$  [见式 (1)], $\text{OH}^-$  与  $\text{Cu}_2\text{O}$  表面吸附的  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  结合形成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  壳层 [见式 (2)]<sup>[11]</sup>。在 CEP II 阶段,

$\text{Co}^{2+}$  首先吸附在  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  壳层上,引入  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  后重复发生上述 CEP 过程,在  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  外围形成  $\text{Co}(\text{OH})_2$  片层 [见式 (3)]<sup>[12]</sup>。随后  $\text{Cu}_2\text{O}$  被  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  腐蚀完毕,形成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  NCs@ $\text{Co}(\text{OH})_2$  NSs 空心结构。



样品的 XRD 和 XPS 图谱如图 2 所示。从图 2 (a) 谱线 1 中可以看出, $\text{Cu}_2\text{O}$  的衍射峰与 JCPDS 99-0041 卡片对应,说明制备的  $\text{Cu}_2\text{O}$  为立方相。从图 2(a) 谱线 2 中可以看出,最终样品的 XRD 图谱中没有发现  $\text{Cu}_2\text{O}$  的峰,观察到位于 19.1、32.5、38.0° (JCPDS 74-1057) 和 38.6、52.2、59.6° (JCPDS 02-1112) 2 套衍射峰,说明产物为  $\text{Co}(\text{OH})_2$  和  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的混合物。为进一步确定物相,采用 XPS 对最终样品进行了测试,最终产物含有 O、Co 和 Ni 元素。从图 2 (b) 可以看出,位于 796.5 eV 和 781.3 eV 的峰对应于  $\text{Co } 2p_{1/2}$  和  $\text{Co } 2p_{3/2}$ ,表明 Co 元素以二价的形式存在<sup>[13]</sup>。从图 2 (c) 中可以看出,位于 854.7 eV 和 872.3 eV 处的峰分别对应于  $\text{Ni } 2p_{3/2}$  和  $\text{Ni } 2p_{1/2}$ ,表明 Ni 元素以二价的形式存在<sup>[14]</sup>。从图 2 (d) 可以看出,O 元素的峰位于 531.1 eV,对应于  $\text{OH}^-$  中的 O,说明了 Co 和 Ni 以氢氧化物的形式存在<sup>[15]</sup>。通过 XRD 和 XPS 的结果分析可以证明,成功制备了  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Co}(\text{OH})_2$ 。

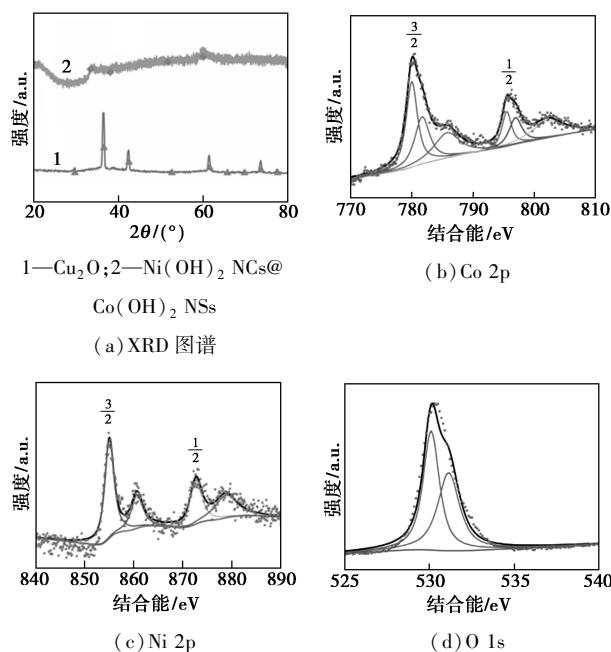


图 2 XRD 和 XPS 图谱

不同反应阶段产物的形貌图如图 3 所示。从图 3(a) 可以看出, Cu<sub>2</sub>O 模板为立方体结构, 边长约为 500 nm, 表面较为平滑。从图 3(b) 中可以看出, Cu<sub>2</sub>O 经过 CEP I 过程以后被 Ni(OH)<sub>2</sub> 壳层包围在内部, 尺寸变小。从图 3(c) 中可以看出, 经过 CEP II 过程以后, 样品仍然保持立方形态, 边长为 500 nm, 表面出现片状结构。从图 3(d) 中可以看出, Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs 呈立方体空心结构, 壁厚约为 60 nm。从图 3(e) 中可以看出, 间距为 0.18 nm 的晶格, 该间距对应于六角 Co(OH)<sub>2</sub> 的(104)晶面, 明确了片状材料为 Co(OH)<sub>2</sub>, 这一结果与 XRD 和 XPS 分析一致。综上, 通过 2 次 CEP 过程成功将 Co(OH)<sub>2</sub> NSs 固定在了 Ni(OH)<sub>2</sub> NCs 空心支架上, 增大了比表面积, 提供了更多的活性位点, 同时外围网状的 Co(OH)<sub>2</sub> 提供了大量的扩散通道, 有利于待测物和中间产物的渗透和吸脱附。

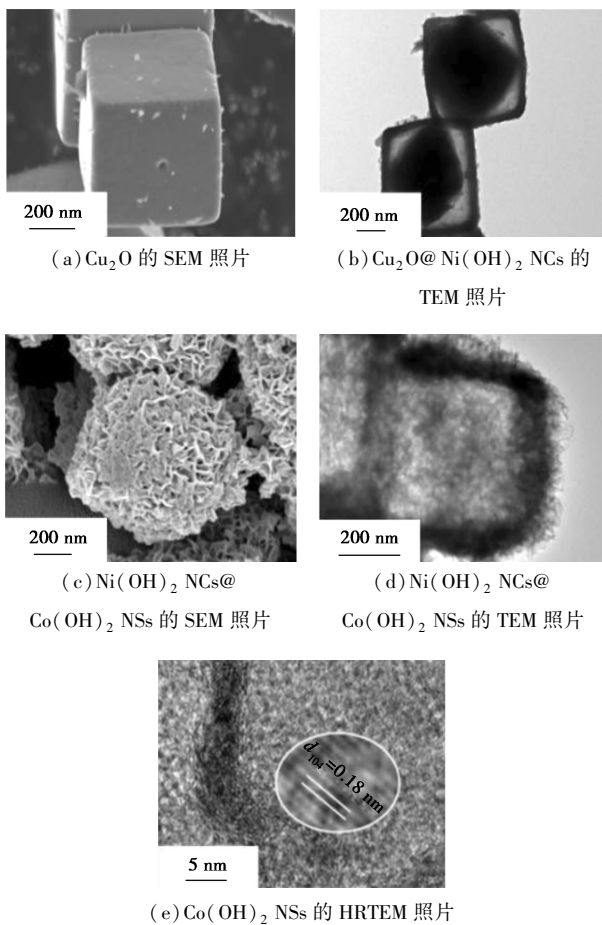
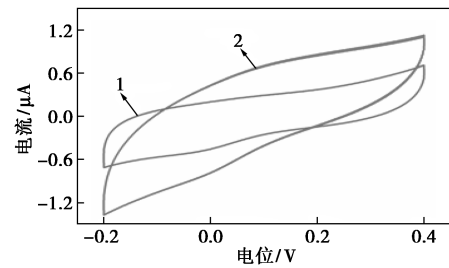


图 3 不同反应阶段产物的形貌

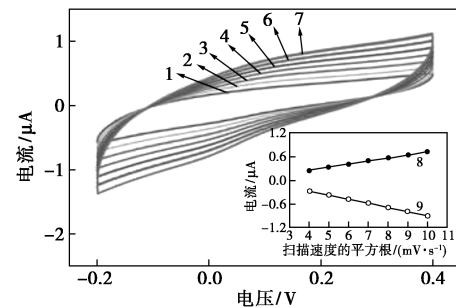
## 2.2 电化学性能测试

Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 的电化学表征结果如图 4 所示。



1—不含 AA; 2—含 50 μmol/L AA

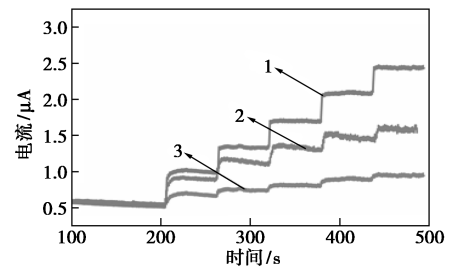
(a) Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 在 50 mV/s 下的 CV 曲线



1—16 mV/s; 2—25 mV/s; 3—36 mV/s; 4—49 mV/s;

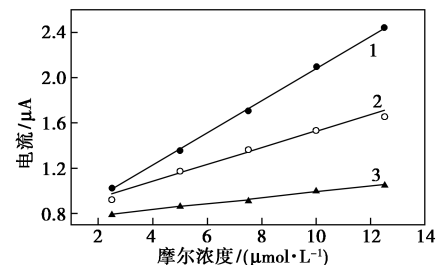
5—64 mV/s; 6—81 mV/s; 7—100 mV/s; 8—氧化峰; 9—还原峰

(b) Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 在不同扫描速率下的 CV 曲线(插图为扫描速度平方根与峰电流的关系)



1—0.15 V; 2—0.2 V; 3—0.1 V

(c) 不同电位下的 *i-t* 曲线



1—0.15 V; 2—0.2 V; 3—0.1 V

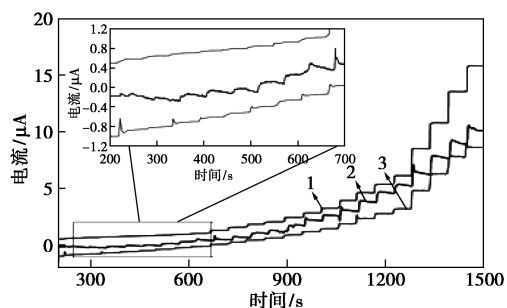
(d) 不同电位下 AA 摩尔浓度和响应电流的关系

图 4 Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 的电化学表征

从图 4(a) 中可以看出, 加入 AA 以后, 响应电流明显增加, 说明电极有催化活性。从图 4(b) 中可以看出, 氧化峰/还原峰分别出现右移/左移, 表明电

极过程为准可逆。从 4(d) 中可以看出,氧化还原峰的峰电流与扫描速率的平方根成正比,表明电极过程为扩散控制<sup>[16]</sup>。

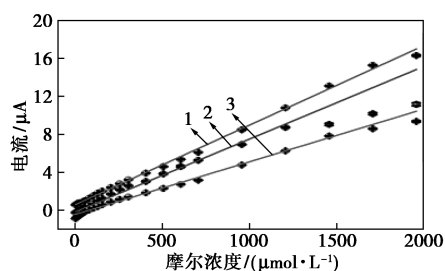
3 种电极的  $i-t$  曲线如图 5 所示。



1—Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE;

2—Co(OH)<sub>2</sub> NCs/GCE; 3—Ni(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE

(a) 0.15 V 下不同电极的  $i-t$  曲线



1—Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE;

2—Co(OH)<sub>2</sub> NCs/GCE; 3—Ni(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE

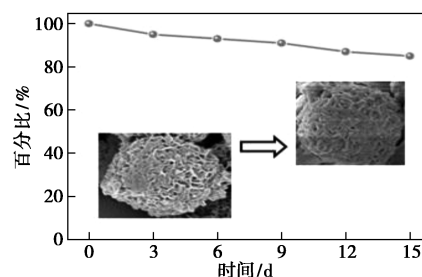
(b) 0.15 V 下 AA 浓度和响应电流的关系

图 5 3 种电极的  $i-t$  曲线

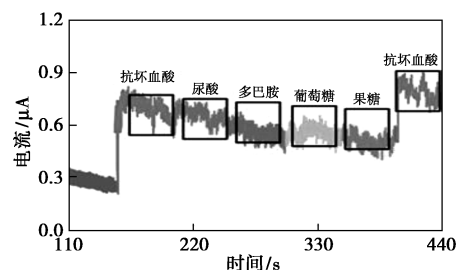
从图 5(a) 中可以看出, Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 的电流响应最高, Ni(OH)<sub>2</sub> NCs/GCE 的电流响应最低。从图 5(b) 中可以看出, Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 在 2.5~1.55 mmol/L 之间响应电流与 AA 浓度呈线性关系, 方程为  $y = 0.008x + 0.62$ , 灵敏度高达 113  $\mu\text{A}/(\text{mmol}/\text{L} \cdot \text{cm}^2)$ , 响应时间为 0.51 s, 检测限仅为 2.5  $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。Ni(OH)<sub>2</sub> NCs/GCE 线性工作范围为 5  $\mu\text{mol}/\text{L}$ ~1.25 mmol/L, 灵敏度为 84  $\mu\text{A}/(\text{mmol}/\text{L} \cdot \text{cm}^2)$ , 响应时间为 0.58 s, 检测限为 5  $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 线性工作范围为 7.5  $\mu\text{mol}/\text{L}$ ~1.5 mmol/L, 灵敏度为 98  $\mu\text{A}/(\text{mmol}/\text{L} \cdot \text{cm}^2)$ , 响应时间为 0.63 s, 检测限为 7.5  $\mu\text{mol}/\text{L}$ 。Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 具有更高的灵敏度、更低的检测限和更快的响应速度。与 Ni(OH)<sub>2</sub> NCs/GCE 相比, Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 具有更高的电子收集和转移的效率, 这是因为二维的 Co(OH)<sub>2</sub> NSs 增大了比表面积; 与 Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 相比, Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@

Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 保留了更多的活性位点和扩散通道, 这是因为 Ni(OH)<sub>2</sub> NCs 防止了 Co(OH)<sub>2</sub> NSs 团聚。因此, 将 Co(OH)<sub>2</sub> NSs 固定在 Ni(OH)<sub>2</sub> NCs 上可显著提高电催化性能。

电极的稳定性和选择性测试结果如图 6 所示。



(a) 响应电流随时间的变化



(b) Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 的选择性测试

图 6 电极的稳定性和选择性测试

从图 6(a) 中可以看出, 15 d 后电极响应仍为初始的 83%, 表现出优异的稳定性。Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 表面的三维孔状结构释放了氧化还原过程中的应力, 提高了电极的稳定性<sup>[17]</sup>。为了评价电极的选择性, 在  $i-t$  测试过程中每 50 s 加入 1 次 50  $\mu\text{mol}/\text{L}$  的干扰物质。从图 6(b) 中可以看出, Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 对尿酸、果糖、葡萄糖没有明显的响应, 葡萄糖的干扰电流介于 1.5%~8.1% 之间。在 4 倍干扰物质存在的情况下, 第 2 次加入 AA 后, 电流响应仍然保持了初始的 87%, 说明电极具有优异的抗干扰性。由以上分析可知, 该电极不仅具有高的灵敏度、低的检测限和快的响应速度, 而且具有很强的抗干扰能力和可靠的稳定性, 在 AA 检测领域具有良好的应用前景。

### 3 结论

首先制备了立方 Cu<sub>2</sub>O 模板, 随后采用 2 次 CEP 过程得到了 Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs, 再将样品涂在 GCE 上得到修饰电极。作为 AA 检测电极, Ni(OH)<sub>2</sub> NCs@Co(OH)<sub>2</sub> NSs/GCE 在 0.15 V 时响应最高, 在 2.5  $\mu\text{mol}/\text{L}$ ~1.55 mmol/L 范围内灵敏度为 113  $\mu\text{A}/(\text{mmol}/\text{L} \cdot \text{cm}^2)$ , 检测限为

2.5 μmol/L, 证明二维材料固定在三维空心支架上有利于提高电催化活性。

### 参考文献

- [1] Elkesh A, Qari S H, Mazrou Y, *et al.* Exogenous ascorbic acid induced chilling tolerance in tomato plants through modulating metabolism, osmolytes, antioxidants, and transcriptional regulation of catalase and heat shock proteins [J]. *Plants-Basel*, 2020, 9(4): 431-433.
- [2] Iranmanesh T, Foroughi M M, Jahani S, *et al.* Green and facile microwave solvent-free synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticle-decorated CNTs as a quadruplet electrochemical platform for ultrasensitive and simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine, uric acid and acetaminophen [J]. *Talanta*, 2020, 207: 120318-120320.
- [3] 杜科志, 杜海军, 张艳, 等. 石墨烯电化学传感器检测 4-氯苯氧乙酸的研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(9): 237-240.
- [4] 张东霞, 黑莎莎, 张永明. 基于聚 L-精氨酸修饰玻碳电极的抗坏血酸电化学传感器的研究 [J]. *现代化工*, 2015, 35(8): 187-189.
- [5] Burke M S, Enman L J, Batchellor A S, *et al.* Oxygen evolution reaction electrocatalysis on transition metal oxides and (oxy) hydroxides: Activity trends and design principles [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(22): 7549-7558.
- [6] Luo Y, Li X, Cai X, *et al.* Two-dimensional MoS<sub>2</sub> confined Co(OH)<sub>2</sub> electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline electrolytes [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4565-4573.
- [7] Han K N, Li C A, Bui M P, *et al.* Control of ZnO morphologies on carbon nanotube electrodes and electrocatalytic characteristics toward hydrazine [J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(3): 938-940.
- [8] Jena B K, Raj C R. Morphology dependent electrocatalytic activity of Au nanoparticles [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(6): 951-954.
- [9] Ma R, Takada K, Fukuda K, *et al.* Phase transitions-topochemical synthesis of monometallic (Co<sup>2+</sup>-CO<sup>3+</sup>) layered double hydroxide and its exfoliation into positively charged Co(OH)<sub>2</sub> nanosheets [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47(1): 86-89.
- [10] He G, Tian L, Cai Y, *et al.* Sensitive nonenzymatic electrochemical glucose detection based on hollow porous NiO [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2018, 13(1): 1-10.
- [11] Yang T, Tian L, Zhou E, *et al.* Design of Ni(OH)<sub>2</sub> nanocages@MnO<sub>2</sub> nanosheets core-shell architecture to jointly facilitate electrocatalytic dynamic for highly sensitive detection of dopamine [J]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 143: 111634-111636.
- [12] Chen D, Tian L, Yin C, *et al.* Decoration of CuS nanocages with internal and external Co(OH)<sub>2</sub> nanosheets to jointly promote electrocatalytic activity for the highly sensitive detection of glucose [J]. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2020, 323: 128692-128695.
- [13] Huang M Q, Liu W W, Wang L, *et al.* Self-transforming ultrathin alpha-Co(OH)<sub>2</sub> nanosheet arrays from metal-organic framework modified graphene oxide with sandwichlike structure for efficient electrocatalytic oxygen evolution [J]. *Nano Research*, 2020, 13(3): 810-817.
- [14] Lu J, Ji S, Kannan P, *et al.* Hydrophilic Ni(OH)<sub>2</sub>@CoB nanochains with shell-core structure as an efficient catalyst for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 844: 156129-156131.
- [15] Sha L N, Ye K, Yin J L, *et al.* In situ grown 3D hierarchical MnCo<sub>2</sub>O<sub>4.5</sub>@Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheet arrays on Ni foam for efficient electrocatalytic urea oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122603-122605.
- [16] Guascito M R, Filippo E, Malitesta C, *et al.* A new amperometric nanostructured sensor for the analytical determination of hydrogen peroxide [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2008, 24(4): 1057-1063.
- [17] Chen J, Wu X, Selloni A. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(24): 29-34. ■
- [13] Xun D, Zhao B Q. Crystallization kinetics, morphology, and hydrolytic degradation of novel biobased poly (butylenesuccinate-co-decamethylene succinate) copolyesters [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 137: 197-204.
- [14] Nissapa Wattanawong, Kanchana Chatchaipaboon, Natchanan Sreekirin, *et al.* Fabrication of poly (butylene succinate) composite films with silver doped ZSM-5; Effect of silver ZSM-5 on antibacterial activity and biodegradable behavior [J]. *Materials Science Forum*, 2020, 5951: 256-261.
- [15] 黄媚章, 唐义祥. PBS 改性研究及其发展前景 [J]. *包装世界*, 2014, (3): 40-41.
- [16] 李纪伟. 不同链/支比热塑性淀粉/聚丁二酸丁二醇酯共混材料的制备与性能研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2013.
- [17] Huang Lijie, Zhao Hanyu, Xu Hao, *et al.* Study of 4,4'-methylene diisocyanate phenyl ester-modified cassava residues/polybutylene succinate biodegradable composites: Preparation and performance research [J]. *Processes*, 2019, 7(9): 588-602.
- [18] 李立新, 金淑兰, 柴丽琴, 等. 可生物降解聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 纤维的染色性能研究 [J]. *丝绸*, 2020, 57(8): 12-18.
- [19] Narumon Seeponkai, Krisana Poolsawat. Physical and mechanical properties of poly (butylene succinate) and poly (lactic acid) under landfill conditions [J]. *Key Engineering Materials*, 2020, 6036: 245-252.
- [20] 姜向升, 陈英红, 王萌, 等. 微型注塑对聚乳酸/聚丁二酸丁二醇酯共混物的形貌结晶和力学性能的影响 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(6): 70-78. ■

(上接第 100 页)