

# CuS@MnO<sub>2</sub> 核壳材料的制备及其 在多巴胺电化学传感器中的应用

潘宪清<sup>1,2</sup>, 张 东<sup>2</sup>, 宋 静<sup>3</sup>, 徐立群<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;  
3.中国科学院过程工程研究所,北京 100190)

**摘要:**通过水热法制备了 CuS 纳米笼@ MnO<sub>2</sub> 纳米片核壳材料,笼状结构作为支撑载体为材料提供坚固的骨架,避免了片层结构的团聚。将 CuS 纳米笼@ MnO<sub>2</sub> 纳米片/玻碳电极用于对多巴胺浓度检测,结果表明,CuS 纳米笼@ MnO<sub>2</sub> 纳米片/玻碳电极在 0.02~8.78 μmol/L 和 13.78~112.78 μmol/L 两段线性范围内的灵敏度分别为 619.9 μA/[mmol/(L·cm<sup>2</sup>)] 和 318.7 μA/[mmol/(L·cm<sup>2</sup>)]。复合材料电极的灵敏度显著优于单一组分的 MnO<sub>2</sub> 纳米片/玻碳电极和 CuS 纳米笼/玻碳电极,且具有优异的选择性、重复性以及较好的稳定性。

**关键词:** CuS 纳米笼; MnO<sub>2</sub> 纳米片; 核壳结构; 电化学传感器; 多巴胺检测

**中图分类号:** O643

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)12-0136-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.026

## Construction of CuS@MnO<sub>2</sub> core-shell structure and its applications in dopamine electrochemical sensor

PAN Xian-qing<sup>1,2</sup>, ZHANG Dong<sup>2</sup>, SONG Jing<sup>3</sup>, XU Li-qun<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;  
3.Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** CuS nanocages @ MnO<sub>2</sub> nanosheets core-shell material is prepared via a hydrothermal method. The cage-like CuS acts as a support carrier to avoid agglomeration of the lamellar structure and provides a strong skeleton for MnO<sub>2</sub> nanosheets. CuS nanocages @ MnO<sub>2</sub> nanosheets/glassy carbon electrode is used to detect the concentration of dopamine, and the results show that the sensitivities of CuS nanocages@ MnO<sub>2</sub> nanosheets/glassy carbon electrode in the two linear ranges of 0.02-8.78 μmol·L<sup>-1</sup> and 13.78-112.78 μmol·L<sup>-1</sup> are 619.9 μA/(mmol·L<sup>-1</sup>·cm<sup>2</sup>) and 318.7 μA/(mmol·L<sup>-1</sup>·cm<sup>2</sup>), respectively, which are significantly better than those of MnO<sub>2</sub> nanosheets/glassy carbon electrode and CuS nanocages/glassy carbon electrode. In addition, CuS nanocages @ MnO<sub>2</sub> nanosheets/glassy carbon electrode exhibits excellent selectivity, repeatability as well as good stability.

**Key words:** CuS nanocages; MnO<sub>2</sub> nanosheets; core-shell structure; electrochemical sensor; dopamine detection

多巴胺作为一种神经递质在人体中起着至关重要的作用,对人体的生理和心理状态有重大影响<sup>[1]</sup>。研究表明,多巴胺与人体多种疾病有关,因此快速、及时且准确地检测人体内的多巴胺浓度具有重要意义。目前有多种多巴胺检测方法,其中电化学传感器因响应迅速、灵敏度高且检测范围较宽而受到青睐<sup>[2]</sup>。目前,用于多巴胺电化学检测的电催化剂主要包括活性酶催化剂<sup>[3]</sup>、贵金属催化剂<sup>[4]</sup>和过渡金属基催化剂<sup>[5]</sup>。其中活性酶催化剂稳定性差,在固定、转移和使用过程中容易失活,贵金属基催化剂价格昂贵且易被毒化<sup>[6]</sup>、稳定性差,导致多巴胺检测效果不尽如人意。

过渡金属基催化剂价格低廉、易于制备,且具有优异的物理化学性质,尤其是能够提供高活性的氧化还原金属电对,具有较高的电催化活性,广泛应用于电化学催化领域。其中 MnO<sub>2</sub> 以其比表面积大<sup>[7]</sup>、生物相容性好、氧化性强、细胞毒性低等优点<sup>[8]</sup>,在电化学催化尤其是生物分子催化领域引起了广泛关注<sup>[9]</sup>。MnO<sub>2</sub> 因其晶体结构的原因易于生长为二维片状,这使其具备了大量的活性位点,是较为理想的电催化剂。但二维层状 MnO<sub>2</sub> 通常易于团聚,不仅导致“埋藏”现象<sup>[10]</sup>,还牺牲了大量的比表面积,减少了表面的活性位点,使电化学性能降低。将二维片状 MnO<sub>2</sub> 固定在三维活性载体上可以有效

收稿日期:2023-03-02;修回日期:2023-10-16

基金项目:重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJZD-K202001305);在渝本科高校与中国科学院所属院所合作项目(HZ202103)

作者简介:潘宪清(1999-),男,硕士生,研究方向为电化学生物传感器,pxq101010@163.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。

解决上述问题,三维活性载体提供了大量的表面积供 MnO<sub>2</sub> 片层生长,载体的固定作用防止了 MnO<sub>2</sub> 片的团聚,确保了足够的电化学活性位点。同时,三维活性载体也能够提供多巴胺的催化活性位点,进一步提高催化剂的活性。

基于此,笔者提出了制备 CuS 纳米笼(nanocages, NCs)@ MnO<sub>2</sub> 纳米片(nanosheets, NSs)核壳结构材料的构想。以 Cu<sub>2</sub>O 为模板制备了立方空心 CuS NCs,然后采用水热法在 CuS NCs 表面生长 MnO<sub>2</sub> NSs<sup>[11-12]</sup>。并将该材料修饰于玻碳电极后用于检测溶液中的多巴胺,并对其选择性和稳定性进行了考察。

## 1 实验

### 1.1 CuS NCs 的制备

首先,按照之前报道的方法制备 Cu<sub>2</sub>O 模板<sup>[13]</sup>。随后将 104 mg Cu<sub>2</sub>O 添加到 52 mL 去离子水中并进行超声处理,直至液体中没有明显的结块颗粒。在搅拌条件下快速滴加 24 mL Na<sub>2</sub>S (0.086 mol/L)。反应 3 min 后,将混合液倒入离心管中离心,并用去离子水和乙醇反复清洗。将得到的固体沉淀分散在 100 mL 去离子水中搅拌,滴加 40 mL Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 mol/L),反应 1 h。最后将所得的产物进行离心和洗涤,并在 60℃ 下真空干燥 6 h。

### 1.2 CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs 的合成

将 43 mg CuS NCs 和 30 mL KMnO<sub>4</sub> (0.02 mol/L) 添加到 50 mL 聚四氟乙烯反应釜内胆中,超声处理 3 min 后将混合物搅拌 1 h。然后将内胆置于不锈钢高压釜中,并在 120℃ 下反应 6 h。最后将获得的固体沉淀离心洗涤并在 60℃ 下真空干燥 6 h。

### 1.3 电化学测试

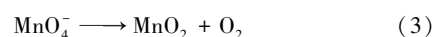
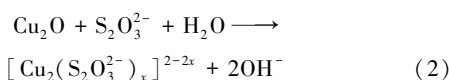
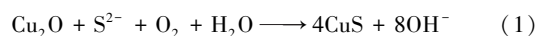
所有电化学测试均由 CHI 700E 电化学工作站在 0.1 mol/L 的磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH 为 7.4)中完成。工作电极为修饰过的玻碳电极(Φ = 3 mm),对电极为铂电极(Φ = 3 mm),参比电极为 Ag/AgCl 电极(饱和 KCl 溶液)。玻碳电极首先用不同粒径(1.5 μm、0.5 μm、50 nm)的 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末进行抛光,然后用稀硝酸、乙醇和去离子水分别清洗。称取 5 mg 活性材料于样品离心管中,再加入 0.9 mL 去离子水和 0.1 mL 的 Nafion 溶液(5%),混合均匀后制得 5 mg/mL 的悬浊液。吸取 5 μL 悬浊液滴在玻碳电极表面,在室温下干燥后得到工作电极。采取同样的方法分别制作 CuS 和 MnO<sub>2</sub> 修饰的工作电极。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

CuS NCs@ MnO<sub>2</sub> NSs 材料的合成路线可分为模板制备、纳米笼制备、片层生长 3 个步骤。

第 1 步, Na<sub>2</sub>S 提供的 S<sup>2-</sup> 与 Cu<sub>2</sub>O 发生反应,在 Cu<sub>2</sub>O 颗粒表面生成 CuS 壳层[见式(1)];第 2 步, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 进入 CuS 内部腐蚀上一步未参与反应的 Cu<sub>2</sub>O 模板并生成游离的 [Cu<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>x</sub>]<sup>2-2x</sup> [见式(2)],由此得到了中空 CuS 笼状结构;第 3 步,在水热反应釜中 MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> 在高温高压环境下生成 MnO<sub>2</sub> NSs 并附着在 CuS NCs 的外表面[见式(3)]。



CuS NCs@ MnO<sub>2</sub> NSs 的 XPS 图谱如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,样品中包含 Cu、S、Mn、O 元素。从图 1(b)中可以看出,在 Cu 2p 图谱中,位于 934.71 eV 和 954.61 eV 的峰分别对应于 Cu 2p<sub>3/2</sub>

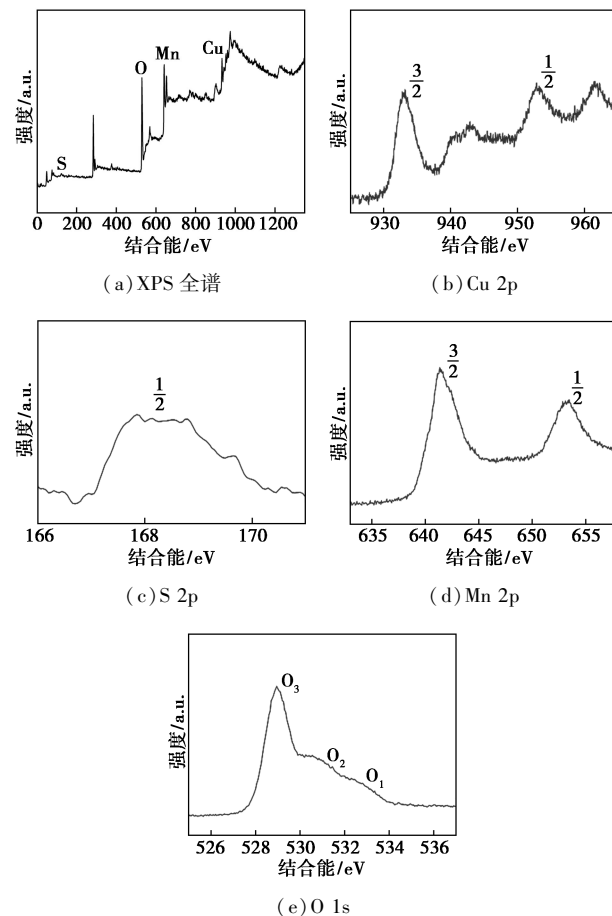
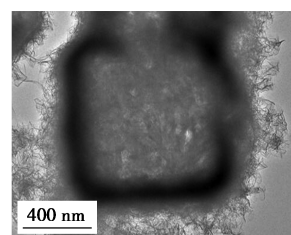
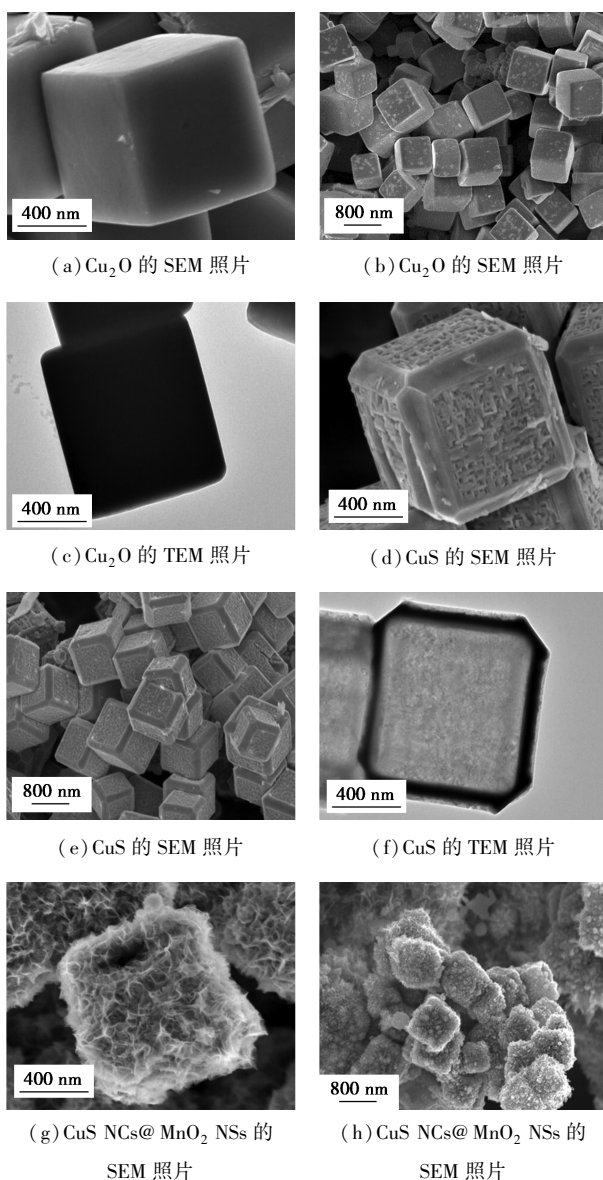


图 1 CuS NCs@ MnO<sub>2</sub> NSs 的 XPS 图谱

和 Cu 2p<sub>1/2</sub>, 位于 943.96 eV 和 963.06 eV 的峰分别是其卫星峰, 说明 Cu 以二价金属的形式存在。从图 1(c) 中可以看出, 在 S 2p 图谱中, 位于 168.9 eV 处的峰为 S 2p<sub>1/2</sub>, 说明 S 以金属硫化物的形式存在<sup>[14]</sup>。以上结果均与报道中的 Cu(II)S 一致<sup>[15]</sup>, 说明产物中 Cu 和 S 以 CuS 的结合形式存在。从图 2(d) 中可以看出, 642.5 eV 和 654 eV 处的峰与 Mn<sup>4+</sup> 的 Mn 2p<sub>3/2</sub> 和 Mn 2p<sub>1/2</sub> 轨道相匹配<sup>[16]</sup>, 说明 Mn 元素以 +4 价形式存在。从图 1(e) 中可以看出, 位于 528.9 eV 的 O1 峰符合 Mn—O 键的特征<sup>[17]</sup>, 位于 531.6 eV 的 O2 和位于 532.5 eV 的 O3 峰可归因于材料表面的吸附水<sup>[18]</sup>。说明 Mn 和 O 以 MnO<sub>2</sub> 的形式存在。结果证明成功制备了 CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs 材料。

不同反应阶段材料的形貌如图 2 所示。



(i) CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs 的 TEM 照片

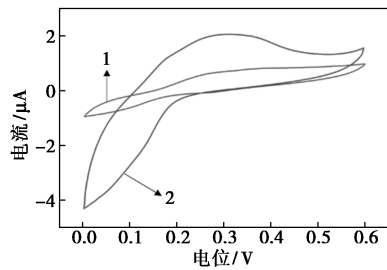
图 2 不同反应阶段材料的形貌

从图 2(a) 中可以看出, Cu<sub>2</sub>O 为立方体结构, 边长约为 800 nm; 从图 2(b) 中可以看出, 颗粒大小均匀; 从图 2(c) 中可以看出, 其内部为实心结构; 从图 2(d)、图 2(e) 中可以看出, 与 Cu<sub>2</sub>O 相比, CuS NCs 的尺寸并未发生明显变化, 放大后可以看见其表面较为粗糙, 有利于水热反应时 MnO<sub>2</sub> NSs 的沉积; 从图 2(f) 中可以看出, 其内部为空心结构, 这种空心的笼状结构可以大大减少电子传输过程中的阻力, 提高传输效率。从图 2(g)、图 2(h) 中可以看出, 经水热反应后, CuS NCs 表面沉积了一层片状 MnO<sub>2</sub>, 片层相互交错形成致密且连续的三维网状结构。从图 3(i) 中可以看出, 水热反应后材料内部仍保持着原有的空心状态。这种外层壳加内部核的结构能够大大发挥 MnO<sub>2</sub> 的电化学性能优势, 还能够利用 CuS 优异的导电性和独特的空心结构改善电子传输性能, 有效提升材料电催化效率。由此可以看出, 材料是由实心立方体到空心笼状, 再到核壳结构的转变。

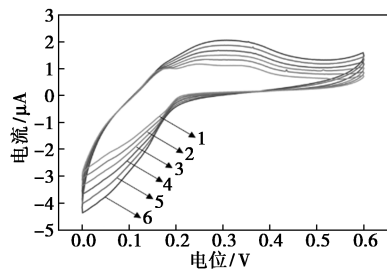
## 2.2 电化学性能

CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs 电极的 CV 曲线如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 在加入 50 μmol/L 多巴胺后, 循环伏安(CV)曲线上出现了明显的氧化还原电流, 说明 CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极对多巴胺具有催化作用。催化电极的 MnO<sub>2</sub> 和 CuS 分别提供大量 (Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>4+</sup>) 和 (Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>3+</sup>) 2 种氧化还原电对<sup>[19]</sup>。在正向扫描过程中, Mn<sup>3+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 被氧化为高价 Mn<sup>4+</sup> 和 Cu<sup>3+</sup>, 使自身处于高氧化态, 富集在材料上的多巴胺分子被高价金属离子夺去电子, 被氧化为多巴胺醌, 而 Mn<sup>4+</sup> 和 Cu<sup>3+</sup> 被还原为 Mn<sup>3+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup>。从图 3(b) 中可以看出, 随着扫描速率的增加, 氧化峰和还原峰各自出现了右移和左移, 说明反应是准可逆过程。此外, 从图 3(c) 中可以看出, 氧化峰和还原峰电流均随扫描速率平方根线性增加, 表明该反应是典型的扩散控制过程<sup>[20]</sup>。

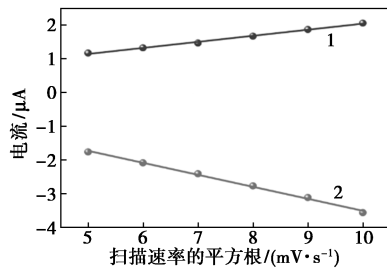
为了确定电极的最佳工作电位, 使用 CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极在不同电位下每间隔 50 s 滴加



1—不添加多巴胺;2—添加多巴胺  
(a)电极滴加与未滴加DA时的CV曲线



1—25 mV/s;2—36 mV/s;3—49 mV/s;4—64 mV/s;  
5—81 mV/s;6—100 mV/s  
(b)电极在不同扫描速率下的CV曲线

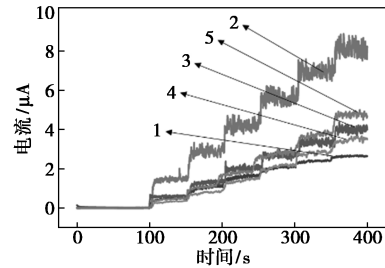


1—氧化峰;2—还原峰  
(c)电极扫描速率平方根与电流关系

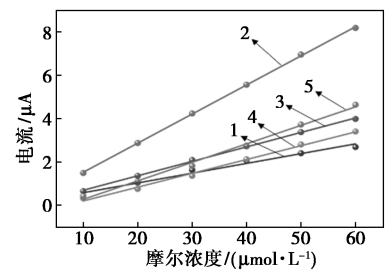
图3 CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs 电极的 CV 曲线

20 μmol/L 多巴胺。3 种玻碳电极的  $i-t$  曲线与线性拟合结果如图 4 所示。从图 4(a)、图 4(b) 中可以看出,CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极在 0.25 V 时电流响应最强,因此选择 0.25 V 作为后续测试的工作电位。从图 5(c)~图 5(e) 中可以明显看出,CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极拥有更低的检测极限、更高的灵敏度和更稳定的电流台阶。由图 4(f) 的拟合曲线计算可以得出电极的灵敏度和线性范围,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极有两段线性范围,在低浓度范围(0.02~8.78 μmol/L)内灵敏度为 619.9 μA/(mmol/L·cm<sup>2</sup>),在高浓度范围(13.78~112.78 μmol/L)内的灵敏度为 318.7 μA/(mmol/L·cm<sup>2</sup>),均显著优于 CuS NCs/玻碳电极和 MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极。这一提升主要归功于材料独特的核壳结构以及 2 种材料的协同效应。将 MnO<sub>2</sub> NSs 固定于 CuS NCs 上,其团聚现象得

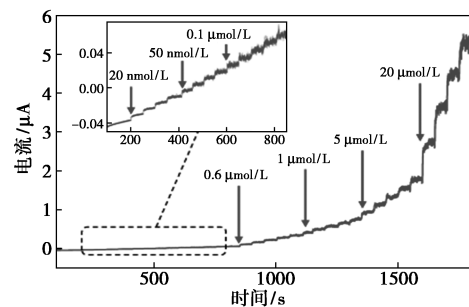
到明显改善,更多的活性位点能够参与反应。同时,内部独特的空心结构为反应时的电荷转移提供了有利条件。



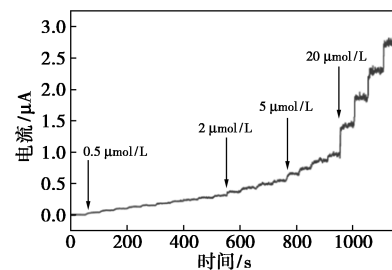
1—0.2 V;2—0.25 V;3—0.3 V;4—0.35 V;5—0.4 V  
(a)不同电位下的  $i-t$  曲线



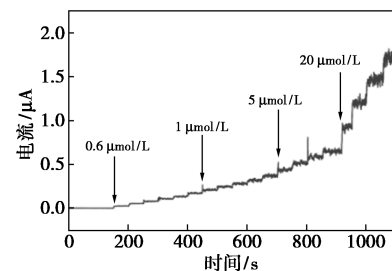
1—0.2 V;2—0.25 V;3—0.3 V;4—0.35 V;5—0.4 V  
(b)不同电位下多巴胺浓度和相应电流的关系



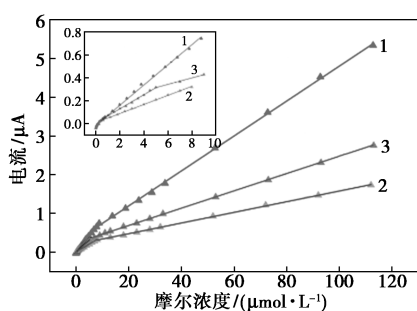
(c)CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极  $i-t$  曲线



(d)CuS NCs/玻碳电极  $i-t$  曲线



(e)MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极  $i-t$  曲线



1—CuS NCs@ MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极; 2—CuS NCs/玻碳电极;  
3—MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极

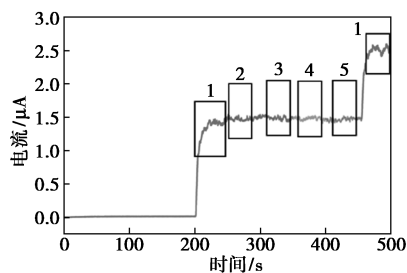
(f) 多巴胺浓度与 3 种电极相应电流的关系

图 4 3 种玻碳电极的 *i-t* 曲线与线性拟合结果

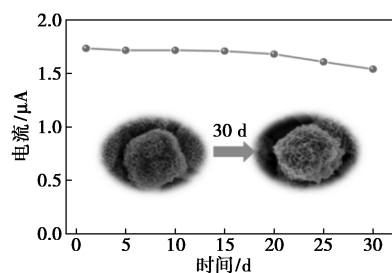
表 1 3 种玻碳电极的线性范围与灵敏度

电极	线性范围/ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	灵敏度/[ $\mu\text{A}\cdot$ ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) <sup>-1</sup> ]
CuS NCs@ MnO <sub>2</sub> NSs	0.02~8.78 和 13.78~112.78	619.9 和 318.7
MnO <sub>2</sub> NSs	0.6~8 和 13~112	278.8 和 97.6
CuS NCs	0.5~5 和 7~113	431.9 和 157.87

CuS NCs@ MnO<sub>2</sub> NSs 电极的抗干扰、使用寿命测试结果如图 5 所示,重复性测试结果如表 2 所示。从图 5(a)中可以看出,在滴加 50  $\mu\text{mol/L}$  多巴胺后观察到明显的电流响应。50 s 后依次加入 50  $\mu\text{mol/L}$  的葡萄糖溶液、1 mmol/L 尿素溶液、20  $\mu\text{mol/L}$  维生



1—多巴胺; 2—葡萄糖; 3—尿酸; 4—维生素 A; 5—维生素 C  
(a) 抗干扰测试



(b) 使用寿命测试

图 5 CuS NCs@ MnO<sub>2</sub> NSs 电极的抗干扰、重复性、使用寿命测试

表 2 CuS NCs@MnO<sub>2</sub> NSs 电极的重复性

序号	1	3	3	4	5	6
电流/ $\mu\text{A}$	1.74	1.8	1.79	1.79	1.77	1.78

素 A 溶液、20  $\mu\text{mol/L}$  维生素 C 溶液,均没有观察到明显的干扰电流,最后再次滴加 50  $\mu\text{mol/L}$  多巴胺,出现明显的电流响应,由此可以证明 CuS NCs@ MnO<sub>2</sub> NSs/玻碳电极抗干扰性良好,对多巴胺有优异的选择性。从表 2 中可以看出,选择 6 根制备好的电极在同样的实验条件下滴加 20  $\mu\text{mol/L}$  多巴胺,响应电流基本一致, *RSD* 仅为 1.2%,表明该电极具有良好的重复性。从图 5(b)中可以看出,选取 1 根电极每天滴加 20  $\mu\text{mol/L}$  多巴胺并记录响应电流,连续测试 30 d。与 30 d 前相比,响应电流仍保持了原来的 84%,且 SEM 显示材料在 30 d 的测试中表面没有发生明显变化,基本保持了初始的形貌及结构,证明修饰电极具有较强的稳定性。

### 3 结论

首次制备了 CuS NCs@ MnO<sub>2</sub> NSs 核壳材料,并用于多巴胺的电化学检测。电极在 0.02 ~ 8.78  $\mu\text{mol/L}$  和 13.78 ~ 112.78  $\mu\text{mol/L}$  的浓度范围内灵敏度分别为 619.9  $\mu\text{A}/(\text{mmol/L}\cdot\text{cm}^2)$  和 318.7  $\mu\text{A}/(\text{mmol/L}\cdot\text{cm}^2)$ ,对比单一材料灵敏度、线性范围和检测限都有巨大提升。同时,电极具有优秀的抗干扰能力,滴加干扰物后无电流台阶出现,重复性很好 (*RSD* = 1.2%),并且在长期测试中体现出较好的稳定性,证明将二维纳米片固定在空心载体上可以有效提升材料的电催化性能。

### 参考文献

- [1] Kim Y R, Bong S, Kang Y J, *et al.* Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes [J]. *Biosens Bioelectron*, 2010, 25(10): 2366-2369.
- [2] Kokulnathan T, Wang T J, Kumar E A, *et al.* An electrochemical platform based on yttrium oxide/boron nitride nanocomposite for the detection of dopamine [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 349: 130787.
- [3] Hu S, Yang C, Li Y, *et al.* Nanozyme sensor array based on manganese dioxide for the distinction between multiple amyloid  $\beta$  peptides and their dynamic aggregation process [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, 199: 113881.
- [4] Sehiti E, Altintas Z. Significance of nanomaterials in electrochemical glucose sensors: An updated review (2016—2020) [J]. *Biosens Bioelectron*, 2020, 159: 112165.
- [5] Liu W, Zhao X, Dai Y, *et al.* Study on the oriented self-assembly of

- cuprous oxide micro-nano cubes and its application as a non-enzymatic glucose sensor [ J ]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2022, 211:112317.
- [ 6 ] Eslami R, Azizi N, Ghaffarian S R, *et al.* Highly sensitive and selective non-enzymatic measurement of glucose using arraying of two separate sweat sensors at physiological pH [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2022, 404:139749.
- [ 7 ] Zhang T, Gan Z, Zhen S, *et al.* Monitoring of glutathione using ratio-metric fluorescent sensor based on MnO<sub>2</sub> nanosheets simultaneously tuning the fluorescence of Rhodamine 6G and thiamine hydrochloride [ J ]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2022, 271:120942.
- [ 8 ] Yao T, Liu A, Liu Y, *et al.* Ratiometric fluorescence sensor for organophosphorus pesticide detection based on opposite responses of two fluorescence reagents to MnO<sub>2</sub> nanosheets [ J ]. *Biosens Bioelectron*, 2019, 145:111705.
- [ 9 ] Liao J, Song Y, Wang R, *et al.* A synergistic promotion strategy for selective trapping and sensing of lead( II ) by oxygen-vacancy and surface modulation of MnO<sub>2</sub> nanoflowers [ J ]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 345:345.
- [ 10 ] Liu X, Yang W, Chen L, *et al.* Three-dimensional copper foam supported CuO nanowire arrays: An efficient non-enzymatic glucose sensor [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2017, 235:519–526.
- [ 11 ] Guo J, Liang Y, Liu L, *et al.* Core-shell structure of sulphur vacancies-CdS @ CuS: Enhanced photocatalytic hydrogen generation activity based on photoinduced interfacial charge transfer [ J ]. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 600:138–149.
- [ 12 ] Long L, Liu X, Chen L, *et al.* MOF-derived 3D leaf-like CuCo oxide arrays as an efficient catalyst for highly sensitive glucose detection [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2019, 308:243–252.
- [ 13 ] Yang T, Tian L, Zhou E, *et al.* Design of double-shelled cus nanocages to optimize electrocatalytic dynamic for sensitive detection of ascorbic acid [ J ]. *Nanoscale Res Lett*, 2020, 15( 1 ): 44.
- [ 14 ] Song C, Wang X, Zhang J, *et al.* Enhanced performance of direct Z-scheme CuS-WO<sub>3</sub> system towards photocatalytic decomposition of organic pollutants under visible light [ J ]. *Applied Surface Science*, 2017, 425:788–795.
- [ 15 ] Deng X, Li K, Cai X, *et al.* A Hollow-structured CuS@ Cu( 2 ) S@ Au nanohybrid: Synergistically enhanced photothermal efficiency and photoswitchable targeting effect for cancer theranostics [ J ]. *Adv Mater*, 2017, 29( 36 ): 1701266.
- [ 16 ] Huang M, Zhao X L, Li F, *et al.* Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SnO<sub>2</sub>@ MnO<sub>2</sub> core-shell nanostructures for high-performance supercapacitors [ J ]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3( 24 ): 12852–12857.
- [ 17 ] Li K, Li S, Huang F, *et al.* Hierarchical core-shell structures of P-Ni( OH )<sub>2</sub> rods@ MnO<sub>2</sub> nanosheets as high-performance cathode materials for asymmetric supercapacitors [ J ]. *Nanoscale*, 2018, 10( 5 ): 2524–2532.
- [ 18 ] Su Y, Luo B, Zhang J Z. Controllable cobalt oxide/au hierarchically nanostructured electrode for nonenzymatic glucose sensing [ J ]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88( 3 ): 1617–1624.
- [ 19 ] An C, Ni Y, Wang Z, *et al.* Facile fabrication of CuS microflower as a highly durable sodium-ion battery anode [ J ]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, 5( 5 ): 1045–1052.
- [ 20 ] 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. ■
- Materials Chemistry and Physics, 2016, 183:571–579.
- [ 12 ] Mendiara T, Abad A, De Diego L F, *et al.* Biomass combustion in a CLC system using an iron ore as an oxygen carrier [ J ]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 19:322–330.
- [ 13 ] Setlmachowski P, Kopacz A, Legutko P, *et al.* The role of crystallite size of iron oxide catalyst for soot combustion [ J ]. *Catalysis Today*, 2015, 257:111–116.
- [ 14 ] Zheng X, Cao X, Li X, *et al.* Biomass lysine-derived nitrogen-doped carbon hollow cubes via a NaCl crystal template: An efficient bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions [ J ]. *Nanoscale*, 2017, 9( 3 ): 1059–1067.
- [ 15 ] Li P, Xie H, Liu Y, *et al.* Molten salt and air induced nitrogen-containing graphitic hierarchical porous biocarbon nanosheets derived from kitchen waste hydrolysis residue for energy storage [ J ]. *Journal of Power Sources*, 2019, 439:227096.
- [ 16 ] Wang Q, Nie Y F, Chen X Y, *et al.* Controllable synthesis of 2D amorphous carbon and partially graphitic carbon materials; Large improvement of electrochemical performance by the redox additive of sulfanilic acid azochromotrop in KOH electrolyte [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2016, 200:247–258.
- [ 17 ] 欧阳田. 碳材料的盐辅助制备及其超级电容性能研究 [ D ]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2018. ■
- ( 上接第 135 页 )
- [ 4 ] 高奇, 项洪中, 倪良萌, 等. 超级电容器用生物质基活性炭电极材料研究进展 [ J ]. *化工新型材料*, 2022, 50( 3 ): 12–17.
- [ 5 ] 肖谧, 宿玉鹏, 杜伯学. 超级电容器研究进展 [ J ]. *电子元件与材料*, 2019, 38( 9 ): 1–12.
- [ 6 ] Du M, Xu C, Sun J, *et al.* One step synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/nitrogen-doped graphene composite as anode materials for lithium ion batteries [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2012, 80:302–307.
- [ 7 ] Fang K, Chen J, Zhou X, *et al.* Decorating biomass-derived porous carbon with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ultrathin film for high-performance supercapacitors [ J ]. *Electrochimica Acta*, 2018, 261:198–205.
- [ 8 ] 田园, 张燕丽, 付起凤, 等. 超级电容器用碳基电极材料的研究进展 [ J ]. *化学与黏合*, 2021, 43( 2 ): 143–145, 152.
- [ 9 ] 朱元元, 程爽, 刘美林. 长循环寿命超级电容器阳极  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/rGO 复合材料的构造和性能研究 [ C ]. 第 18 届全国固态离子学学术会议暨国际电化学储能技术论坛, 中国广西桂林, F, 2016.
- [ 10 ] 李德龙, 刘聪, 姜岚, 等. 铁基层状双金属氢氧化物超级电容器电化学性能的研究 [ J ]. *化学与黏合*, 2016, 38( 3 ): 183–185, 206.
- [ 11 ] Sinan N, Unur E. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon nanocomposite: Investigation of capacitive & magnetic properties for supercapacitor applications [ J ].