

引用格式: 李毅, 杨亚杰. 钴基金属有机框架-聚吡咯复合材料电化学性能研究 [J]. 电子科技大学学报, 2025, 54(2): 184-190.

LI Y, YANG Y J. Electrochemical properties of composites cobalt-based metal-organic frameworks and polypyrrole[J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2025, 54(2): 184-190.

# 钴基金属有机框架-聚吡咯复合材料电化学性能研究



李毅\*, 杨亚杰

(电子科技大学 光电科学与工程学院, 成都 611731)

**摘要:** 具有丰富多孔结构金属有机框架 (MOF) 在超级电容器领域拥有巨大潜力, 但其固有的低导电性严重制约了其在电极材料方面的应用。通过将 MOF 晶粒嵌入至石墨烯 (GE) 的三维立体网络内部, 并通过共轭聚合物聚吡咯 (PPy) 的长链结构, 共同构筑起集 3D 分级多孔特性和高度稳定、高效导电性于一体的 MOF/PPy/GE 三元复合骨架。研究结果证实小比例掺杂 PPy 的钴 (Co) 基 MOF 能在三维网格中更加均匀地分散镶嵌, 协同石墨烯纳米片层与导电性优异的 PPy 链段形成稳定的多级孔隙三维网络结构, 有效缓解了石墨烯层间的堆砌效应。电化学性能测试数据显示, 制备的复合电极材料显示了出色的电化学储能能力, 比电容高达 403.56 F/g, 并在经过 10 000 圈循环测试后仍能保持高达 98.25% 的电容稳定性, 体现了优良的超电容性能。

**关键词:** 超级电容器; 金属有机框架; 聚吡咯; 石墨烯; 三维骨架

中图分类号: TQ035

文献标志码: A

DOI: 10.12178/1001-0548.2024056

## Electrochemical properties of composites cobalt-based metal-organic frameworks and polypyrrole

LI Yi\* and YANG Yajie

(School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, China)

**Abstract:** Although metal-organic frameworks (MOF) possess a rich porous structure and have great potential in the field of supercapacitors, their inherent low electrical conductivity severely limits their practical use as electrode materials. To this end, by embedding MOF grains into the three-dimensional (3D) network of graphene (GE), and through the long-chain structure of the conjugated polymer polypyrrole (PPy), the MOF/PPy/GE ternary composite skeleton is constructed, which combines the 3D hierarchical porous properties and highly stable and efficient electrical conductivity. The results confirmed that cobalt-based MOFs doped with PPy in a small proportion can be more uniformly dispersed and embedded into the 3D lattice, thus synergizing the graphene nano-sheets with the PPy chain segments with excellent electrical conductivity to form a stable multilevel pore 3D network structure, effectively alleviating the stacking effect between the graphene layers. The electrochemical performance test data show that the prepared ternary composite electrode material displays excellent electrochemical energy storage capability, with a specific capacitance as high as 403.56 F/g, and maintains a capacitance stability of as high as 98.25% after 10 000 cycles, which fully reflects the excellent supercapacitance performance.

**Key words:** supercapacitor; metal-organic framework; polypyrrole; graphene; three-dimensional skeleton

随着全球人口持续增长和环境污染日益严峻, 清洁能源与可再生能源的重要性日益凸显, 在可持续能源转换与储存体系中, 储能装置的作用

显得尤为关键。相较于传统的二次电池, 超级电容器 (supercapacitors, SCs) 作为一种新兴储能设备, 凭借其卓越的高功率密度、长循环寿命以及

收稿日期: 2024-03-14

基金项目: 国家自然科学基金 (61971112)

作者简介: 李毅, 博士生, 主要从事传感器及电化学器件方面的研究。

\*通信作者 E-mail: liyi\_soeci@uestc.edu.cn

宽泛的工作温度范围等优势吸引了广泛关注<sup>[1-3]</sup>。根据电荷储存机理, SCs 被分为双电层电容器 (electrostatic double-layer capacitors, EDLCs) 与法拉第赝电容器两类。基于双电层原理的碳基电极材料, 如活性炭、碳纤维、碳纳米管及石墨烯, 虽然展现出了优秀的循环稳定性, 但其比电容更受限于电极的表面积和孔径分布特征<sup>[2-4]</sup>。相反, 基于法拉第反应的赝电容电极材料, 如金属化合物和导电聚合物, 理论上拥有较高的比电容, 有可能实现高能量密度, 但存在循环稳定性欠佳的问题<sup>[5-7]</sup>。

近年来, 碳/赝电容纳米复合材料由于其潜在的高能量密度特性成为了研究热点<sup>[6-9]</sup>。然而, 此类纳米复合材料常以粉末形式存在, 易于发生堆积或团聚, 降低了有效比表面积, 而且, 为了改善导电性和加工性而添加的导电剂与粘结剂使得电极制备过程复杂化, 同时也可能影响电极的稳定性, 进而阻碍了其在超级电容器实际应用中的推广。石墨烯基三维骨架特有的三维互连的丰富多孔结构可以有效防止二维石墨烯片层的堆积现象, 尽管如此, 仅基于双电层电容的石墨烯作为超级电容器电极材料时, 其比电容依然受限 (通常小于 250 F/g)<sup>[8]</sup>。近年来, GE/导电聚合物复合电极材料因其便于构建分级多孔结构并能有效结合双电层与法拉第赝电容机制而受到了广泛关注<sup>[10]</sup>。尽管已有诸多进展, 但在如何同时实现稳定的三维分级多孔结构构建以及导电聚合物的高度稳定掺杂, 以进一步提升电极材料的电化学性能方面, 仍有待深入探索和研究。

MOF 因其简便的合成途径、大面积的比表面积、高孔隙率以及可调节的结构特性而被视为极具潜力的超级电容器电极候选材料<sup>[4, 11-12]</sup>。然而, MOF 内在的低电导率限制了其在超级电容器实际应用场景中的效能。本文旨在探讨基于氧化石墨烯 (graphene oxide, GO)、聚吡咯 (polypyrrole, PPy) 以及 MOF 之间的协同效应, 以解决上述挑战。具体而言, 本研究将高孔隙率 MOF 巧妙地嵌入到石墨烯的三维立体网络结构中, 借此优化和调控多层次多孔构造, 显著促进电解液离子的有效传输。与此同时, PPy 的共轭长链结构扮演了连接 MOF 内部电荷传递路径的角色, 显著增强了 MOF 的导电性能, 从而充分利用 MOF 丰富的孔洞结构带来的储能潜能。这样的设计不仅改善了 MOF 的导电性, 也充分发挥了各组成部分的优势, 有望大幅提高整体复合材料在超级电容器应用中的电化学性能。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料采购与纯化

本研究中使用的化学试剂包括均苯三甲酸 (HBTC), 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纯度达到分析级别; 六水合硝酸钴和六水合硝酸镍购自国药集团化学试剂有限公司, 同样为分析纯级别; N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 以及聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 购自天津科密欧化学试剂有限公司, 确保其纯度满足分析标准。吡咯 (Py) 则由上海麦克林生化科技有限公司供应, 实验前通过减压蒸馏法对其进行提纯处理, 确保获取纯净的吡咯单体。

### 1.2 材料的结构表征与参数设定

针对样品的微观形貌分析, 采用了扫描电子显微镜 (Nova Nano SEM 450) 和高分辨率透射电子显微镜 (high-resolution transmission electron microscopy, HRTEM, 型号为 TALOS F200X G2)。红外光谱分析采用傅立叶变换红外光谱仪 (Nicolet 380 FTIR), 测定的波数范围设定在  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 。拉曼光谱学研究采用 HORIBA LabRAM HREvolution 拉曼光谱仪, 设置激光波长为 532 nm。晶体结构的表征借助 X 射线衍射仪 (D/MAX-2500 PCX), 扫描角度范围设定在  $5^\circ \sim 60^\circ$ 。在超高真空环境下, 利用 AIK 光源激发, 采用 ESCALAB XI 光谱仪对样品进行了 X 射线光电子能谱分析。此外, 为了测量材料的比表面积和孔径大小, 采用了比表面积分析仪 (型号 Quadrasorb EVO), 在液氮温度 ( $-196^\circ\text{C}$ ) 条件下, 采用氮气吸附/解吸法进行测试。

### 1.3 材料制备

#### 1.3.1 Co-MOF 的制备

本文首先称取 0.15 g (相当于 0.714 mmol) 的 HBTC、1.5 g PVP 以及 0.2 g 的六水合硝酸钴 ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 物质的量为 0.687 mmol), 将这些原料溶解在预设比例的混合溶液中, 该溶液由水、乙醇和 DMF 按体积比 1:1:1 调配而成。在室温条件下, 将上述溶液置于超声分散器中进行 50 min 的均匀分散处理。接下来, 将得到的混合溶液转移至 100 ml 聚四氟乙烯材质的高压反应釜中, 在  $150^\circ\text{C}$  的恒温条件下进行 12 h 的热反应。反应结束后, 会生成红色的 Co-MOF 悬浮液。为了进一步分离和纯化产物, 向悬浮液中加入适量的乙醇和丙酮, 然后以每分钟 12 000 转的高速离心

5 min, 通过离心操作将固体产物与液体分离。最后, 再用乙醇进行额外的 3 次洗涤, 随后将洗涤干净的产物在 70 °C 下真空干燥过夜, 最终成功制备得到了 Co-MOF 晶体材料。

### 1.3.2 Co-MOF/石墨烯/聚吡咯 (GPMOF-Co) 复合材料的制备

称取 10 mg Co-MOF, 将其溶解于 15 mL GO 溶液 (3.74 mg/mL), 超声分散均匀后注入 155  $\mu$ L PPy 单体 (2 mmol, 140 mg), 超声搅拌 20 min, 倒入 25 mL 高压釜中, 190 °C 水热反应 8 h, 冷却至室温后置换杂质, 冷冻干燥得到三元复合三维骨架。通过更改不同 PPy 和石墨烯的掺杂比例合成一系列三元复合三维骨架材料 (GPMOF-Co)。

### 1.4 电化学性能测试

在电化学性能测试过程中, 采用的是 CHI760E 型电化学工作站 (由上海辰华公司生产) 以及 LAND Szland CT2001A 电池测试系统 (由武汉市蓝电电子股份有限公司制造) 来对所制备的电极材料及其组装成的对称 SCs 进行一系列的电化学性能分析。实验中采用了标准的三电极体系配置: 饱和甘汞电极作为参比电极, 确保稳定的电势基准; 铂电极 (Pt) 作为对电极, 因其良好的导电性和催化活性; 电解质溶液选择的是 1 mol/L 硫酸溶液。为了制备工作电极, 将样品材料、炭黑 (CB) 以及聚四氟乙烯 (PTFE) 按照 85 : 10 : 5 的质量比例混合制成浆料, 然后将此浆料均匀地涂覆在不锈钢网上, 经过压片工艺形成具有一定机械强度和良好导电性的电极片。进行 2 种测试。1) 循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 测试: 在电压窗口范围内, 以不同的扫描速率从 10~100 mV/s 进行, 用于研究电极材料的法拉第效率、赝电容特性及电荷存储机制等。2) 恒流充放电 (galvanostatic charge discharge, GCD) 测试: 在一定的电流密度区间内, 通常是 0.5~5 A/g, 记录电极材料在恒定电流下的充放电曲线, 从而计算比电容、能量密度和功率密度等关键电化学性能指标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

通过对所制备的不同类型 MOF 以及其与石墨烯/聚吡咯复合形成的三维骨架材料的表面形态进行扫描电子显微镜 (SEM) 观测分析, 相关图像见图 1~图 3。其中, 图 1 展示的是纯 PPy 的 SEM 图片, 表现为典型的聚合形态。在图 2 中, Co-MOF

呈现出不规则的棒状聚集形态, 尺寸介于 1~2  $\mu$ m 之间, 这种特殊结构可能是由于晶体生长过程中的差异性机制所致。在此过程中, MOF 晶体的体积有所减小, 以至于在 SEM 图像中难以直接观察到清晰的 Co-MOF 晶体颗粒, 这可能是因为 MOF 晶体发生了团聚或者被包裹在 GP 复合片层之内。尤其值得关注的是 GPMOF-Co<sub>1:2</sub> 样品, 如图 3 所示, 在此复合材料中, Co-MOF 晶体成功地嵌入到了三维网络结构的内部, 而非仅仅存在于表面或孔隙间。此种结构设计有效地抑制了石墨烯片层之间的进一步堆叠, 极大地增加了复合材料的比表面积, 从而有望显著提升其电化学性能表现。

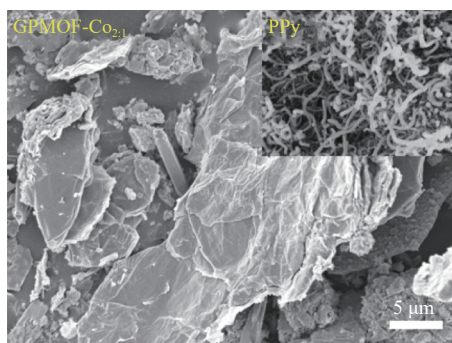


图 1 GPMOF-Co<sub>2:1</sub> 和 PPy 的 SEM 图像

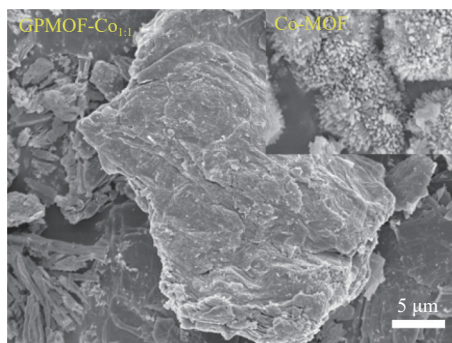


图 2 GPMOF-Co<sub>1:1</sub> 和 Co-MOF 的 SEM 图像

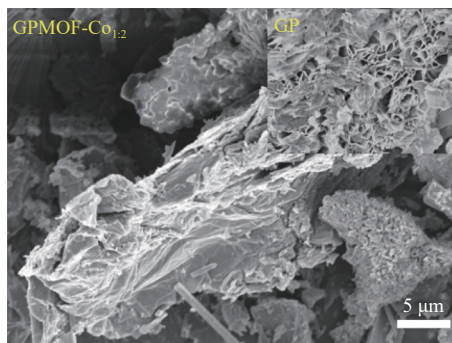


图 3 GPMOF-Co<sub>1:2</sub> 和 GO 的 SEM 图像

为了深入探究复合材料的微观内部构造, 对 GPMOF-Co<sub>2:1</sub>、GPMOF-Co<sub>1:1</sub> 以及 GPMOF-Co<sub>1:2</sub>

样品实施了 HRTEM 测试, 并展示了相应的图像 (图 4~图 6)。在图 4 中, GPMOF-Co<sub>2:1</sub> 的 HRTEM 图像揭示了一种层状叠加的结构特点, 其中 PPy 与 GE 薄片紧密融合, 形成了一个整体结构, 而 Co-MOF 则均匀分散在这个由 GP 复合片层构建的基底上。事实上, 材料主要以 GE 和 PPy 形成的复合片层为主体结构, Co-MOF 纳米颗粒均匀分散在这些复合片层中间, 共同构成三维复合结构。

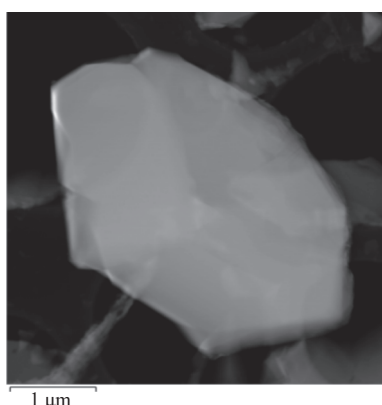


图 4 GPMOF-Co<sub>2:1</sub> 的 TEM 图像

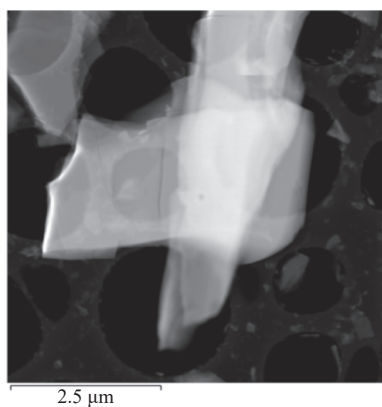


图 5 GPMOF-Co<sub>1:1</sub> 的 TEM 图像

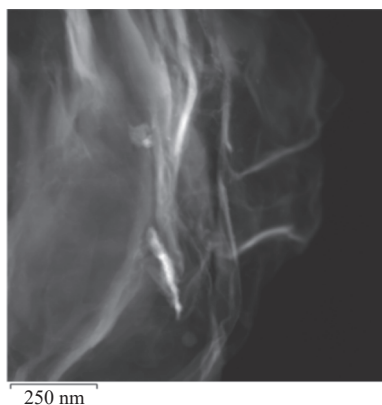


图 6 GPMOF-Co<sub>1:2</sub> 的 TEM 图像

在图 7 和图 8 中, 展示了二元及三元复合三维材料的 BET 比表面积和孔径分布特性。所有样品在相对压力  $p/p_0$  从 0~1.0 的变化过程中, 均呈现出了长而窄的 H1 型滞后回环, 这符合 IV 型等温吸附线的特点, 所有样品内部都存在着丰富的介孔结构。这种介孔结构在电化学储能应用中至关重要, 因为它有利于电解液的充分浸润和离子的有效扩散。图 8 展示了孔径分布曲线, 结果显示复合材料的孔径集中在 40 nm 左右, 主要由微孔和介孔组成, 这一特性与 MOF 片层与石墨烯 (GP) 共同构建的三维多孔结构密切相关<sup>[13-16]</sup>。

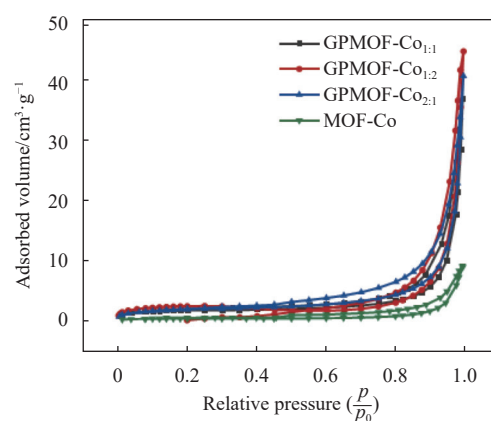


图 7 MOF-Co、GPMOF-Co<sub>1:2</sub>、GPMOF-Co<sub>1:1</sub>、GPMOF-Co<sub>2:1</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸脱附等温线

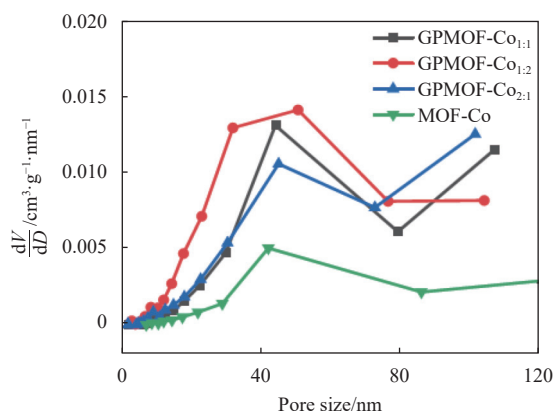


图 8 MOF-Co、GPMOF-Co<sub>1:2</sub>、GPMOF-Co<sub>1:1</sub>、GPMOF-Co<sub>2:1</sub> 的孔径分布曲线

对比发现, GPMOF-Co 系列复合材料的比表面积和孔径相比于纯 MOF 并无显著变化, 这可能归因于部分 MOF 在复合过程中发生的团聚现象。为了更深入地了解复合材料的化学结构和掺杂状态, 本文还进行了傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和 X 射线衍射 (XRD) 表征。在图 9 展示的红外光谱中, 纯聚吡咯 (PPy) 显示出其典型特征峰。

这些特征峰的存在和变化,能够反映出 PPy 在复合过程中的化学状态及其与其他组分的相互作用。

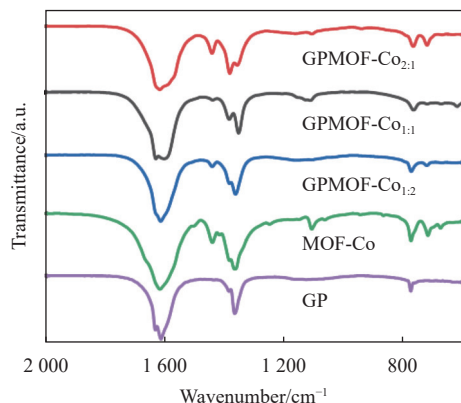


图 9 GP、MOF-Co、GPMOF-Co<sub>1.2</sub>、GPMOF-Co<sub>1.1</sub>、GPMOF-Co<sub>2.1</sub> 的 FTIR 图谱

图 10 展示了 GO、PPy 以及不同 GPMOF (石墨烯/聚吡咯/金属有机框架复合材料) 样品的 XRD 谱图。从图中可以看出,纯 PPy 在大约  $2\theta=16^\circ$  和  $2\theta=23^\circ$  的位置显示出较宽的特征衍射峰,这个峰也在复合样品中得以保留,这意味着在复合材料中 PPy 确实成功地完成了聚合反应。

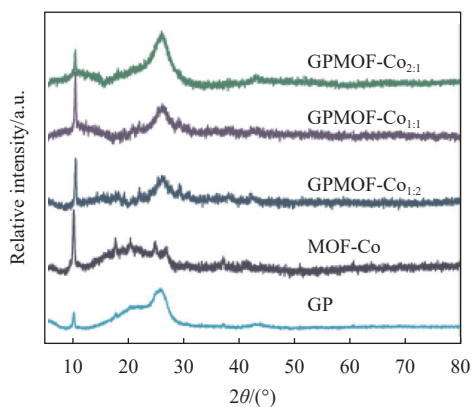


图 10 GP、MOF-Co、GPMOF-Co<sub>1.2</sub>、GPMOF-Co<sub>1.1</sub>、GPMOF-Co<sub>2.1</sub> 的 XRD 图谱

值得一提的是,在 GPMOF 复合材料的 XRD 图谱中,几乎未能检测到 MOF 本身的特征峰,这一现象可能是因为 MOF 纳米粒子被石墨烯片层及聚吡咯包裹,导致其衍射信号被掩盖或弱化,从而在 XRD 谱图中不易显现。这种现象进一步说明了在复合材料内部,MOF 与其他组分紧密结合,形成了一种复杂的三维结构<sup>[17-18]</sup>。

## 2.2 复合材料的电化学性能

在对复合材料进行三电极电化学测试时,如图 11 所示,可以观察到以下现象。图 11 展示了在 10 mV/s 扫描速率下,GP、GPMOF 复合材料的

循环伏安 (CV) 曲线。从图中可以看出,相较于纯 GP,当引入 MOF 后,所有复合材料的 CV 曲线封闭面积均有不同程度的增加,其大小排序为  $\text{GPMOF-Co}_{2.1} > \text{GPMOF-Co}_{1.2} > \text{GPMOF-Co}_{1.1} > \text{MOF-Co}$ ,这证明了 MOF 的引入对提高复合材料的电化学性能起到了积极作用。尤其是 GPMOF-Co<sub>2.1</sub> 表现出最为显著的赝电容行为,据此推测,含有小比例 PPy 掺杂的 GPMOF-Co<sub>1.2</sub> 可能具有最优的电化学性能。为进一步探究,对 GPMOF-Co<sub>1.2</sub> 材料以不同的扫描速率进行了 CV 测试,如图 12 所示。

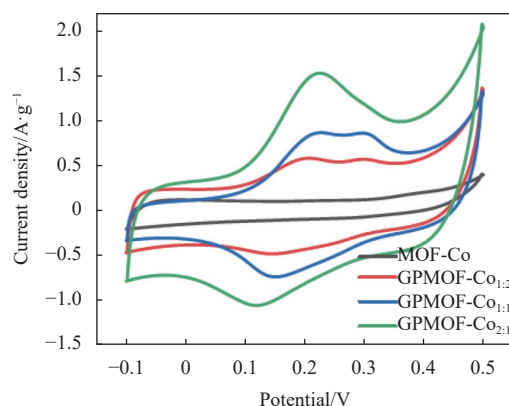


图 11 MOF-Co、GPMOF-Co<sub>1.2</sub>、GPMOF-Co<sub>1.1</sub>、GPMOF-Co<sub>2.1</sub> 的 CV 曲线

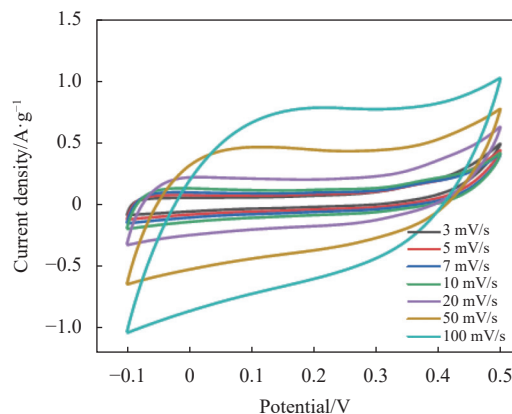


图 12 GPMOF-Co<sub>1.2</sub> 的 CV 曲线

随着扫描速率的增加,电流密度线性上升,而循环伏安曲线依旧保持着相对规整的矩形形状,这说明该电极材料具有良好的离子扩散能力。图 13 展示了不同样品在 3 A/g 电流密度下的恒流充放电 (GCD) 曲线。计算得出 GPMOF-Co<sub>2.1</sub>、GPMOF-Co<sub>1.2</sub>、GPMOF-Co<sub>1.1</sub> 以及 MOF-Co 的比电容分别为 388、403.56、264、215.2 F/g,这表明在引入 MOF 后,各类材料的比电容都有所提升,这

可能是由于 MOF 的加入促使三维骨架形成了更为有序的三维网络结构, 同时石墨烯片层与 HBTC 中 -COOH 基团对 PPy 分子链的掺杂效应发挥了关键作用。最后, 图 14 展示了 GPMOF-Co 三电极系统在 10 A/g 电流密度下循环 10 000 圈后的电容保持率高达 98.25%, 电容几乎没有损失, 这充分证明了复合电极材料具备优异的循环稳定性。

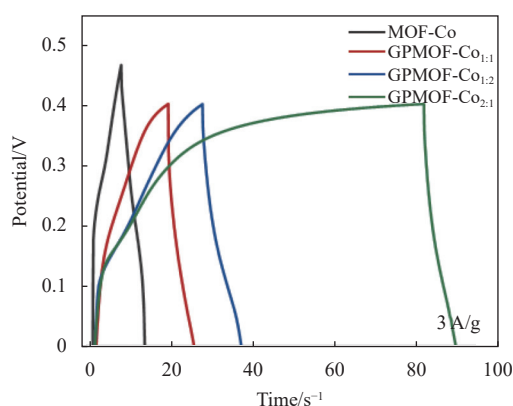


图 13 MOF-Co、GPMOF-Co<sub>1,2</sub>、GPMOF-Co<sub>1:1</sub>、GPMOF-Co<sub>2:1</sub> 的 GCD

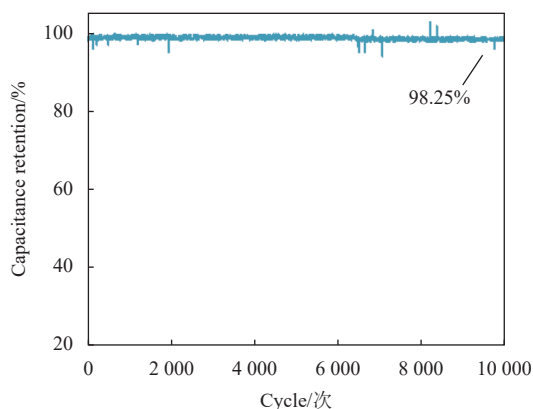


图 14 10 000 次循环电荷量下降

GPMOF-Co 样品的合成过程可以通过图 15 得到直观理解。首先, 金属 Co 与含有多个羧基的配体 HBTC 在 PVP 作为模板的作用下, 自组装形成纳米花状结构的 MOF。经过冷冻干燥步骤后, 即可得到具有独特结构的复合材料。在这一过程中, 双金属 Co-MOF 中的未配位 -COOH 基团能够与 GO 表面以及 Py 分子形成多重氢键和共轭效应, 从而使三维结构的 MOF 均匀地嵌入到石墨烯片层与聚吡咯分子网络之间。同时, PPy 的共轭长链结构起到了连接二维石墨烯片层与三维 MOF 的关键桥梁作用, 极大地提高了电荷在复合材料中的传输效率, 从而提升了 MOF 材料的电导率, 并增强了

复合凝胶界面处的法拉第电容反应活性。最后, Co-MOF 中的未配位 -COOH 基团与还原氧化石墨烯 (RGO) 残留的 -COOH 协同作用, 对 PPy 分子链进行有效掺杂, 进一步增强了复合材料的整体电化学性能, 使之在超级电容器等储能设备中展现出更大的应用潜力。

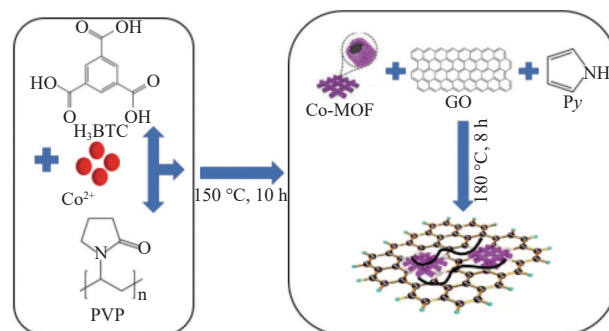


图 15 合成机制示意图

### 3 结束语

通过简单的一步水热法制备了 Co-MOF/石墨烯/聚吡咯 (GPMOF-Co) 复合三维骨架材料。在这项工作中, MOF 晶体被巧妙地嵌入三维网络结构中, 与之相结合的是 PPy 的共轭长链以及二维石墨烯片层, 共同构建了一种稳定的三维分级多孔结构。1) 三维形态的 MOF 材料的引入, 能够有效地阻止石墨烯片层间的堆叠和团聚现象, 从而增加材料的比表面积和孔隙率, 利于电解液离子的快速传输。2) PPy 的共轭长链如同桥梁一样, 将二维石墨烯片层与三维 MOF 结构紧密衔接起来, 促进了电荷在整个复合材料中的高效传导。同时, MOF 与 RGO 表面的羧基发生协同掺杂作用, 显著提升了复合材料的电化学性能。3) 实验结果显示, 制备的 GPMOF-Co 材料在三电极体系下的比电容可达到 403.56 F/g 的高水平。经过 10 000 次充放电循环测试后, 其比电容保持率仍能达到惊人的 98.25%, 这充分证明了该复合材料具有卓越的循环稳定性及电化学储能性能。

### 参考文献

- [1] AMATORE C, ARBAULT S, BRUCE D, et al. Characterization of the electrochemical oxidation of peroxyxynitrite: Relevance to oxidative stress bursts measured at the single cell level[J]. *Chem*, 2015, 7(19): 4171-4179.
- [2] DRÖGE W, SCHIPPER H M. Oxidative stress and aberrant signaling in aging and cognitive decline[J]. *Aging Cell*, 2007, 6(3): 361-370.

- [3] LI H, ZHU Y J. Liquid-phase synthesis of iron oxide nanostructured materials and their applications[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2020, 26(42): 9180-9205.
- [4] GAO L, ZHUANG J, NIE L, et al. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(9): 577-583.
- [5] BARNHAM K J, MASTERS C L, BUSH A I. Neurodegenerative diseases and oxidative stress[J]. *Nat Rev Drug Discov*, 2004, 3(3): 205-214.
- [6] TRACHOOTHAM D, ALEXANDRE J, HUANG P. Targeting cancer cells by ROS-mediated mechanisms: a radical therapeutic approach[J]. *Nature Reviews Drug Discovery*, 2009, 8(7): 579-591.
- [7] XU H, FEI B, CAI G, et al. Boronization-induced ultrathin 2D nanosheets with abundant crystalline-amorphous phase boundary supported on nickel foam toward efficient water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(3): 1902714.
- [8] PRESTON T J, MULLER W J, SINGH G. Scavenging of extracellular H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by catalase inhibits the proliferation of HER-2/Neu-transformed Rat-1 fibroblasts through the induction of a stress response[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2001, 276(12): 9558.
- [9] KRUK I, MICHALSKA T, LICHSZTELD K, et al. The effect of thymol and its derivatives on reactions generating reactive oxygen species[J]. *Chemosphere*, 2000, 41(7): 1059-1064.
- [10] YU W, ZHAO L. Chemiluminescence detection of reactive oxygen species generation and potential environmental applications[J]. *Trends in Analytical Chemistry*, 2021, 136: 116197.
- [11] RASTOGI R P, SINGH S P, HAEDER D P, et al. Detection of reactive oxygen species (ROS) by the oxidant-sensing probe 2', 7'-dichlorodihydrofluorescein diacetate in the cyanobacterium *Anabaena variabilis* PCC 7937[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2010, 397(3): 603-607.
- [12] VILIAN ATE, CHEN S-M, LOU B-S. A simple strategy for the immobilization of catalase on multi-walled carbon nanotube/poly (L-lysine) biocomposite for the detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and iodate[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, 61: 639-647.
- [13] JI S, JIANG B, HAO H, et al. Matching the kinetics of natural enzymes with a single-atom iron nanozyme[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(5): 407-417.
- [14] JIANG B, DUAN D, GAO L, et al. Standardized assays for determining the catalytic activity and kinetics of peroxidase-like nanozymes[J]. *Nature Protocols*, 2018, 13(7): 1506-1520.
- [15] WEI H, GAO L, FAN K, et al. Nanozymes: A clear definition with fuzzy edges[J]. *Nano Today*, 2021, 40(23): 101269.
- [16] FARHAT F, DUPAS J, AMERAND A, et al. Effect of exercise training on oxidative stress and mitochondrial function in rat heart and gastrocnemius muscle[J]. *Redox Report: Communications in Free Radical Research*, 2015, 20(2): 60-68.
- [17] FERAPONTOVA E E. Direct peroxidase bioelectrocatalysis on a variety of electrode materials[J]. *Electroanal*, 2010, 16(13-14): 1101-1112.
- [18] LI D, QIN Y, LIU J, et al. Dense Crystalline-amorphous interfacial sites for enhanced electrocatalytic oxygen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(7): 2107056.

编辑 刘飞阳