

Electrospun Ag-ZnO Composite Nanofiber for Non-Enzyme H₂O₂ Detection

Xuan Li^{1,2}, Yuanxin Ge³, Jianmao Yang⁴, Jianyun Liu^{1,2*}

¹State Environmental Protection Engineering Center for Pollution Treatment and Control in Textile Industry, College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai

²Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai

³Shanghai Institute of Supervision on Radiation Environment, Shanghai

⁴Research Center for Analysis & Measurement, Donghua University, Shanghai

Email: *jianyun.liu@dhu.edu.cn

Received: Apr. 30th, 2019; accepted: May 14th, 2019; published: May 23rd, 2019

Abstract

In recent years, ZnO has received extensive attention as a non-enzyme sensing material. In this paper, it is mainly on the Ag-ZnO nanocomposite fibers, which were fabricated by electrospinning the mixture containing zinc acetate, silver nitrate, polyacrylonitrile and polyvinylpyrrolidone and obtained by calcination subsequently. The morphology of the resultant fibres was investigated by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The composition and crystal structure of the sample were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. The good electrical conductivity of Ag-ZnO nanofibers was confirmed by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The resultant Ag-ZnO modified electrode presented excellent catalytic activity to the reduction of H₂O₂. The detection concentration range is from 1×10^{-5} to 4×10^{-3} M ($R^2 = 0.9992$), with the minimum detection limit of 0.3×10^{-6} M ($S/N > 3$). Ag-ZnO nanocomposite fibers have high selectivity, high sensitivity and good stability in the non-enzyme hydrogen peroxide sensing.

Keywords

Electrospinning, Ag-ZnO Nanofibers, H₂O₂, Non-Enzyme Sensor

静电纺Ag-ZnO纳米复合纤维及无酶过氧化氢传感应用

李旋^{1,2}, 葛元新³, 杨健茂⁴, 刘建允^{1,2*}

¹东华大学环境科学与工程学院, 国家环境保护纺织污染防治工程技术中心, 上海

*通讯作者。

²上海污染控制与生态安全研究院, 上海

³上海市辐射环境监测研究所, 上海

⁴东华大学分析测试研究中心, 上海

Email: *jianyun.liu@dhu.edu.cn

收稿日期: 2019年4月30日; 录用日期: 2019年5月14日; 发布日期: 2019年5月23日

摘要

近年来, ZnO作为一种无酶传感材料受到广泛关注。本文以乙酸锌、硝酸银、聚丙烯腈和聚乙烯吡咯烷酮为前驱液, 采用静电纺丝技术获得的纤维原丝经过煅烧得到Ag-ZnO纳米复合纤维。通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜确定了样品形貌, 采用X射线光电子能谱和X射线衍射方法分析样品的组成和晶体结构。循环伏安和电化学阻抗表明Ag-ZnO纳米纤维具有优异的导电性。以Ag-ZnO为修饰剂制备Ag-ZnO修饰玻碳电极对H₂O₂还原具有灵敏的催化响应。催化电流与H₂O₂浓度在 $1 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($R^2 = 0.9992$)范围内呈良好的线性关系, 检测限达到 $0.3 \times 10^{-6} \text{ M}$ ($S/N > 3$)。Ag-ZnO纳米复合纤维在无酶过氧化氢传感方面具有选择性强、灵敏度高和稳定性好的性能。

关键词

静电纺丝, 银-氧化锌纳米复合纤维, 过氧化氢, 无酶过氧化氢传感器

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

过氧化氢(H₂O₂)在工业生产、食品产业和医学领域被广泛应用, 但水中残留微量的H₂O₂能够渗透到细胞间室, 潜在地诱导各种有害的生物物质, 因此H₂O₂检测在生物分析、医学安全和环境保护等领域具有重要的现实意义[1]。H₂O₂检测主要采用酶电极法, 如以辣根过氧化物酶(HRP)对H₂O₂具有高选择性和催化活性, 可以在电极表面被固定, 用于H₂O₂生物传感器[2] [3]。然而, 天然酶由于稳定性差、不耐高温及溶液酸碱性等缺点限制了它们的应用, 因此, 研制一种无酶过氧化氢传感器是必要的[4]。在各种纳米材料中, 氧化锌纳米材料作为半导体材料, 由于其优异的特性如高灵敏度、高催化性能、快速响应时间和稳定性好等已被广泛用于H₂O₂传感器[5] [6]。金属纳米粒子具有表面体积比大、电导率高、生物相容性好、催化性能好、表面反应活性好等特点在改善传感器性能方面有巨大的潜力[7]。贵金属与ZnO复合可有效改善ZnO的导电性。

近年来, 不同结构Ag-ZnO的纳米材料如纳米球、纳米棒、纳米片等相继出现以提高复合材料的导电性、改善电化学性能。众多制备纳米复合材料中, 纳米纤维具有高的长径比、比表面积大和导电性好等优点, 是最广泛采用的电化学传感材料之一[8]。

本文通过静电纺乙酸锌、硝酸银、聚丙烯腈(PAN)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)混合液获得纳米纤维原丝, 随后经过高温煅烧得到Ag-ZnO纳米复合材料。通过调节Ag/Zn摩尔比, 获得到高长径比的Ag-ZnO纳米纤维。该Ag-ZnO纳米纤维修饰电极具有良好的导电性和丰富的活性位点, 有望实现对H₂O₂的高灵敏检测。

2. 实验部分

2.1. 实验药品

乙酸锌($\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), PAN (MW = 150 kDa), Nafion 溶液(5%)和 PVP (MW = 1300 kDa)由 Sigma 公司提供。硝酸银(AgNO_3), 过氧化氢(H_2O_2)和所有其他试剂均为分析纯, 购自国药集团化学试剂公司。实验采用 18.2 M Ω 超纯水(Thermo Fisher, USA)。

2.2. Ag-ZnO 纳米复合材料的制备

首先, 取 0.50 g PAN 和 1.0 g PVP 在 10 mL DMF 中加热 40 $^\circ\text{C}$ 溶解, 待溶液变均匀透明后加入一定量的 AgNO_3 搅拌 6 小时得到黄色粘稠溶液, 再加入 0.2 g $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 持续搅拌 12 小时后, 得到纺丝前驱液。在优化的静电纺丝条件下(电压 12.5 kV, 流速 0.8 mL/h, 从针尖到铝箔收集器的距离 15 cm), 制备纳米纤维原丝($\text{Ag-PAN-PVP-Zn}(\text{Ac})_2$)。铝箔表面接收到的纳米纤维在马弗炉中以 25 $^\circ\text{C}/\text{h}$ 速率加热到 150 $^\circ\text{C}$, 并保持 1 小时, 随后在 250 $^\circ\text{C}$ 下保持 1 小时, 在 650 $^\circ\text{C}$ 下连续加热 2 小时, 最后冷却至室温得到 Ag-ZnO 纳米复合材料。通过调节 AgNO_3 加入量, 分别得到 Ag/ZnO 摩尔比为 0、0.16 和 0.32 的 Ag-PAN-PVP-Zn(Ac)₂ 纳米纤维, 分别标记为 ZnO、Ag-ZnO-1 和 Ag-ZnO-2 纳米纤维。

2.3. Ag-ZnO/GCE 的制备

在实验之前, 玻碳电极(GCE)依次用 1.0、0.3 和 0.05 μm Al_2O_3 粉末抛光并用乙醇/水混合物超声洗涤。将 Ag-ZnO 纳米纤维在含有 0.0005% Nafion 的乙醇(1.0 g/L)中超声获得分散液。用微量注射器取 10 μL 分散液滴涂到 GCE 表面。自然干燥后, 获得 Ag-ZnO 纳米纤维修饰 GCE (Ag-ZnO/GCE)。不同 Ag/Zn 摩尔比(0、0.16 和 0.32)的 Ag-ZnO 纳米纤维修饰电极分别标记为 ZnO/GCE、Ag-ZnO-1/GCE 和 Ag-ZnO-2/GCE。只含有 Nafion 的电极(Nafion/GCE)作为对照电极。

2.4. 表征方法

通过场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Hitachi, S-4800)和透射电子显微镜(TEM/EDX, JEOL, JEM-2100F)进行纳米纤维的形貌分析。采用 X 射线衍射(XRD, D/max-2550VB+/PC)和 X 射线光电子能谱(XPS, AXIS Ultra DLD)分析材料的晶体结构和组成。

2.5. 电化学测定

电化学实验采用三电极系统(Pt 线对电极, Ag/AgCl 参比电极(饱和 KCl)和 Ag-ZnO/GCE 工作电极)在 μ -AUTOLAB-III 电化学工作站进行。在含有 5×10^{-3} M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) 的 0.2 M KCl 溶液中采用循环伏安法(CV)和电化学阻抗(EIS)分析电极性能。在 0.1 M PBS 溶液(N_2 饱和, pH = 8)中采用 CV 及电流-时间(i-t)曲线扫描进行 H_2O_2 分析。

3. 实验结果与讨论

3.1. 复合纤维的结构分析

通过静电纺丝制备的 PAN-PVP-Zn(Ac)₂ 和 Ag-PAN-PVP-Zn(Ac)₂ 纳米纤维原丝的 SEM 图像分别如图 1(A)~图 1(C)所示。可以看出原丝粗细均匀且表面光滑, 纳米纤维直径约为 350 ± 70 nm。图 1(A')~图 1(C')为对应的煅烧后形貌, 在没有 Ag 的情况下, 经过煅烧后的纳米纤维结构完全坍塌, 形成大颗粒 ZnO 团聚体(图 1(A'))。而含 Ag 纤维(Ag/ZnO = 0.16)则保持原有的纤维结构, 纤维由直径约为 50 ± 20 nm 纳米颗粒构成, 颗粒连接紧密, 呈现链状分布(图 1(B'))。然而, 当 Ag/ZnO 摩尔比率达到 0.32 时(图 1(C')), 纤

维断裂,同时纳米颗粒粒径增加且趋于聚集。因此,Ag的含量影响Ag-ZnO复合材料的形貌。通过调节Ag/Zn摩尔比,可以得到均匀且连续的Ag-ZnO纳米复合纤维。

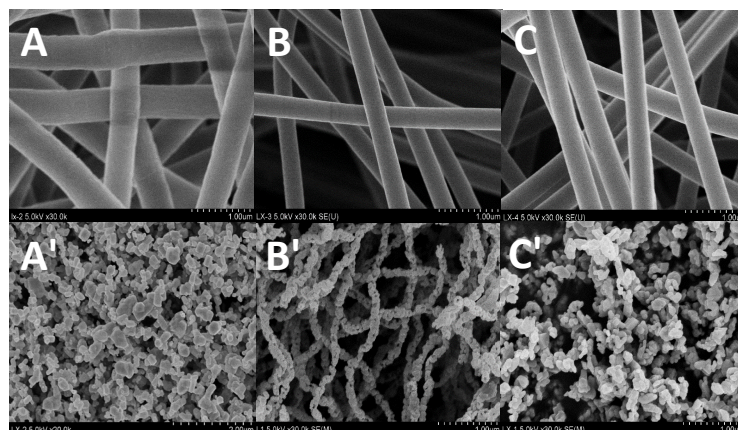


Figure 1. FE-SEM images (A)~(C) of ZnO, Ag-ZnO-1 and Ag-ZnO-2 nanofiber precursors; Pattern (A')~(C') corresponded to the samples after calcination of fibers (A)~(C)

图 1. ZnO、Ag-ZnO-1 和 Ag-ZnO-2 纳米纤维原丝的 FE-SEM 图像(A)~(C); 图像(A')~(C')对应于纤维(A)~(C)经过煅烧后的材料

图 2(A)为 Ag-ZnO-1 样品的 TEM 图像。纳米纤维由细小的纳米颗粒紧密连接而成,纤维直径约为 100 nm 左右,其对应的高分辨率 TEM 图像(图 2(B))呈现清晰的晶格条纹。测得的 0.28 nm 和 0.23 nm 的晶格间距对应于六方纤锌矿 ZnO [9]的(100)面和面心立方(fcc) Ag [10]的(111)面。证明 Ag 纳米颗粒成功镶嵌在 ZnO 表面。EDX 扫描和 TEM 的元素分布如图 2(C)。可以看出,Ag 纳米颗粒均匀分布在 ZnO 纳米纤维表面。

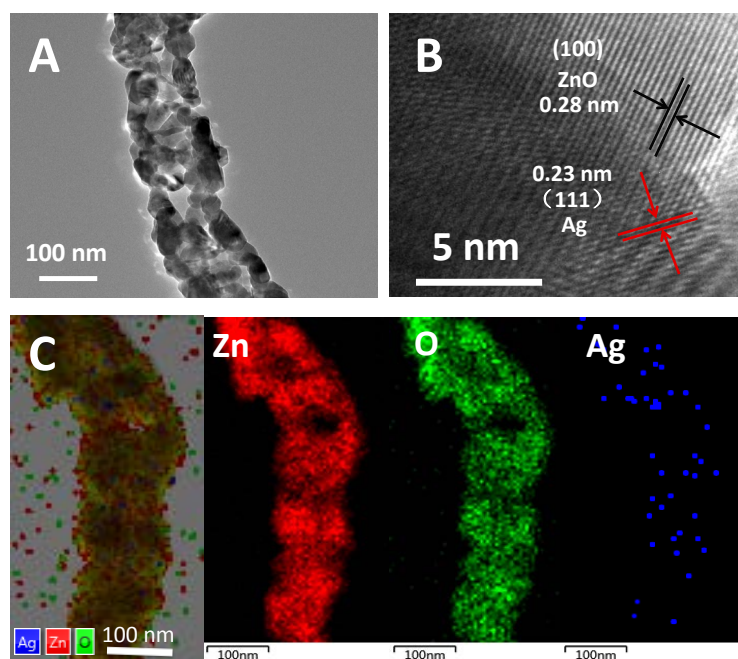


Figure 2. TEM image of Ag-ZnO-1 nanofibers (A); (B) is the high resolution TEM image of corresponding (A); (C) is EDX spectrum of Ag-ZnO-1 nanofibers and the corresponding O, Ag and Zn element mappings

图 2. (A) Ag-ZnO-1 纳米纤维的 TEM 图像; (B) 对应的高分辨率 TEM 图像; (C) Ag-ZnO-1 纳米纤维的 EDX 光谱及对应的 O, Ag 和 Zn 元素分布图

纯 ZnO 和 Ag-ZnO-1 纳米纤维的 XRD 结果如图 3 所示。ZnO 样品中在 $2\theta = 31.8^\circ, 34.4^\circ, 36.2^\circ, 47.5^\circ, 56.6^\circ, 62.9^\circ, 66.4^\circ, 67.8^\circ, 69.1^\circ$ 处的衍射峰, 分别归于 ZnO 的(100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112)和(201)平面[11], 这表明 ZnO 为六方纤锌矿晶体(JCPDS, No.36-1451)。与纯 ZnO 纳米纤维相比, Ag-ZnO-1 样品在 $2\theta = 38.1^\circ(111), 44.3^\circ(200), 64.4^\circ(220), 77.4^\circ(311)$ 和 $81.5^\circ(222)$ 的位置处另外出现了 Ag [12]的面心立方结构(fcc)的衍射峰, 表明了 Ag 单质的存在, 与 TEM 结果一致。

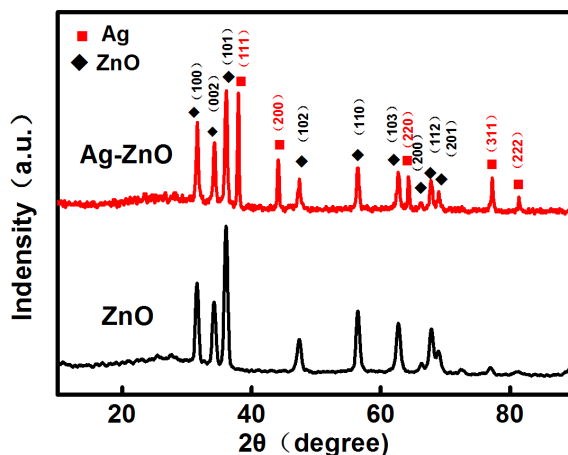


Figure 3. XRD patterns of ZnO and Ag-ZnO-1 nanofibers
图 3. ZnO 和 Ag-ZnO-1 纳米纤维的 XRD 图案。

实验进一步采用 XPS 分析 Ag-ZnO 纳米复合纤维中元素组成, 图 4(A)为 Ag-ZnO-1 的 XPS 全谱图, 观察到 Ag 3d、O 1s 和 Zn 2p 的典型 XPS 峰。在 Zn 2p 和 Ag 3d 区域的高分辨率 XPS 能谱如图 4(B)~图 4(C)所示。位于 Zn 2p 区, 1021.2 eV 和 1044.3 eV 的两个特征峰分别对应于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2} 的结合能 [13]。在 367.6 eV 和 373.6 eV 处显示两个特征峰[14], 分别对应于 Ag 3d_{5/2} 和 Ag 3d_{3/2} 的结合能(图 4(C)), 且峰峰间距约为 6.0 eV, 证明了材料中单质 Ag 的存在。

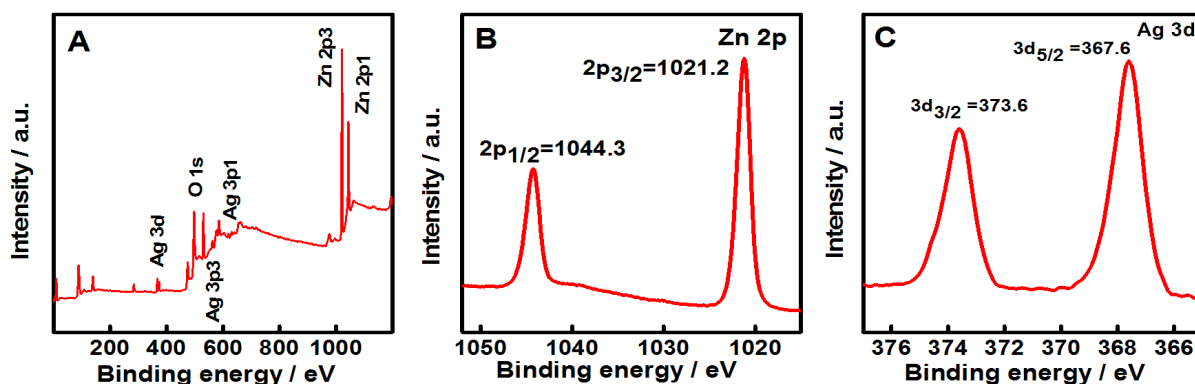


Figure 4. XPS survey spectrum of Ag-ZnO-1 nanofibers (A) and the core level XPS spectra of Zn 2p (B) and Ag 3d (C)
图 4. (A) Ag-ZnO-1 纳米纤维的 XPS 全扫图谱, 以及 Zn 2p (B)和 Ag 3d (C)元素的 XPS 高分辨扫描谱

3.2. 电化学分析

ZnO/GCE、Ag-ZnO-1/GCE 和 Ag-ZnO-2/GCE 在含有 $1 \times 10^{-3} \text{ M } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.2 M KCl 溶液中测试获得的 CV 和 EIS 曲线分别如图 5(A)和图 5(B)所示。由于 Nafion 的存在, 所有电极都显示出较大的峰-峰分离。在 Nafion/GCE 对照电极上, 峰-峰电位差达到 367 mV。由于 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 对 Nafion 和 ZnO 的

负电荷排斥以及修饰膜的导电性差, CV 曲线中 ZnO/GCE 上的氧化还原信号进一步降低, 峰-峰电位差进一步增大。而有 Ag 存在时, Ag-ZnO-1/GCE 的 CV 曲线峰-峰电位差明显缩小, 而且峰值电流有所增大, 其对应的阻抗图(图 5(B))中电荷转移电阻 R_{ct} 即 EIS 奈奎斯特图的半圆大大减小。这表明 Ag 纳米颗粒的存在明显增加了 Ag-ZnO-1 纤维的导电性和电子转移能力。随着 Ag 含量继续增加, 对应 Ag-ZnO-2/GCE 的 CV 曲线峰-峰电位差反而增大, 峰值电流也有所降低, 这主要是由于过多的 Ag 含量反而导致纤维断裂从而使电极导电性下降, 与 SEM 图像的结果一致。Ag-ZnO-1/GCE 具有最大的峰值电流和最小的 R_{ct} , 其良好的导电性和快速的电子转移能力将有利于改善电极的电催化性能。

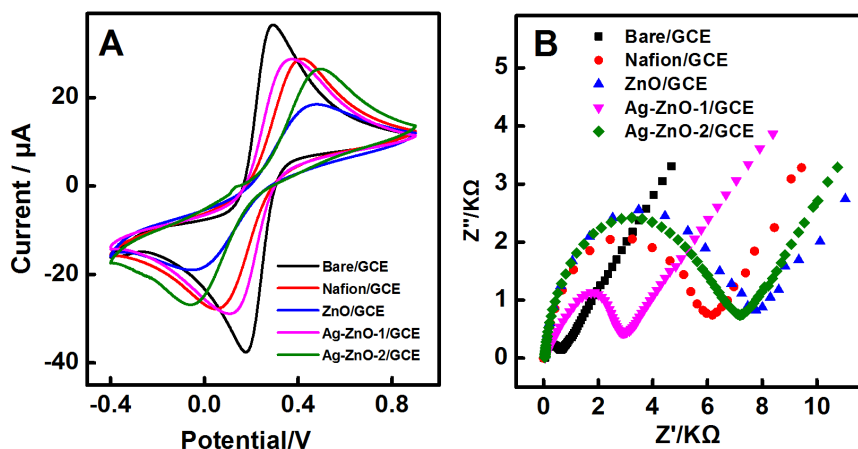


Figure 5. CV and EIS curves of Bare/GCE, Nafion/GCE, ZnO/GCE, Ag-ZnO-1/GCE and Ag-ZnO-2/GCE in 0.2 M KCl solution containing 2.5×10^{-3} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

图 5. Bare/GCE、Nafion/GCE、ZnO/GCE、Ag-ZnO-1/GCE 和 Ag-ZnO-2/GCE 在含有 2.5×10^{-3} M $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.2 M KCl 溶液中的 CV 和 EIS 曲线

3.3. H_2O_2 在 Ag-ZnO-1/GCE 上的电催化还原

为了研究 Ag-ZnO 纳米纤维的催化活性, 所制备电极在含有 2 mM H_2O_2 的 0.1 M PBS (N_2 饱和, pH = 8) 中测试获得 CV 曲线如图 6 所示。Bare/GCE 的 CV 曲线上仅有很小的 H_2O_2 还原峰, ZnO/GCE 在 -1.01 V 处出现明显增大的还原信号, 表明 ZnO 对 H_2O_2 的还原具有催化活性。Ag-ZnO-1/GCE 的还原电流大大增加并且峰值电位正移到 -0.84 V 左右, 这表明 Ag-ZnO-1 纤维中由于 Ag 纳米颗粒良好的导电性而提高了纳米复合材料的催化活性。而 Ag-ZnO-2/GCE 催化响应较弱, 主要是纤维形态差和纤维中纳米颗粒的严重团聚导致的, 证明 Ag-ZnO-1 纳米纤维的高长径比及颗粒均匀分布有效改善电极的活性。在随后的实验中选择 Ag-ZnO-1/GCE 作为测试用极。

3.4. Ag-ZnO-1/GCE 对 H_2O_2 催化还原的 i-t 曲线

Ag-ZnO-1/GCE 作为传感器电极在 -0.90 V 的恒定电位下检测 H_2O_2 响应, 对应的 i-t 曲线如图 7(A) 所示, 在缓冲液中添加 H_2O_2 时, 电流响应非常明显, 并在短时间内达到稳态。线性校准曲线如图 7(B) 所示, 在 1×10^{-5} M ~ 4×10^{-3} M 浓度范围内, 电流和 H_2O_2 浓度之间呈现良好的线性关系, 相应的线性回归方程为 $I_p(\mu\text{A}) = -23.548 \times 10^{-3} C(\text{M}) - 0.015$ ($R^2 = 0.9992$), 最低检测限 (LOD) 为 0.3×10^{-6} M ($S/N > 3$)。

基于 ZnO 材料的不同传感器对 H_2O_2 的测试性能比较总结于表 1 [15] [16] [17] [18] [19]。本文中的 Ag-ZnO-1/GCE 对 H_2O_2 测试具有较宽检测浓度范围和较低检测限, 这主要是归因于 Ag 纳米粒子在 ZnO 纳米纤维上的均匀分布促进了电子转移, 使纳米复合纤维具有优异的导电性和催化活性, 从而大大提高了对 H_2O_2 检测的灵敏度。

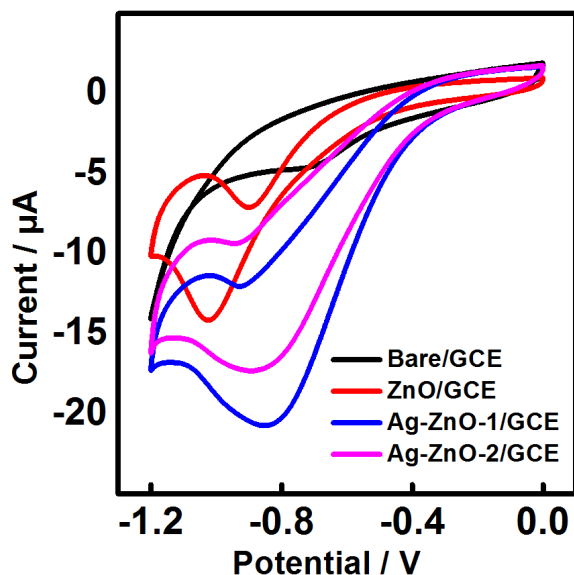


Figure 6. CVs of Bare/GCE, ZnO/GCE, Ag-ZnO-1/GCE and Ag-ZnO-2/GCE in 0.1 M PBS (N_2 -saturated, pH = 8) in the presence of 2×10^{-3} M H_2O_2 (Scan rate: 50 mV s^{-1})

图 6. Bare/GCE、ZnO/GCE、Ag-ZnO-1/GCE 和 Ag-ZnO-2/GCE 在含有 2×10^{-3} M H_2O_2 的 0.1 M PBS 中(N_2 饱和, pH = 8)的 CV 曲线(扫描速度: 50 mV s^{-1})

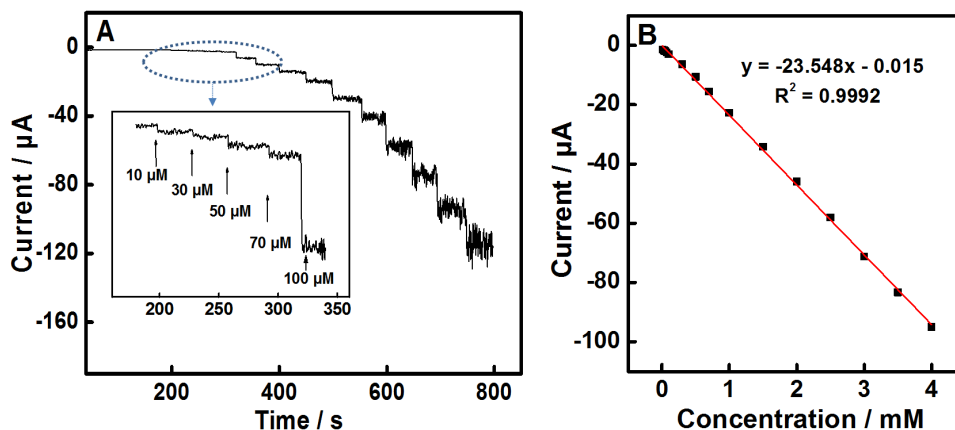


Figure 7. (A) Amperometric responses of Ag-ZnO-1/GCE electrode for the successive addition of H_2O_2 (applied potential: -0.9V). Inset: magnification of the amperometric response curve of the sensor; (B) The linear calibration curve of the H_2O_2 sensor

图 7. (A) Ag-ZnO-1/GCE 对连续加入 H_2O_2 的 i-t 响应曲线(电位: -0.9 V)。插图为低浓度响应的放大部分; (B) H_2O_2 传感器的线性校准曲线

Table 1. Comparison of various ZnO-based electrode materials for the detection of H_2O_2

表 1. 不同 ZnO-基复合材料修饰电极对 H_2O_2 测定的比较

ZnO-based materials	Linear range/ μM	LOD/ μM	References
AgNPs/Zn	2~5500	0.42	15
Pt-ZnO	20~5000	1.5	16
Enzyme/ZnO	4.8~200	2.0	17
g- C_3N_4 /ZnO NSs	50~14150	1.7	18
AgNPs/ZnONRs/FTO	8~983	0.9	19
Ag-ZnO	10~4000	0.3	This work

此外, 进行干扰试验以验证 Ag-ZnO-1/GCE 在最佳条件下的选择性如图 8 所示。在向测试液中加入 200 μM H_2O_2 时出现了显著的电流响应(恒定电压在 -0.9 V), 而当加入相同体积的 200 μM (尿酸(UA)、亚硝酸钠(NaNO_2)、多巴胺(DA)和抗坏血酸(AA))等干扰物质时, 发现还原电流几乎不变, 表明这些干扰物质的共存对 H_2O_2 的检测几乎没有任何影响, Ag-ZnO-1/GCE 具有优异的抗干扰能力和选择性。在 Ag-ZnO-1/GCE 上重复 10 次测量, 得到 H_2O_2 响应电流的相对标准偏差(RSD)小于 10%, 表明 Ag-ZnO-1/GCE 对 H_2O_2 的催化还原具有良好的稳定性。

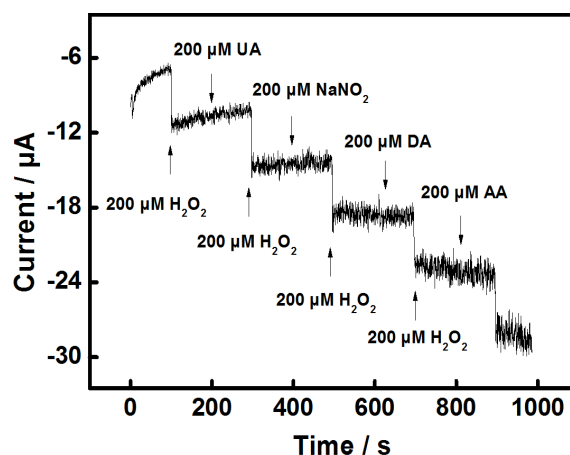


Figure 8. I-t curves of Ag-ZnO-1/GCE in 0.1 M PBS (N_2 -saturated, $\text{pH} = 8$) with sequential addition of 200 μM H_2O_2 , and 200 μM UA, NaNO_2 , DA and AA in between H_2O_2 addition ($E = -0.9\text{ V}$)

图 8. Ag-ZnO-1/GCE 在 0.1 M PBS (N_2 饱和, $\text{pH} = 8$) 中添加 H_2O_2 之间, 依次添加 200 μM UA、 NaNO_2 、DA 和 AA 的 i-t 曲线($E = -0.9\text{ V}$)

4. 结论

通过 Ag-PAN-PVP-Zn(Ac)₂ 混合前驱液的一次性纺丝及煅烧处理, 成功制备了 Ag-ZnO 复合纳米纤维。与 ZnO 纳米纤维相比, Ag-ZnO 纳米纤维的电导率和电化学活性在适量的 Ag 纳米颗粒存在下大大增强。Ag-ZnO-1 纳米复合纤维材料修饰电极对 H_2O_2 具有较灵敏的催化还原作用, 该电极作为无酶传感应用于 H_2O_2 检测, 线性范围宽、检测限低, 同时电极稳定性高、抗干扰能力强。该 Ag-ZnO 纳米复合纤维作为无酶催化剂具有很大的生物传感应用潜力。

致 谢

这项工作得到了国家自然科学基金会(No. 21776045, 21476047)的支持。

参考文献

- [1] DeYulia Jr., G.J., Cárcamo, J.M., Bórquez-Ojeda, O., Shelton, C.C. and Golde, D.W. (2005) Hydrogen Peroxide Generated Extracellularly by Receptor-Ligand Interaction Facilitates Cell Signaling. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **102**, 5044-5049. <https://doi.org/10.1073/pnas.0501154102>
- [2] Wei, J.-J., Liu, H.-Y., Dick, A.R., Yamamoto, H., He, Y.-F. and Waldeck, D.H. (2002) Direct Wiring of Cytochrome c's Heme Unit to an Electrode: Electrochemical Studies. *Journal of the American Chemical Society*, **124**, 9591-9599. <https://doi.org/10.1021/ja025518c>
- [3] Xiao, Y., Patolsky, F., Katz, E., Hainfeld, J.F. and Willner, I. (2003) "Plugging into Enzymes": Nanowiring of Redox Enzymes by a Gold Nanoparticle. *Science*, **299**, 1877-1881. <https://doi.org/10.1126/science.1080664>
- [4] Wu, J., Wang, X., Wang, Q., Lou, Z., Li, S., Zhu, Y., Qin, L. and Wei, H. (2019) Nanomaterials with Enzyme-Like Characteristics (Nanozymes): Next-Generation Artificial Enzymes (II). *Chemical Society Reviews*, **48**, 1004-1076. <https://doi.org/10.1039/C8CS00457A>

- [5] Zhang, Y., Kang, Z., Yan, X.-Q. and Liao, Q.-L. (2015) ZnO Nanostructures in Enzyme Biosensors. *Science China Materials*, **58**, 60-76. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0017-6>
- [6] Li, Z.-H., Gu, B.-X., Manohari, A.G. and Xu, C.-X. (2018) Hybrid Structures of Carbon Fiber/ZnO Nanorods and Their Application on Enzyme-Free Sensors for H₂O₂. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **13**, 449-453. <https://doi.org/10.1166/jno.2018.2132>
- [7] Ahmed, S., Ahmad, M., Swami, B.L. and Ikram, S. (2016) A Review on Plants Extract Mediated Synthesis of Silver Nanoparticles for Antimicrobial Applications: A Green Expertise. *Journal of Advanced Research*, **7**, 17-28. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2015.02.007>
- [8] Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S. (2003) A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, **63**, 2223-2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- [9] Fan, X., Xu, C., Hao, X., Tian, Z. and Lin, Y. (2014) Synthesis and Optical Properties of Janus Structural ZnO/Au Nanocomposites. *Europhysics Letters*, **106**, Article ID: 67001. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/106/67001>
- [10] Dou, J., Zhu, G., Hu, B., Yang, J., Ge, Y., Li, X. and Liu, J. (2019) Wall Thickness-Tunable AgNPs-NCNTs for Hydrogen Peroxide Sensing and Oxygen Reduction Reaction. *Electrochimica Acta*, **306**, 466-476. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.152>
- [11] Kaneti, Y.V., Moriceau, J., Liu, M., Yuan, Y., Zakaria, Q., Jiang, X. and Yu, A. (2015) Hydrothermal Synthesis of Ternary α -Fe₂O₃-ZnO-Au Nanocomposites with High Gas-Sensing Performance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **209**, 889-897. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.12.065>
- [12] Height, M.J., Pratsinis, S.E., Mekasuwandumrong, O. and Praserthdam, P. (2006) Ag-ZnO Catalysts for UV-Photodegradation of Methylene Blue. *Applied Catalysis B: Environmental*, **63**, 305-312. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.018>
- [13] Zhang, Z., Jin, C., Peterson, G., Zhang, C., Zhu, K., Wei, Y. and Jian, Z. (2018) Influence of Au Content on Photocatalytic Performance of C@ZnO@Au Hollow Nanospheres. *Materials Science and Engineering: B*, **230**, 24-30. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.027>
- [14] Feng, N., Wang, Q., Zheng, A., Zhang, Z., Fan, J., Liu, S.-B., Amoureux, J.-P. and Deng, F. (2013) Understanding the High Photocatalytic Activity of (B, Ag)-Codoped TiO₂ under Solar-Light Irradiation with XPS, Solid-State NMR, and DFT Calculations. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 1607-1616. <https://doi.org/10.1021/ja312205c>
- [15] Lin, C.-Y., Lai, Y.-H., Balamurugan, A., Vittal, R., Lin, C.-W. and Ho, K.-C. (2010) Electrode Modified with a Composite Film of ZnO Nanorods and Ag Nanoparticles as a Sensor for Hydrogen Peroxide. *Talanta*, **82**, 340-347. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.04.047>
- [16] Ke, X., Zhu, G., Dai, Y., Shen, Y., Yang, J. and Liu, J. (2018) Fabrication of Pt-ZnO Composite Nanotube Modified Electrodes for the Detection of H₂O₂. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **817**, 176-183. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.04.001>
- [17] Zhao, G., Xu, J.-J. and Chen, H.-Y. (2006) Interfacing Myoglobin to Graphite Electrode with an Electrodeposited Nanoporous ZnO Film. *Analytical Biochemistry*, **350**, 145-150. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2005.11.035>
- [18] Tian, H., Fan, H., Ma, J., Ma, L. and Dong, G. (2017) Noble Metal-Free Modified Electrode of Exfoliated Graphitic Carbon Nitride/ZnO Nanosheets for Highly Efficient Hydrogen Peroxide Sensing. *Electrochim Acta*, **247**, 787-794. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.083>
- [19] Wang, Q. and Zheng, J. (2010) Electrodeposition of Silver Nanoparticles on a Zinc Oxide Film: Improvement of Amperometric Sensing Sensitivity and Stability for Hydrogen Peroxide Determination. *Microchimica Acta*, **169**, 361-365. <https://doi.org/10.1007/s00604-010-0356-7>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-086X，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：nat@hanspub.org