

银/氧化铜纳米带/泡沫铜复合电极的制备及其在双氧水电化学传感器中的应用

田亮亮^{1,2*}

(1. 重庆交通职业学院路桥与建筑学院, 重庆 402260;
2. 重庆文理学院新材料技术研究院, 重庆 402160)

摘要:二维过渡金属材料特殊的各向异性结构使其在电催化领域具有潜在的应用,然而其单一的表面性质和不足的导电性限制了电催化活性的进一步提高。首先采用原位化学氧化在泡沫铜(CF)表面制备CuO纳米带(CuO NBs),进而在其表面修饰纳米银颗粒(Ag NPs),以达到改善导电性和界面性质的目的。结果表明,作为H₂O₂的检测电极,AgNPs/CuO NBs/CF电极在1.5 μmol/L~2.5 mmol/L之间的灵敏度高达181.2 μA/(mmol/L·cm²),该灵敏度高于CuO NBs/CF电极[126.4 μA/(mmol/L·cm²)]和CF电极[98.8 μA/(mmol/L·cm²)],证明通过Ag NPs修饰可以有效提高CuO NBs的电催化活性。

关键词: CuO纳米带; 纳米银; 电催化; 传感器; 双氧水

中图分类号: O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)12-0127-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.12.026

Preparation of Ag/CuO nanobelts/copper foam composite electrode and its application in electrochemical hydrogen peroxide sensors

TIAN Liang-liang^{1,2*}

(1. School of Architecture and Luqiao, Chongqing Vocational College of Transportation, Chongqing 402260, China;
2. New Materials Research Institute, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

Abstract: Two-dimensional transition metals have potential applications in electrocatalysis sector due to their special structural and morphologic anisotropies. However, their monotonous surface properties and insufficient electrical conductivity limit the further improvement of their electrocatalytic activity. At first, CuO nanobelts (CuO NBs) are prepared on copper foam (CF) by in-situ chemical oxidation, and then silver nanoparticles (Ag NPs) are decorated on the nanobelts to improve the conductivity and interface properties. As a detection electrode for H₂O₂, Ag NPs/CuO NBs/CF electrode displays a sensitivity of 181.2 μA·mM⁻¹·cm⁻² between 1.5 μM and 2.5 mM, which is higher than those of CuO NBs/CF (126.4 μA·mM⁻¹·cm⁻²) and CF electrode (98.8 μA·mM⁻¹·cm⁻²). It demonstrates that the decoration of Ag NPs can effectively improve the electrocatalytic activity of CuO NBs. Moreover, the decoration of precious metals also provides ideas for the improvement of electrocatalytic activity of other two-dimensional transition metal materials.

Key words: CuO nanobelts; Ag nanoparticles; electrocatalysis; sensor; hydrogen peroxide

过氧化氢又称双氧水,是一种重要的无机化工产品,在医药、环保、食品、纺织、电子等领域具有广泛的应用,然而过量的双氧水残留则会对人体、环境、食品安全等带来负面影响,因此对双氧水浓度的检测具有非常重要的现实意义^[1-2]。在双氧水的检测方法中,电化学检测技术与其他手段相比具有灵敏度高、响应迅速、价格低廉等优势,受到科研工作者的青睐。目前常用的电化学检测方法是基于辣根过氧化物酶的电极,虽然物质酶具有极高的选择性,但是酶本身价格昂贵、易失活,转移和保存困难,并不能满足实际的应用需求^[3-4]。人们采用贵金属

的化学修饰电极替代传统物质酶电极,一定程度上解决了稳定性的问题,然而贵金属电极的成本仍然非常高,限制了其大规模的使用。

过渡金属氧化物储量大、价格低廉,提供的高活性氧化还原金属电对保证了其电催化活性,成为近些年来的研究热点^[5-6]。其中氧化铜是典型的过渡金属氧化物,氧化还原过程中产生的高活性Cu²⁺/Cu³⁺电对使其在电催化领域具有广阔的应用前景^[7-8]。随着纳米技术的发展,纳米化成为获取高活性电催化剂的有效途径。然而纳米颗粒由于表面效应的存在容易团聚,导致比表面积减小,同时带来

收稿日期:2020-08-04;修回日期:2020-10-10

基金项目:国家自然科学基金(21403020)

作者简介:田亮亮(1984-),男,博士,副教授,硕士生导师,主要从事纳米催化剂研究,通讯联系人,tianll07@163.com。

物质传输和电子转移动力学上的困难,并不能达到理想的效果。在构效关系的启发下,科研工作者们设计了大量不同结构的电极材料,期望通过微观形貌的调控改善电催化动力学,从而获得更高的电催化活性^[9-10]。其中二维纳米材料具有各向异性的形貌和稳定的组织结构,能够提供稳定的催化表面,同时加速催化电子的收集和转移效率,在电催化领域具有潜在的应用。然而作为电催化材料,单一的二维结构存在以下无法避免的缺点:二维材料具有巨大的纵向比表面积,使其容易发生团聚、比表面积减少、扩散通道关闭;单一二维材料的表面性质单一,电催化产生的中间产物容易均匀地吸附在活性位点上,使电催化活性在高浓度待测物情况下急剧下降。

笔者通过对泡沫铜的原位化学氧化获得二维氧化铜材料,并采用浸渍法在其表面负载 Ag NPs,泡沫铜的存在很大程度上固定了二维氧化铜,阻止了团聚,保留了大量的催化活性位点和待测物扩散通道。同时,Ag NPs 的修饰改善了二维氧化铜单一的表面性质,提高了导电性。作为双氧水检测电极,Ag NPs/CuO NBs/CF 在 1.5 $\mu\text{mol/L}$ ~ 2.5 mmol/L 之间灵敏度高达 181.2 $\mu\text{A}/(\text{mmol/L}\cdot\text{cm}^2)$,检测限为 1.5 $\mu\text{mol/L}$ 。

1 实验

1.1 Ag NPs/CuO NBs/CF 电极的制备

首先将泡沫铜置于丙酮中超声清洗 5 min 以去除表面的附着物,用纯水清洗后浸入质量分数为 25% 的 HCl 溶液中除去表面的氧化层,随后依次用纯水和酒精清洗得到洁净的表面,置于冰箱中待用。以 0.25 mol/L 的 NaOH 水溶液为溶剂配置 10 mmol/L 的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,将处理过的泡沫铜置于上述溶液中,85 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温 30 min,取出超声清洗即获得 CuO NBs/CF。将上述 CuO NBs/CF 在搅拌条件下置于 0.3 mg/mL 的 Ag 纳米颗粒悬浮液中,2 h 后取出于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥,获得 Ag NPs/CuO NBs/CF 电极。

1.2 样品的电化学性能

电化学测试在 Autolab 工作站上采用三电极体系进行测试,对电极为 $\Phi=2$ mm 的铂电极,参比电极为氯化银电极,制得的 CF、CuO NBs/CF、Ag NPs/CuO NBs/CF 电极为工作电极(5 mm \times 5 mm)。电极的电化学性质采用循环伏安(CV)和计时电流(CA)进行测试,电解液为 pH 7.0 的磷酸缓冲溶液。

1.3 样品的表征

利用场发射扫描电子显微镜(FESEM, Hitachi SU8010 型)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM, FEI F20 型)观察样品的微观形貌;利用 X 射线粉末衍射仪(XRD, Rigaku D/Max-2400 型)对产物的晶体结构进行测试;利用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, USA)测试产物的元素组成和结合状态。

2 结果讨论

2.1 结构表征

Ag NPs/CuO NBs/CF 的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,位于 43.5、50.4 $^{\circ}$ 和 74 $^{\circ}$ 的 3 个强衍射峰分别对应于纯铜的 3 个强峰,是泡沫铜基底的衍射信号。位于 35.6、38.7、61.6 $^{\circ}$ 和 66.2 $^{\circ}$ 的衍射峰分别对应于 JCPDS 05-0661 卡片的(-111)、(111)、(-113)和(-311)晶面,说明成功地在泡沫铜表面制备了 CuO 相。然而最终产物的 XRD 图谱中并没有发现 Ag 的衍射峰,为了进一步确定产物成分,采用 XPS 技术对样品进行了测试,如图 2 所示。由图 2(a)中可以看出,最终产物的主要成分为 Cu、O、Ag 和 C。由图 2(b)中可以看出,位于 953.1 eV 和 933.1 eV 处的峰分别对应于 Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2},对应于二价 Cu 的电子构型^[10]。位于 961.9 eV 和 942 eV 附近的峰是 Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2} 的共振峰。由图 2(c)中可以看出,氧元素的峰位于 529.8 eV,说明氧的结合状态为典型的金属-氧键^[11]。通过以上分析可以推断,产物的主要成分为 CuO。由图 2(d)中可以看出,位于 373.6 eV 和 367.6 eV 的衍射峰对应于 Ag 3d_{3/2} 和 Ag 3d_{5/2},2 个衍射峰之间的间距为 6.0 eV,说明产物中的 Ag 是以单质形式存在^[12]。此外,Ag 与 CuO 在产物中的质量比为 1:26.8,正是因为低的 Ag 质量分数导致在 XRD 图谱中并没有观察到衍射峰。通过 XRD 和 XPS 的分析可以证明,成功在泡沫铜表面制备了 CuO 和 Ag 的复合物。

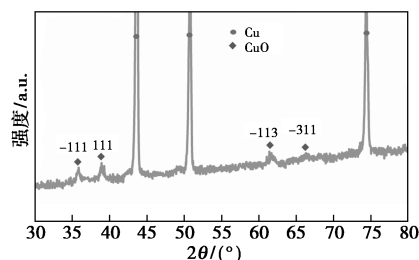


图 1 Ag NPs/CuO NBs/CF 的 XRD 图谱

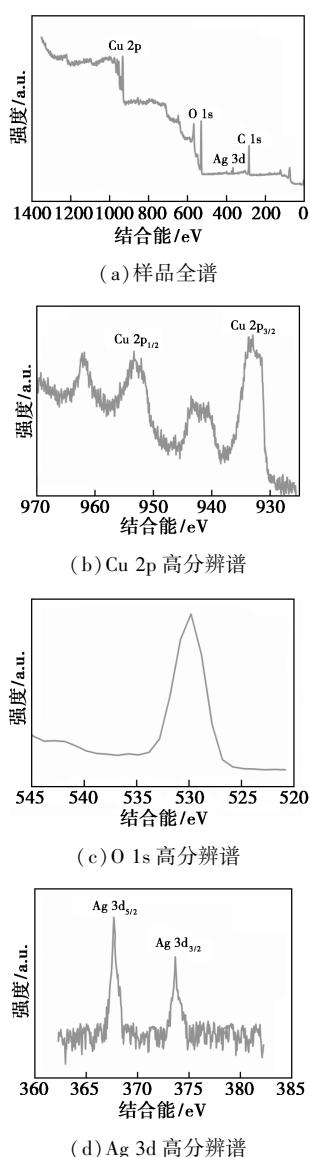


图 2 Ag NPs/CuO NBs/CF 的 XPS 图谱

不同反应阶段产物的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,预处理的泡沫铜呈现网状结构,放大后可以观察到泡沫铜表面相对光滑,并无特殊纳米结构存在。从图 3(b)中可以看出,经 $K_2S_2O_8$ 处理后的泡沫铜仍然保持了网状结构,放大后可以观察到泡沫铜表面出现带状物组成的三维网络结构。图 3(c)中的 TEM 照片进一步证明了产物 CuO 为二维结构。由图 3(d)中的 HRTEM 照片可以观察到产物的晶格间距为 0.25 nm,该间距对应于 CuO 的 (-111) 晶面,明确了获得的带状物为 CuO,这与上述的 XRD 物相分析一致。该三维多孔结构大大增大了材料的比表面积,为电催化提供了更多的活性位点,并且带状物之间的空隙为电解液、待测物和中间产物的扩散提供了快速通道,有利于电催化反应的持续进行。从图 3(e)中可以看出,该

CuO NBs 厚度约为 20 nm,表面光滑。从图 3(f)中可以观察到 CuO NBs 表面出现大量的 Ag 纳米颗粒,尺寸在 10 nm 左右,说明 CuO NBs/CF 在 Ag 悬浮溶液中处理后成功负载了 Ag 纳米颗粒。

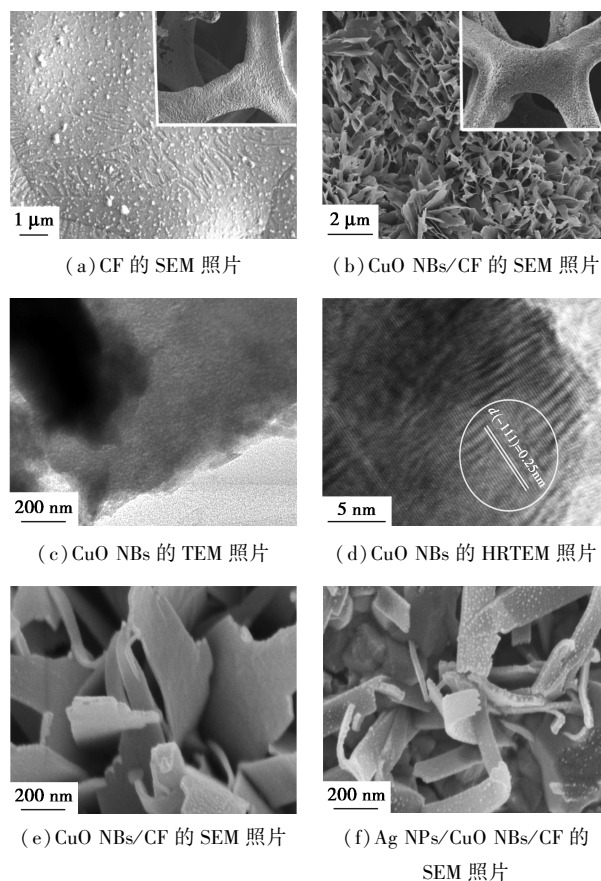


图 3 不同反应阶段产物的 SEM 照片

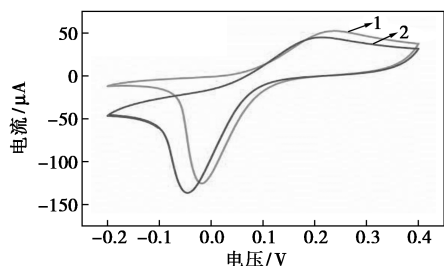
2.2 电化学性能测试

为了评估该复合电极对双氧水的电催化活性,对比了该电极在有、无双氧水条件下的 CV 曲线,结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,加入 H_2O_2 以后在阴极观察到明显的还原响应电流,同时观察到电极还原峰的左移,这是由于电催化中间产物的吸附和物质传输动力学的限制导致的。为了判断 Ag NPs/CuO NBs/CF 电极的电催化动力学控制过程,记录了不同扫描速度下的 CV 曲线,如图 4(b)所示。由图 4(c)中可以看出,氧化还原峰的峰电流均与扫描速度的平方根成正比,说明电极表面是一个典型的扩散控制过程^[13]。同时从图 4(b)中可以看出,随着扫描速度的增大,氧化峰/还原峰出现右移/左移现象,说明电极过程是一个准可逆过程。从图 4(d)中可以看出,氧化峰和还原峰的峰电位与 $\lg v$ 呈直线关系,由 Laviron 方程可以计算电子转移数和转移效率^[14]。

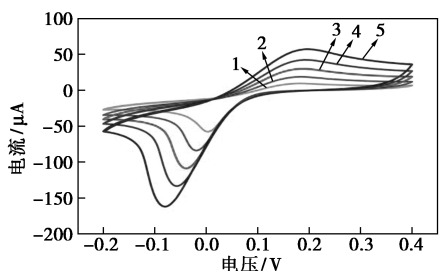
$$E_{pa} = E^0 + 2.3 \{ RT / [(1 - \alpha)nF] \} \lg \nu$$

$$E_{pc} = E^0 - 2.3 (RT / \alpha nF) \lg \nu$$

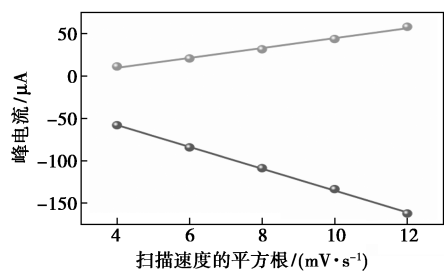
其中: n 为电子转移数; α 为电子转移效率; ν 为扫描速度; E^0 为克式量电位; F 、 R 和 T 为法拉第常数、气体常数和开氏温度。经计算 n 和 α 分别为 0.93 和 0.57, 说明该电催化过程是一个单电子转移过程。



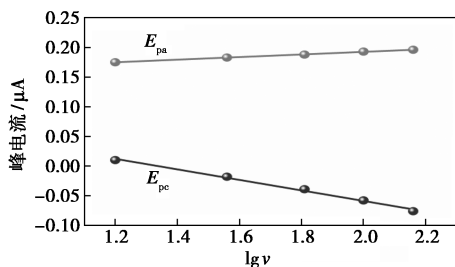
1—不含 H₂O₂; 2—含 1 mmol/L H₂O₂
(a) Ag NPs/CuO NBs/CF 电极 50 mV/s 下的 CV 曲线



1—16 mV/s; 2—36 mV/s; 3—64 mV/s; 4—100 mV/s; 5—100 mV/s
(b) Ag NPs/CuO NBs/CF 电极不同扫描速度下的 CV 曲线



(c) 扫描速度平方根与峰电流的关系

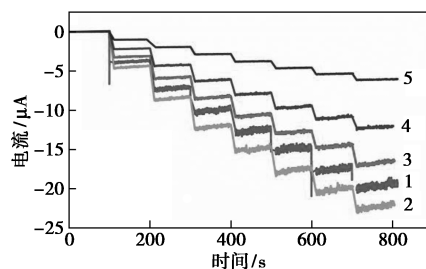


(d) 峰电位与 lg ν 之间的关系

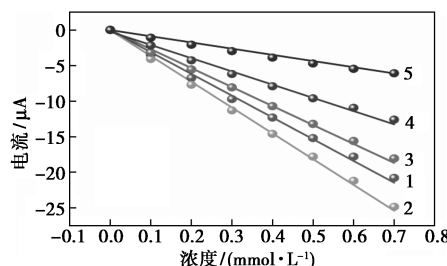
图 4 Ag NPs/CuO NBs/CF 电极的电化学表征

为了获得该电极检测双氧水的性能参数, 采用 CA 的方法记录电极的 $i-t$ 曲线, 结果如图 5 所示。图 5(a) 记录了不同电位下电极对双氧水的 $i-t$ 曲线。从图 5(b) 中可以看出, 经数据处理可以发现电

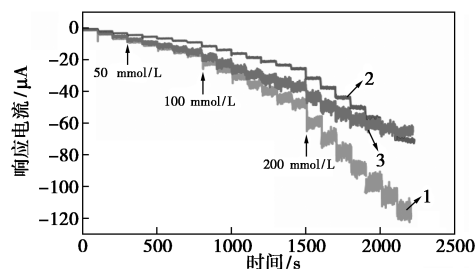
极在 -0.1 V 时响应电流最大、性能最好, 因此选择 -0.1 V 作为此电极的工作电位。从图 5(c) 中可以看出, CF 电极对双氧水的电流响应最弱, Ag NPs/CuO NBs/CF 电极的响应最大, CuO NBs/CF 电极的响应居中。从图 5(d) 中可以看出, Ag NPs/CuO NBs/CF 电极在 $1.5 \mu\text{mol/L} \sim 2.5 \text{ mmol/L}$ 范围内, 响应电流与双氧水浓度呈线性关系, 直线方程为 $y = -0.045 3x - 1.659 5$, 经计算灵敏度高达 $181.2 \mu\text{A}/(\text{mmol/L} \cdot \text{cm}^2)$, 检测限为 $1.5 \mu\text{mol/L}$, CF 电极



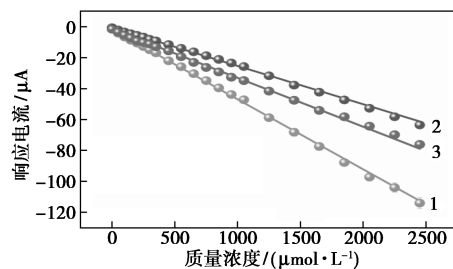
1— -0.15 V; 2— -0.1 V; 3— -0.07 V; 4— -0.05 V; 5— -0.02 V
(a) 不同电位下的 $i-t$ 曲线



1— -0.15 V; 2— -0.1 V; 3— -0.07 V; 4— -0.05 V; 5— -0.02 V
(b) 不同电位下响应电流与浓度之间的关系



1—Ag NPs/CuO NBs/CF; 2—CF; 3—CuO NBs/CF
(c) -0.1 V 下不同电极的 $i-t$ 曲线



1—Ag NPs/CuO NBs/CF; 2—CF; 3—CuO NBs/CF
(d) -0.1 V 下响应电流与双氧水浓度之间的关系

图 5 电极的 $i-t$ 测试

响应电流和双氧水浓度的线性关系为 $y = -0.0247x - 0.6$, 灵敏度为 $98.8 \mu\text{A}/(\text{mmol}/\text{L} \cdot \text{cm}^2)$, CuO NBs/CF 电极线性工作方程为 $y = -0.0316x - 1.45553$, 灵敏度高达 $126.4 \mu\text{A}/(\text{mmol}/\text{L} \cdot \text{cm}^2)$, 可以看到 Ag NPs/CuO NBs/CF 电极表现出更高的灵敏度。与 CF 电极相比, Ag NPs/CuO NBs/CF 电极有更大的比表面积, 可以为双氧水电催化提供更多的活性位点, 同时二维 CuO 结构提高了催化电子的收集和转移效率, 从而表现出更优异的性能; 与 CuO NBs/CF 电极相比, Ag 修饰后会增强 CuO NBs 的导电性, 提高电子的迁移效率; 另一方面, Ag 修饰改变了 CuO NBs 的表面状态, 促进活性位点的再生效率, 释放更多的催化活性位点, 从而获得更高的电催化活性; 同时 Ag NPs 自身对双氧水也有一定的电催化活性, 也是电催化活性提高的因素之一。

为了进一步评价该电极的实用性, 在 $i-t$ 曲线的测试过程中引入葡萄糖、尿酸等常见的干扰物质, 对其选择性进行了评估, 结果如图 6 所示。由图 6 (a) 中可以看出, $i-t$ 曲线上并没有发现明显的干扰电流, 说明电极对双氧水催化具有优异的选择性。在干扰物质存在的条件下第 2 次加入相同浓度的双氧水, 响应电流仍然保持了第 1 次响应电流的 80.5%, 说明电极在有大量干扰物质存在的条件下仍然保留了稳定的响应。为了评价该电极在使用过程中随时间的稳定性, 记录了 30 d 内电极对 0.5 mmol/L 双氧水的响应电流, 如图 6 (b) 所示。由图 6 (b) 中可以看出, 30 d 后电极仍然保留了初始

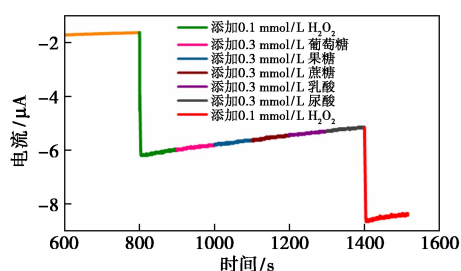
响应的 88.3%, 展现了电极优异的稳定性。电极表面三维多孔结构有利于氧化还原过程中产生应力的释放, 保障了电极的稳定性^[15]。同时, 为了判断电极响应信号的重复性, 记录了电极对 1 mmol/L 双氧水的 10 次响应, 响应电流的 RSD 为 3.6%。同时, 在相同条件下制备了 5 支电极, 并记录了 5 支电极 1 mmol/L 双氧水的响应电流, 响应电流的 RSD 为 4.5%, 充分证明了电极制备工艺的可重复性。由以上分析可得, 该电极不仅具有高的灵敏度, 并且展现出优异的选择性、稳定性以及可靠的重复性和重现性, 在双氧水电化学传感器领域具有很强的应用价值。

3 结论

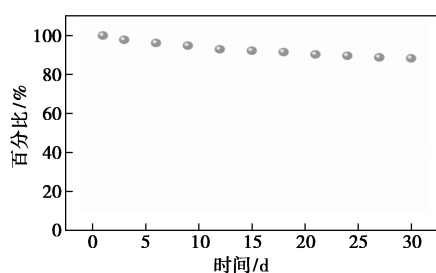
首先通过泡沫铜的原位化学氧化制备了 CuO NBs/CF 电极, 随后采用 Ag NPs 的浸渍修饰构筑了 Ag NPs/CuO NBs/CF 复合电极, 该电极的三维网络结构提供了足够的电催化活性位点, 同时 Ag NPs 的修饰提高了电极的导电性, 并改善了界面性质。作为双氧水检测电极, Ag NPs/CuO NBs/CF 电极在 -0.1 V 时对双氧水的响应最大, 在 1.5~2.5 mmol/L 之间灵敏度高达 $181.2 \mu\text{A}/(\text{mmol}/\text{L} \cdot \text{cm}^2)$, 检测限为 $1.5 \mu\text{mol}/\text{L}$, 充分说明了三维网络结构的构建和贵金属修饰有助于电极电催化活性的提高。

参考文献

- [1] Lian W, Wang L, Song Y, *et al.* A hydrogen peroxide sensor based on electrochemically roughened silver electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(18): 4334-4339.
- [2] Liao S H, Lu S Y, Bao S J, *et al.* Electrospinning synthesis of porous CoWO_4 nanofibers as an ultrasensitive, nonenzymatic, hydrogen-peroxide-sensing interface with enhanced electrocatalysis[J]. *Chem Electro Chem*, 2015, 2(12): 2061-2070.
- [3] Ansari A A, Solanki P R, Malhotra B D. Hydrogen peroxide sensor based on horseradish peroxidase immobilized nanostructured cerium oxide film[J]. *Journal of Biotechnology*, 2009, 142(2): 179-184.
- [4] Wang M Q, Ye C, Bao S J, *et al.* Bimetal-organic-frameworks-derived yolk-shell-structured porous $\text{Co}_2\text{P}/\text{ZnO}@pc/\text{CNTs}$ hybrids for highly sensitive non-enzymatic detection of superoxide anion released from living cells[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(82): 12442-12445.
- [5] Yu Z, Li H, Zhang X, *et al.* NiO/graphene nanocomposite for determination of H_2O_2 with a low detection limit[J]. *Talanta*, 2015, 144: 1-5.
- [6] Wu M, Hong Y, Zang X, *et al.* Zif-67 derived $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ electrodes for electrochemical detection of H_2O_2 with high sensitivity and selectivity[J]. *Chemistry Select*, 2016, 1(18): 5727-5732.



(a) Ag NPs/CuO NBs/CF 电极的选择性测试



(b) 响应电流随时间的稳定性变化

图 6 电极的选择性与稳定性测试

(下转第 136 页)

4 结论

(1) 决明子多糖羟丙基改性后,改善了冷水可溶性,降低了水不溶物含量,取代度越大,胶液透光率越高,黏度越大。溶液具有较好的耐盐性,取代度越大的溶液黏度对质量分数的依赖性越明显。

(2) 羟丙基决明子能溶于甘油中,取代度越大,溶解性越好,增稠性越强。

(3) 羟丙基决明子多糖与黄原胶复配使用具有协同性,当添加质量分数为 2%、复配比例为 1.2 : 0.8 时协同效应最优,其黏度为 2% 黄原胶黏度的 3.5 倍,羟丙基决明子黏度的 10.6 倍;羟丙基决明子多糖与黄原胶的复配体系具有较好的耐盐性和耐酸性,作为牙膏增稠剂使用优势显著。

参考文献

- [1] 章晋武. 决明子多糖的结构及其对仔猪生长、免疫和肠道微生态的影响研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2005.
- [2] Shang Mingsheng, Zhang Xiaoman, Dong Qun, *et al.* Isolation and structural characterization of the water-extractable polysaccharides from *Cassia obtusifolia* seeds[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90(2): 827-832.
- [3] Tegshi Muschin, Takashi Yoshida. Structural analysis of galactomannans by NMR spectroscopy[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(3): 1893-1898.
- [4] Paulo A G Soares, José R P C De Seixas, Priscilla B S Albuquerque, *et al.* Development and characterization of a new hydrogel based on gaactomannan and κ -carrageenan[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 134: 673-679.
- [5] 刘义, 高俊. 化妆品用增稠剂[J]. 日用化学工业, 2003, (1): 44-48.
- [6] 张铁军. 食药两用植物——决明和钝叶决明[J]. 植物杂志, 1992, (4): 15.
- [7] Vipul D Prajapati, Girish K Jani, Naresh G Moradiya, *et al.* *Randeria*. Pharmaceutical applications of various natural gums, mucilages and their modified forms[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 92(2): 1685-1699.
- [8] Sarika Gupta, Pradeep Sharma, Soni P L. Chemical modification of *Cassia occidentalis* seed gum: Carbamoylethylation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2004, 59(4): 501-506.
- [9] 吉毅, 李宗石, 乔卫红. 瓜尔胶的化学改性[J]. 日用化学工业, 2005, (2): 111-114.
- [10] 彭传波, 黄志宇, 鲁红升, 等. 油田压裂用羟丙基胍胶的合成及性能评价[J]. 精细石油化工进展, 2009, 10(3): 9-11.
- [11] 李杰. 羟丙基瓜尔胶生产配方优化[J]. 化工管理, 2014, (24): 100.
- [12] Sun Zhixiang, Wang Lulu, Jiang Xinyan, *et al.* Self-healing, sensitive and antifreezing biomass nanocomposite hydrogels based on hydroxypropyl guar gum and application in flexible sensors[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 155: 1569-1577.
- [13] 王凤英, 刘杰, 张海宁, 等. 羟丙基淀粉的研究进展[J]. 现代食品, 2019, (20): 50-53.
- [14] 周兴华. 新型牙膏黏合剂——非离子改性瓜尔胶: CN, 1401726A[P]. 2003-03-12.
- [15] 徐忠, 赵丹. 羟丙基淀粉制备的影响因素及性能研究[J]. 农产品加工(学刊), 2011, (5): 7-9.
- [16] 宋丽红, 刘欣. 黄原胶的生产及其在食品中的应用[J]. 食品安全导刊, 2018, (36): 146.
- [17] Soleymannpour Zahra, Nikzad Maryam, Talebnia Farid, *et al.* Xanthan gum production from acid hydrolyzed broomcorn stem as a sole carbon source by *Xanthomonas campestris* [J]. *3 Biotech*, 2018, 8(7): 296.
- [18] Galkowska Dorota, Pycia Karolina, Juszczyk Leslaw, *et al.* Influence of cassia gum on rheological and textural properties of native potato and corn starch[J]. *Starch-Starke*, 2014, 66(11-12): 1060-1070.
- [19] Mika Iijima, Tatsuko Hatakeyama, Hyoe Hatakeyama. Gelation of cassia gum by freezing and thawing[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 113(3): 1073-1078.
- [20] 戴振刚, 刘亚男. 黄原胶复配 CMC 对牙膏性能的影响及流变学表征[J]. 口腔护理用品工业, 2016, 26(2): 30-32.
- [21] 赵凯, 刘丽艳, 刘婧婷. 分光光度法测定羟丙基淀粉取代度[J]. 食品科学, 2011, 32(22): 201-203.
- [22] Khoumvilay K, Sittikijyothin W. Rheological behaviour of tamarind seed gum in aqueous solutions [J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 26(2): 334-338. ■
- (上接第 131 页)
- [7] Xiong X, You C, Liu Z, *et al.* Co-doped CuO nanoarray: An efficient oxygen evolution reaction electrocatalyst with enhanced activity[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 2883-2887.
- [8] Zhuang Z, Su X, Yuan H, *et al.* An improved sensitivity non-enzymatic glucose sensor based on a CuO nanowire modified Cu electrode[J]. *Analyst*, 2008, 133(1): 126-132.
- [9] Chawla M, Sharma V, Randhawa J K. Facile one pot synthesis of CuO nanostructures and their effect on nonenzymatic glucose biosensing[J]. *Electrocatalysis*, 2017, 8(1): 27-35.
- [10] Tian L, Liu B. Fabrication of CuO nanosheets modified Cu electrode and its excellent electrocatalytic performance towards glucose[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 283: 947-953.
- [11] Choudhury T, Saied S O, Sullivan J L, *et al.* Reduction of oxides of iron, cobalt, titanium and niobium by low-energy ion bombardment[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1989, 22(8): 1185-1195.
- [12] Tian L, Xia K, Hu W, *et al.* A wide linear range and stable H₂O₂ electrochemical sensor based on Ag decorated hierarchical Sn₃O₄ [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 190-199.
- [13] Guascito M R, Filippo E, Malitesta C, *et al.* A new amperometric nanostructured sensor for the analytical determination of hydrogen peroxide[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2008, 24(4): 1057-1063.
- [14] Laviron E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1979, 101(1): 19-28.
- [15] 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. ■