

酶功能化 Co_3O_4 -Pt 纳米复合材料 修饰电极的制备及电化学性能

王海宁,冯涛涛,孙 昭,乔秀文,齐 誉,洪成林*

(石河子大学化学化工学院/新疆兵团化工绿色过程重点实验室-省部共建
国家重点实验室培育基地,新疆 石河子 832003)

摘要:基于水热法合成了形貌均一的纳米 Co_3O_4 , 利用其强催化性能将其连同纳米 Pt 和辣根过氧化物酶(HRP)层层修饰于金电极表面,最终构建出对 H_2O_2 具有三重催化作用的新型纳米复合材料 Co_3O_4 -Pt-HRP 修饰电极,并将其应用于对 H_2O_2 的浓度检测。实验结果发现,纳米 Co_3O_4 与纳米 Pt 的催化作用相互协同,并且纳米 Pt 较大的比表面积和优良的生物相容性增加了后续辣根过氧化物酶的负载量与生物催化活性,从而提高了传感器的灵敏度。在优化条件下,对 H_2O_2 浓度的检测范围为 $2.0 \mu\text{mol/L} \sim 7.1 \text{ mmol/L}$, 检出限为 $0.9 \mu\text{mol/L}$ 。此外,该传感器还表现出较高的选择性、稳定性和灵敏度。

关键词: 纳米 Co_3O_4 ; 纳米铂; 多重信号放大作用; 过氧化氢传感器

中图分类号: O657

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0081-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.019

Preparation and electrochemical properties of electrodes modified by novel enzyme-functionalized Co_3O_4 -Pt nanocomposite

WANG Hai-ning, FENG Tao-tao, SUN Zhao, QIAO Xiu-wen, QI Yu, HONG Cheng-lin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Key Laboratory for Green Process of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

Abstract: A sensitive triple signal amplifying electrochemical biosensor is prepared based on a novel horseradish peroxidase(HRP) functionalized Co_3O_4 -Pt nanocomposite for the detection of H_2O_2 . The Co_3O_4 nanoparticles (Co_3O_4 NPs) are successfully synthesized with hydrothermal method. The synergistic catalytic performance of Co_3O_4 and Pt nanoparticles is observed. Moreover, the large specific surface and excellent biocompatibility of Pt nanoparticles greatly enhanced the load and biology catalytic activity of HRP, increasing the sensitivity of the electrochemical biosensor. Under optimal experimental conditions, the dynamic range of the resulted biosensor for the detection of H_2O_2 is from $2.0 \mu\text{mol}$ to 7.1 mmol with a detection limit of $0.9 \mu\text{mol}$ ($S/N=3$).

Key words: Co_3O_4 nanocomposites; nano platinum; multiple signal amplification; H_2O_2 biosensor

H_2O_2 由于其强氧化性和催化性而广泛应用于环境、制药、工业、食品分析和临床诊断等领域^[1-3]。而 H_2O_2 的过量使用对人体健康产生很大危害^[4]。因此,构建简单、灵敏的 H_2O_2 检测器对确保其安全使用有重要意义。电化学生物传感器由于具有简单、快速、灵敏度高等优点而被广泛地应用于重要蛋白质、葡萄糖、 H_2O_2 等浓度检测的研究中^[5]。酶或酶功能化的电活性材料修饰于电极表面后其稳定性和电催化活性的保持已经成为当前研究的热点之一^[6-8]。新型纳米材料因其可以较好地保持电活性材料的稳定性并增加电极比表面积从而增强电极灵敏度而受到越来越多的关注^[9-11]。

纳米金属及纳米金属氧化物由于其较大的比表面积、高表面反应活性和催化效率等被越来越多的

应用于构建电化学生物传感器的研究中^[12-15]。研究表明,金属及金属氧化物的使用可以改善生物传感器的响应时间、线性范围、检出限、重现性以及长期稳定性等^[16]。钴氧化物因具有独特的介电性能和电化学性能而被广泛地应用于蓄能器^[17]、非均相催化剂^[18]和电致变色^[19]等的研究中。与 CoO 和 Co_2O_3 相比,纳米 Co_3O_4 (Co_3O_4 NPs) 因廉价易得、生物相容性好、电催化性能优良等优点而在电化学生物传感器方面表现出更广阔的应用前景^[20],但目前将 Co_3O_4 NPs 应用于构建电化学传感器的研究还比较少。纳米铂(Pt NPs)不仅具有较大的比表面积和优良的生物相容性,而且其对 H_2O_2 有独特的强催化性能^[21-22]。

基于水热法合成形貌均一的 Co_3O_4 NPs,笔者将

收稿日期: 2015-12-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(21065009); 教育部重点项目(210251); 兵团重点领域创新团队计划(2015BD003)

作者简介: 王海宁(1989-), 男, 硕士, 主要从事电化学生物传感器研究, hain12@stu.shzu.edu.cn; 洪成林(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事电化学生物传感器研究, 通讯联系人, hcl_tea@shzu.edu.cn。

其连同 Pt NPs 修饰于金电极表面后再用对 H_2O_2 具有强催化性能的辣根过氧化物酶 (HRP) 进行结合修饰, 而构建出对 H_2O_2 具有三重催化作用的新型纳米复合材料 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Pt-HRP}$ 。

1 实验材料和方法

1.1 试剂与仪器

硝酸钴 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、聚乙二醇 (PEG)、正丁醇、铁氰化钾 ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钠、氯铂酸 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 购于 Alfa Aesar; 辣根过氧化物酶 (HRP) 购于上海江莱生物科技有限公司; 其他试剂均为分析纯试剂, 购于成都市科隆化学有限公司; 实验用水为去离子水。

Hitachi H-600 型透射电镜 (TEM), 日本日立公司生产; 360 FT-IR R. S. P 型红外光谱分析仪, 美国 Nicolet 公司生产; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国布鲁克公司生产; 化学实验采用三电极系统: 工作电极为金电极 (直径为 4.0 mm, 天津艾达科技发展有限公司生产), 对电极为铂丝电极, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE); 循环伏安法 (CV)、电流-时间法和电化学交流阻抗谱 (EIS) 测定均在 Potentiostat/Galvanostat Model 283 型电化学综合分析仪 (美国阿美特克有限公司生产) 上完成。

1.2 纳米 Co_3O_4 和纳米 Pt 的制备

称取一定质量 (相当于 0.007 5 mol) 的硝酸钴固体粉末于烧杯中, 加入 5 mL 水, 室温下磁力搅拌形成均匀溶液; 然后加入 7.5 mL 5% 的 PEG 和 7.5 mL 正丁醇, 缓慢滴加配制好的 NaOH 溶液, 得到蓝色悬浮液; 控制 pH 为 8~9, 缓慢滴加一定量 H_2O_2 (质量分数为 30%), 使溶液变成棕黑色。将上述混合溶液移入 50 mL 的不锈钢高压反应釜中 (内衬为聚四氟乙烯), 使填充度达到 75%, 密封后于 160℃ 下反应 10 h, 待反应结束后自然冷却到室温。将所得溶液离心分离, 得到黑色沉淀, 依次用去离子水和无水乙醇各洗涤 3 次, 置于真空干燥箱中干燥, 得到 Co_3O_4 NPs。采用硼氢化钠还原氯铂酸制备 Pt NPs, 具体方法是: 将 4 mL 0.1% 氯铂酸水溶液在磁力搅拌下缓慢滴加新鲜配制的 0.5 mL 0.1 mol/L 的硼氢化钠水溶液, 强搅拌 0.5 h, 10 000 r/min 离心分离后定容至 2 mL 得 Pt NPs 溶胶。

1.3 H_2O_2 传感器的电极修饰

取 0.01 g 制备好的 Co_3O_4 NPs 于 10 mL 水中, 超声分散 10 min 后, 吸取 25 μL 滴加至电极表面晾

干备用。然后吸取制备好的 Pt NPs 溶液 25 μL 滴加在 Co_3O_4 NPs 修饰电极表面, 于 4℃ 冰箱中晾干备用。

将制备好的 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Pt}$ NPs 修饰电极水洗后, 移取 15 μL 5 mg/mL 的辣根过氧化物酶溶液滴涂于电极表面, 放置在盛有二次水的烧杯上方, 于 4℃ 冰箱保存 6 h。将电极取出用二次水从电极侧面冲洗掉表面的物理吸附粒子, 得到 $\text{GE}/\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Pt NPs/HRP}$ H_2O_2 传感器电极, 于 4℃ 的冰箱中保存待用。修饰电极的制备过程如图 1 所示。

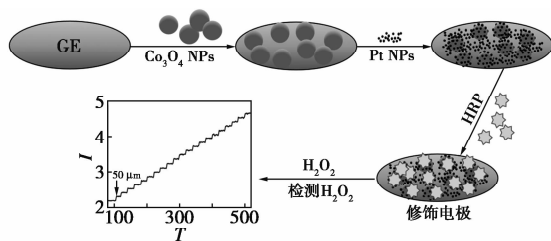


图 1 电极修饰过程示意图

2 实验结果与讨论

2.1 纳米复合材料的表征

纳米材料制备过程的透射电镜表征图如图 2 所示。由图 2(a) 可以看出所制备的 Co_3O_4 NPs 粒径为 30 nm 左右, 且粒径分布较均匀。硼氢化钠还原氯铂酸制得的 Pt NPs 的粒径较小, 多分布在 6~9 nm [图 2(b)], 且分散性较好。

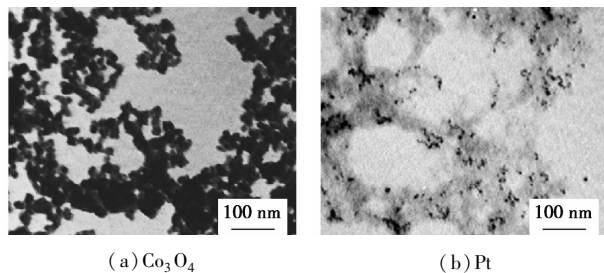
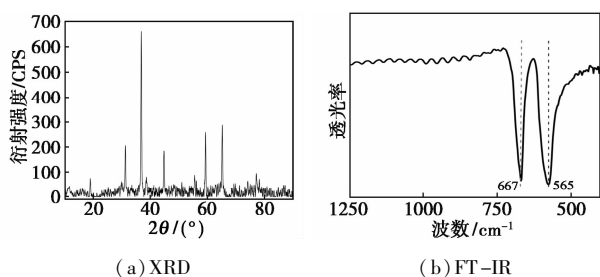


图 2 纳米复合材料的 TEM 表征图

Co_3O_4 NPs 的 XRD 和 FT-IR 表征图如图 3 所示。由图 3(a) 中可以看出, Co_3O_4 在 2θ 为 19.01、31.34、36.91、38.73、44.90、59.55、65.36° 和 77.22° 处出现了特征衍射峰, 对应 Co_3O_4 晶面为 (111)、(220)、(311)、(222)、(400)、(511)、(440) 和 (533), 这里并没有出现其他杂峰, 说明制得了比较纯的 Co_3O_4 NPs。由图 3(b) 中可以看出, 在 565 nm 和 667 nm 处出现了 Co_3O_4 NPs 的特征吸收峰, 且无其他杂峰, 这与 XRD 表征结果相一致, 表明制备出了较纯的 Co_3O_4 NPs。

图3 纳米 Co_3O_4 的 XRD 和 FT-IR 表征图

2.2 修饰电极自组装过程的电化学行为

2.2.1 不同纳米材料修饰电极的 CV 表征

在 5 mmol $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-} + 0.1 \text{ mol KCl} + \text{pH } 7.0$ PBS 溶液中纳米材料修饰电极的循环伏安曲线如图 4 所示。图 4 中曲线 1 为裸金电极的循环伏安曲线,在电极上修饰 Co_3O_4 -Pt NPS 后(图 4 中曲线 2),氧化还原峰电流均有较大的增强,这是由于 Pt NPs 较强的导电性能以及 Co_3O_4 NPs 和 Pt NPs 较大的比表面积,增大了反应接触面;由图 4 中曲线 3 可知,当辣根过氧化物酶(HRP)被固载在电极表面后,HRP 阻碍了电子在电极表面的传递,致使峰电流有所降低,这也反过来证明 HRP 被修饰在了电极上。

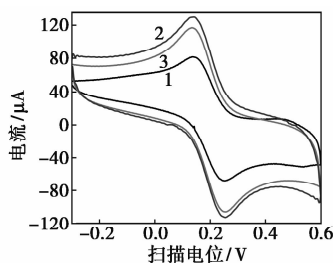
1—bare GE;2— $\text{GE}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pt;3— $\text{GE}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pt/HRP

图4 不同纳米材料修饰电极的循环伏安图谱

2.2.2 不同纳米材料修饰电极的 EIS 表征

不同纳米材料修饰电极的电化学交流阻抗表征如图 5 所示。由图 5 中曲线 1 可以看出,裸金电极表现出非常小的交流阻抗;由图 5 中曲线 2 可以看出,当被 Co_3O_4 NPs 修饰后,由于金属氧化物较弱的导电性,使电极的阻抗出现了较大的增加。由图 5 中曲线 3 可以看出,当进一步将 Pt NPs 修饰于电极表面之后,由于 Pt NPs 较大的比较面积与良好的电子传递性能,交流阻抗值出现了降低。由图 5 中曲线 4 可以看出,HRP 修饰于电极表面后,由于其较弱的导电性能使交流阻抗值进一步增大。这在一定程度上与纳米材料修饰电极的循环伏安表征结果一致。

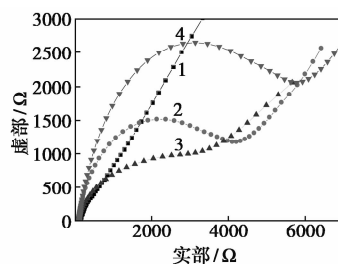
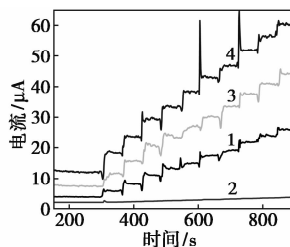
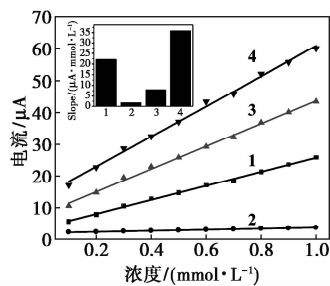
1—bare GE;2— $\text{GE}/\text{Co}_3\text{O}_4$;3— $\text{GE}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pt;
4— $\text{GE}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pt/HRP

图5 不同纳米材料修饰电极的交流阻抗图谱

2.2.3 不同修饰电极对 H_2O_2 电催化性能比较

4 种不同修饰电极在每次加入 0.1 mmol/L H_2O_2 的 $I-t$ 响应曲线如图 6 所示。其中图 6(b) 内图为各标准曲线对应的斜率分布图。由图 6 可以看出, Co_3O_4 NPs 和 Pt NPs 对 H_2O_2 均有一定的电催化作用,而两者的协同使用表现出更强的催化效果(图 6 中曲线 3),且其催化性能的增强量高于二者各自催化性能之和,使传感器灵敏度有了很大的提高,HRP 作为一种具有高催化活性的生物酶,他的使用进一步提高了传感器的灵敏度(如图 6 中曲线 4 所示)。

(a) $I-t$ 曲线

(b) 标准曲线

1— $\text{GE}/\text{Pt}/\text{HRP}$;2— $\text{GE}/\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HRP}$;3— $\text{GE}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pt;
4— $\text{GE}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pt/HRP图6 不同纳米材料修饰电极的 $I-t$ 曲线

2.2.4 $I-t$ 法检测 H_2O_2 浓度

在最佳测定条件下,考察了传感器对 H_2O_2 的检测性能,结果如图 7 所示。由图 7 可见,最优条件下检测的线性响应回归方程为 $I = 9.308 + 4.051 \times$

$c_{\text{H}_2\text{O}_2}$, $R^2 = 0.9974$ 。线性范围为 $2.0 \times 10^{-6} \sim 7.1 \times 10^{-3}$ mol/L, 检出限为 9.0×10^{-7} mol/L。该传感器表现出响应速度快, 灵敏度高, 检测范围广等优点。这主要得益于 Co_3O_4 NPs 优良的电催化活性, 而 Pt NPs 的引入不仅增强了修饰电极表面的电子传导能力, 还大大提高了对 H_2O_2 的催化能力。3 种对 H_2O_2 具有催化还原作用的多层复合材料协同作用最终得到了具有多重信号放大作用的高灵敏度、低检出限 H_2O_2 生物传感器。

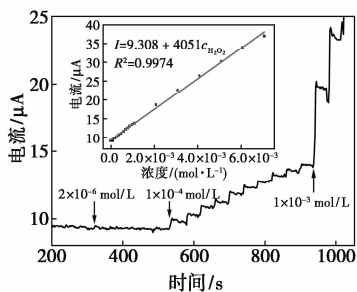


图 7 GE/ Co_3O_4 -Pt/HRP 修饰电极对

H_2O_2 的 $I-t$ 响应曲线(工作电位为 -0.30 V)

2.2.5 传感器的抗干扰性、重现性和稳定性研究

对常见的 4 种干扰物进行了干扰实验。最优实验条件下, H_2O_2 浓度为 $5 \mu\text{mol/L}$ 时, 加入 2 倍浓度多巴胺、抗坏血酸、尿酸、甘氨酸对实验结果均不产生明显影响。因此, 构建的 $\text{GE}/\text{Co}_3\text{O}_4$ -Pt/HRP 修饰电极对 H_2O_2 具有良好的选择性。

将 3 个批次制备的 6 只修饰电极用于检测 5 mmol/L H_2O_2 , 其相对标准偏差为 4.7% , 表明此修饰电极具有良好的重现性。将制备好的修饰电极置于 $\text{pH } 7.0$ PBS 缓冲液上方, 并于 4°C 冰箱中考察其稳定性, 每隔 7 d 测定 1 次, 28 d 后仍保留响应电流的 83% , 表明此传感器具有良好的稳定性。

3 结论

将 Co_3O_4 NPs 和 Pt NPs 用于构建具有多重信号放大作用的 H_2O_2 传感器。 Co_3O_4 NPs 和 Pt NPs 的协同使用表现出更强的催化性能, 使其催化性能的增强量高于二者各自催化性能之和, 传感器灵敏度有了很大的提高, 辣根过氧化物酶作为一种具有高催化活性的生物酶, 进一步提高了传感器的灵敏度。并且, 该 H_2O_2 传感器成本低廉, 操作简便, 抗干扰性强, 有望应用于生物体中 H_2O_2 的检测。

参考文献

[1] Barrington D J, Anas G. Application of hydrogen peroxide for the

removal of toxic cyanobacteria and other phytoplankton from wastewater [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42 (23): 8916 - 8921.

- [2] Yao S, Xu J, Wang Y, *et al.* A highly sensitive hydrogen peroxide amperometric sensor based on MnO_2 nanoparticles and dihexadecyl hydrogen phosphate composite film [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 557: 78 - 84.
- [3] Zhong Y M, Li Y, Li S, *et al.* Nonenzymatic hydrogen peroxide biosensor based on four different morphologies of cuprous oxide nanocrystals [J]. *Rsc Advances*, 2014, 4 (76): 40638 - 40642.
- [4] Veal E A, Day A M, Morgan B A. Hydrogen peroxide sensing and signaling [J]. *Molecular Cell*, 2007, 26 (1): 1 - 14.
- [5] Mello L D, Kubota L T. Review of the use of biosensors as analytical tools in the food and drink industries [J]. *Food Chemistry*, 2002, 77 (2): 237 - 256.
- [6] Abdollah S, Layla M, Rahman H. Amperometric and voltammetric detection of hydrazine using glassy carbon electrodes modified with carbon nanotubes and catechol derivatives [J]. *Talanta*, 2008, 75 (1): 147 - 156.
- [7] Tkáč J, Voštier I, Gemeiner P, *et al.* Stabilization of ferrocene leakage by physical retention in a cellulose acetate membrane. The fructose biosensor [J]. *Bioelectrochemistry*, 2002, 55 (1): 149 - 151.
- [8] Hua H, Chen Y, Jin W, *et al.* Preparation and characterization of electrodes modified by self-assembled Prussian blue film [J]. *Journal of Chemical Industry & Engineering*, 2007, 58 (8): 2056 - 2061.
- [9] Liang W, Yi W S. A novel, label-free immunosensor for the detection of alpha-fetoprotein using functionalised gold nanoparticles [J]. *Clinical Biochemistry*, 2009, 42 (15): 1524 - 1530.
- [10] Kumar D R, Manoj D, Santhanalakshmi J. Optimization of site specific adsorption of oleylamine capped CuO nanoparticles on MWCNTs for electrochemical determination of guanosine [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2013, 188 (11): 603 - 612.
- [11] Wu Xinbing, Meng M, Zhuang W, *et al.* Direct electrochemistry of glucose oxidase immobilized on mesoporous TiO_2 [J]. *Ciesc Journal*, 2014, 5 (5): 1777 - 1783.
- [12] Feyza S. Yardımcı, Mehmet Şenel, Abdülhadi Baykal. Amperometric hydrogen peroxide biosensor based on cobalt ferrite-chitosan nanocomposite [J]. *Materials Science & Engineering C*, 2012, 32 (2): 269 - 275.
- [13] Rawal R, Chawla S, Pundir C S. An electrochemical sulfite biosensor based on gold coated magnetic nanoparticles modified gold electrode [J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2012, 31 (1): 144 - 150.
- [14] Kaçar C, Dalkiran B, Erden P E, *et al.* An amperometric hydrogen peroxide biosensor based on Co_3O_4 nanoparticles and multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 311 (9): 139 - 146.
- [15] Yu H C, Huang X Y, Li H, *et al.* Preparation and electrochemical properties of phenobarbital molecularly imprinted polymer sensor based on a CuO nanoparticle-modified glassy carbon electrode [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30 (11): 2085 - 2091.

(下转第 86 页)

素的酶解性能。此外,对预处理液的回收循环利用也进行了初步研究,以降低处理成本并减小对环境的污染。

1 实验原料与方法

1.1 实验原料

甘蔗渣,购自广西省某制糖厂,于 105℃ 烘干至恒重,过 20~40 目标准筛,其化学组成如表 1 所示。

表 1 甘蔗渣原料的化学组成 质量分数/%

含水量	苯醇抽出物	纤维素	半纤维素	木质素	灰分
3.42	3.17	44.98	31.78	20.25	1.38

1.2 实验方法

1.2.1 预处理过程

取一定质量 20~40 目烘干恒重的甘蔗渣于锥形瓶中,加入一定量的预处理溶液,在实验设计的条件下放入振荡器中反应一定时间。实验结束后,用去离子水洗涤、抽滤经过预处理的甘蔗渣。将洗涤至中性的甘蔗渣在鼓风干燥箱中 105℃ 烘 4 h,在干燥器中冷却至室温,置于样品袋中保存备用。

1.2.2 预处理液的回收利用

将与甘蔗渣反应后的滤液和洗涤液用锥形瓶进行收集,滴定其中残留的 NaOH 和 H₂O₂ 的质量分数。补加适量的 NaOH、H₂O₂ 和水,使其与原始处理溶液的浓度相同,然后重新加入甘蔗渣原料进行处理。

1.2.3 分析方法

预处理液中氢氧化钠的质量分数用 0.1 mol/L 的盐酸溶液滴定,过氧化氢的质量分数用 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠溶液滴定;甘蔗渣的成分用国标规定的方法测定^[8];预处理前后甘蔗渣的结构用 JSM 7401 超高分辨场发射扫描电镜进行分析。

预处理后甘蔗渣纤维素得率 $X(\%)$ 的计算式为:

$$X = [(n \times a) / (m \times 44.98\%)] \times 100 \quad (1)$$

式中: m 为甘蔗渣试样预处理前的质量(g); n 为甘蔗渣试样预处理后的质量(g); a 为甘蔗渣试样预处理后纤维素的质量分数(%)。

纤维素去除率 $X_1(\%) = 1 - X$ 。

半纤维素得率 $Y(\%)$ 的计算式为:

$$Y = [(n \times b) / (m \times 31.78\%)] \times 100 \quad (2)$$

式中: b 为甘蔗渣试样预处理后半纤维素的质量分数(%)。

半纤维素去除率 $Y_1(\%) = 1 - Y$ 。

木质素得率 $Z(\%)$ 的计算式为:

$$Z = [(n \times c) / (m \times 20.25\%)] \times 100 \quad (3)$$

式中: c 为甘蔗渣试样预处理后木质素的质量分数(%)。

木质素去除率 $Z_1(\%) = 1 - Z$ 。

2 结果与讨论

2.1 NaOH 和 H₂O₂ 对甘蔗渣预处理结果的影响

在处理温度为 30℃,预处理液与甘蔗渣质量比为 100:5 的条件下,分别用质量分数为 1% NaOH、0.6% H₂O₂ 及两者的混合溶液浸泡甘蔗渣 24 h,考察 NaOH 和 H₂O₂ 及其协同作用对甘蔗渣预处理结果的影响,结果如表 2 所示。

表 2 NaOH 与 H₂O₂ 及其混合溶液对甘蔗渣各组分得率的影响

预处理方法	纤维素得率/%	半纤维素得率/%	木质素得率/%
NaOH 预处理	97.63	72.49	44.41
H ₂ O ₂ 预处理	99.68	98.74	87.21
混合溶液预处理	93.70	78.34	29.18

(上接第 84 页)

- [16] Devi R, Yadav S, Nehra R, *et al.* Electrochemical biosensor based on gold coated iron nanoparticles/chitosan composite bound xanthine oxidase for detection of xanthine in fish meat[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 115(2): 207-214.
- [17] Srinivasan V, Weidner J W. Capacitance studies of cobalt oxide films formed via electrochemical precipitation[J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 108(1/2): 15-20.
- [18] Kim H, Park D W, Woo H C, *et al.* Reduction of SO₂ by CO to elemental sulfur over Co₃O₄-TiO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 1998, 19(3): 233-243.
- [19] Yoshino T, Baba N. Characterization and properties of electrochro-

mic cobalt oxide thin film prepared by electrodeposition[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1995, 39(2/4): 391-397.

- [20] Cao D, Chao J, Sun L, *et al.* Catalytic behavior of Co₃O₄ in electroreduction of H₂O₂ [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 179(1): 87-91.
- [21] Lin M, Huang H, Liu Y, *et al.* High loading of uniformly dispersed Pt nanoparticles on polydopamine coated carbon nanotubes and its application in simultaneous determination of dopamine and uric acid[J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(6): 065501.
- [22] Yan L, Bo X, Zhu D, *et al.* Well-dispersed Pt nanoparticles on polydopamine-coated ordered mesoporous carbons and their electrocatalytic application[J]. *Talanta*, 2014, 120: 304-311. ■