

核壳结构氧化镍/碳微球的制备及葡萄糖传感性能

崔振珍, 殷好勇, 赵红挺, 聂秋林

(杭州电子科技大学 材料与环境工程学院, 杭州 310018)

摘要: 以碳球为模板, 六水合氯化镍和尿素为原料, 通过水热反应制备前驱体 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$, 在高纯氮气中煅烧获得核壳结构的 NiO/C 微球。采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、X射线光谱(EDX)和热重分析(TGA)等技术手段, 分析 NiO/C 微球的形貌结构以及物相组成, 结果表明: NiO/C 微球直径约 $1.4\ \mu\text{m}$, 由厚度为 $50\ \text{nm}$ 的纳米片包覆碳球形成花状核壳结构, NiO 呈立方相。通过循环伏安法和计时电流法研究了 NiO/C 微球的电化学行为及葡萄糖传感能力。与单纯 NiO 相比, NiO/C 具有优异的葡萄糖传感性能, 其灵敏度为 $31.37\ \text{mA}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)$ 线性响应范围为 $2\sim 1279\ \mu\text{mol}/\text{L}$, 最低检测限为 $2\ \mu\text{mol}/\text{L}$ 。该传感器具有灵敏度高、抗干扰能力强和稳定性好等特点。

关键词: 核壳结构; NiO/C 花状微球; 葡萄糖; 电化学传感

中图分类号: O614; O657 文献标识码: A

Preparation and Glucose Sensing Property of Core-shelled Nickel Oxide/Carbon Microspheres

CUI Zhen-Zhen, YIN Hao-Yong, ZHAO Hong-Ting, NIE Qiu-Lin

(School of Material and Environmental Engineering, Hangzhou Electronic Science and Technology University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: By using carbon spheres as a template, precursor $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ were prepared by a hydrothermal synthesis technology with the reaction of hexahydrate nickel chloride and urea. And then the precursor was calcinated in pure nitrogen to obtain core-shelled NiO/C microspheres. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), X-ray energy dispersive (EDX), and the thermo gravimetric analyzer (TGA) were used to characterize morphology and structure of the samples. Results show that the NiO/C microspheres have core-shell structure with diameter around $1.4\ \mu\text{m}$, carbon sphere as the core, and cubic NiO nanoplates with thickness of $50\ \text{nm}$ as the shell. Electrochemical behavior and sensing property of core-shelled NiO/C microspheres were studied via cyclic voltammetry and amperometric method. The results displayed that glucose sensitivity of the NiO/C is $31.37\ \text{mA}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)$ better than that of NiO , among the linear range of $2\sim 1279\ \mu\text{mol}/\text{L}$ with detecting limit at $2\ \mu\text{mol}/\text{L}$. Furthermore, the core-shelled NiO/C microspheres exhibit good stability and anti-interference ability.

Key words: core-shelled structure; NiO/C flower-like microsphere; glucose; electrochemical sensor

人体中各种成分是评价健康状况的重要信息, 其中葡萄糖的含量是新陈代谢和糖尿病诊断的重要指标。因此葡萄糖定量检测分析在临床上具有十分

重要的意义。此外, 葡萄糖检测分析在食品工业、环境科学、生物学等领域也有着广泛的应用。在各种检测方法中, 以固定葡萄糖氧化酶为基础的直接

收稿日期: 2014-07-29; 收到修改稿日期: 2014-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(41271249) National Natural Science Foundation of China (41271249)

作者简介: 崔振珍(1990-), 女, 硕士研究生. E-mail: 131200013@hdu.edu.cn

通讯作者: 聂秋林, 教授. E-mail: nieqiulin@hdu.edu.cn

电子转移生物传感器,具有灵敏度高、检出限低、操作简便等优点^[1-3]。然而,由于葡萄糖氧化酶的活性易受外界环境的影响,含酶葡萄糖传感器的实际应用受到了很大的限制^[4-6]。为了克服上述问题,人们利用具有催化性能的电活性材料发展了无酶葡萄糖传感器^[7-8]。由于不含葡萄糖氧化酶,使这种葡萄糖传感器具有稳定性好、易于重现、很少受环境影响等特点。因而,探索用于构建非酶葡萄糖传感器电极活性的新型金属氧化物材料近年来成为了研究热点^[9-10]。

在金属氧化物电极活性材料中, NiO 纳米粒子作为能带间隙为 3.6 eV 的 p 型半导体,由于价格低廉、环境友好等特点在葡萄糖传感领域有广泛应用^[11-13]。另外,因碳具有较宽的电势窗范围、大的比表面积和丰富的表面化学反应,将其与 NiO 杂化形成复合材料,可产生协同效应而提高电极活性材料的综合性能^[14-16]。就葡萄糖传感器来说,其电极活性材料的形貌和结构也对其电传感性能起着重要作用^[17-21]。近年来,核壳结构材料因其独特的形态和结构而呈现出诸多物理、化学特性^[22-26]。因此,制备核壳结构的氧化镍/碳复合微球有可能获得更好性能的葡萄糖传感材料。

本研究以碳球为核、氧化镍为壳,制备了核壳结构 NiO/C 微球,并成功将其应用于无酶葡萄糖传感器中,获得了较高的灵敏度和抗干扰性能。

1 实验方法

1.1 试剂

六水合氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、尿素(Urea)、蔗糖(Sucrose)、葡萄糖(Glucose)、萘酚(Nafion)、无水乙醇(Ethanol absolute)、氢氧化钠(NaOH)、抗坏血酸(Ascorbic acid)、氯化钠(NaCl)、脯氨酸(L-lysine)和缬氨酸(L-valine),所用试剂购于阿拉丁试剂(上海)有限公司,均为分析纯,溶液由去离子水配置。

1.2 NiO/C 微球的制备

1.2.1 碳球的合成

将 13.861 g 蔗糖溶于 135 mL 去离子水中,常温下磁力搅拌至溶液澄清,然后将溶液移至聚四氟乙烯高压釜中,在 180℃ 下水热反应 10 h 得到棕黑色浑浊液,取底层沉淀用去离子水、乙醇各清洗数次,最后在 80℃ 烘箱中干燥 6 h 获得所需碳球。

1.2.2 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ 的合成

将 0.0724 g 碳球和 0.0476 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 40 mL 去离子水中,超声振荡、磁力搅拌各 0.5 h 使反应物

均匀分散,加入 0.25 g 尿素再搅拌 0.5 h 形成混合溶液。将溶液移至反应釜中,90℃ 下水热反应 8 h。待反应釜冷却至室温,取自然沉淀的底层浊液再重复上述过程:加入 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和尿素,质量分别与前次相同,搅拌后进行水热反应。产物经离心洗涤干燥,获得前驱体 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ 。用相同浓度的六水合氯化镍与尿素水热反应制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 用作对比分析。

1.2.3 核壳结构 NiO/C 微球的合成

为了获得均一核壳结构的 NiO/C,本研究首先对 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ 及 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 采用 TGA/DSC LF 1600 热重分析仪进行热重分析,以确定其煅烧温度。然后将前驱体 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ 放于 SK3-5-12-8 节能程控管式炉内,通氮气半小时后,按 2℃/min 程序升温到热重分析所确定的温度并保温 1 h,冷却后获得核壳结构的 NiO/C 微球。并以同样方式煅烧 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 获得 NiO。

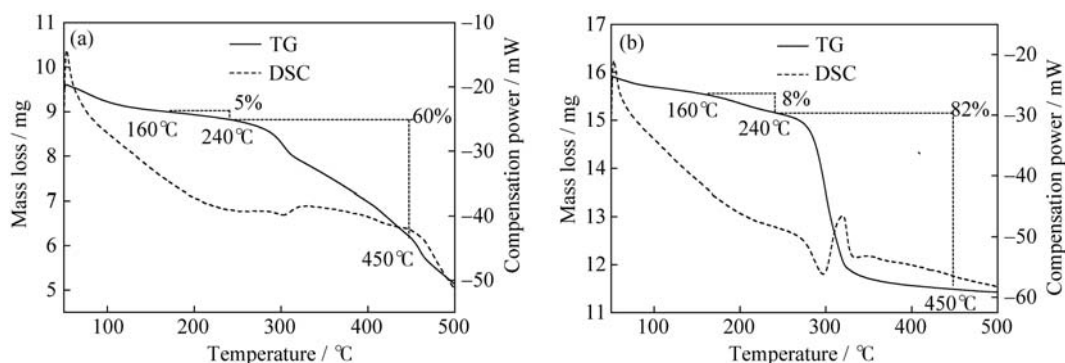
1.3 检测方法

使用 CHI630D 电化学分析工作站的三电极体系进行电化学测试。将 5 mg 样品溶于 5 mL 无水乙醇中,并加入 20 μL Nafion 溶液,超声振荡直到 NiO/C 样品完全分散到溶液中。取 20 μL 的样品分散液涂抹到已清理的裸玻碳电极(GCE)上,待其晾干即获得 NiO/C/GCE 工作电极。对电极为铂电极,参比电极为银/氯化银电极。电解质溶液为 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液。所有电化学测试使用的溶液都需用高纯氮去氧至少 15 min。循环伏安法的电压范围 0~0.8 V;计时电流法设定恒定电压 0.5 V。采用 S-4700 扫描电子显微镜和 DX-2600 X 射线衍射仪等观察和分析样品形貌、成分及晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 NiO/C 微球煅烧温度的确定

图 1(a, b)分别是 NiO/C 及 NiO 的前驱体 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ 和 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 50~500℃ 的热重分析曲线。可以将 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ 在 50~500℃ 之间的失重分为两个阶段,图 1(a)第一阶段失重归因于 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ 的脱水、脱羟反应,主要过程为:从 160℃ 逐渐失去吸附水,到 240℃ 约失重 5%;在 240℃ 到 450℃ 时 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ 继续失重 60%,材料发生热分解并全部脱水,氢氧化镍转化为氧化镍。脱水反应式为: $\text{Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{NiO} + \text{H}_2\text{O}$ 。图 1(a)第二阶段失重在 450℃ 后,由图 1(b)可以证实,在 450℃ 左右 $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{C}$ 的脱水反应趋于稳定,而无水 NiO/C 微球中无定型碳的含氧官能团发生

图1 前驱体 $\text{Ni(OH)}_2/\text{C}$ (a)和 Ni(OH)_2 (b)热重分析曲线Fig. 1 TGA curves of $\text{Ni(OH)}_2/\text{C}$ (a) and Ni(OH)_2 (b)

分解,出现大量碳化损失^[14]。为避免过多损失碳球,制备 NiO/C 时取煅烧温度为 450°C 。图 1(b)中, Ni(OH)_2 样品在 160°C 开始失重,到 450°C 时共失重 90%,与 $\text{Ni(OH)}_2/\text{C}$ 的脱水、脱羟失重分析相吻合。在没有碳损失的干扰时,失重曲线更为平滑。两图中由虚线表示的热补偿功率曲线也显示有明显的吸放热峰,从另一个角度证实了脱水失重反应的存在。本实验结果确定以 450°C 作为制备 NiO/C 微球时的煅烧温度,并在此条件下成功制备了所需 NiO/C 微球。

2.2 NiO/C 微球的形貌与结构

图 2(a)是碳球的扫描电镜照片,碳球的平均直径约为 800 nm ,表面较为光滑。图 2(b)是具有代表性的 NiO/C 扫描电镜照片,可以看出所制备的 NiO/C 微球外壳是由多孔纳米片交错连接而成,呈花簇状,微球直径约为 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 。图 2(c)显示了微球放大后的局部结构,更为清晰地展示了组成微球的纳米片,纳米片厚度约为 50 nm 。核壳结构 NiO/C 微球的形成机制可理解为:分散的碳球表面含有大量的带负电的官能团,能充分吸附溶液中的镍离子,与尿素释放的氢氧根离子结合形成 Ni(OH)_2 并包覆在碳球上,在煅烧过程中 Ni(OH)_2 转化为 NiO ,最终形成核壳结构 NiO/C 微球。

图 3 是 NiO/C 的 XRD 图谱,在 2θ 分别是 37.12° 、

43.24° 和 62.73° 处,对应 NiO 晶面(111)、(200)、(220),三个衍射峰均为立方相 NiO 峰。在 44.37° 和 51.76° 处,有两个微小峰,分别对应斜方六面体镍的特征峰(111)、(200)^[14],这表明复合材料的前驱体受热分解后生成的氧化镍内含有少量的镍。这是氢氧化镍受热分解后产生氧化镍,而由于内核碳存在还原性,所以生成的产物中含有金属单质镍^[15]。非晶物质衍射峰很弱,故无定型碳存在与否不能明显观测到。图 4(a)为 NiO/C 的 EDX 图谱,图 4(b)是当碳球量不变,氯化镍和尿素用量减少一半时,制备的 NiO/C 的 EDX 对比图谱。当反应物氯化镍和尿素减半时,碳峰的相对高度增大,证明了碳球的存在,因此可以推测后续通氮气煅烧时碳核与外围氧化镍共同形成了核壳结构的 NiO/C 微球,与扫描电镜照片相吻合。

2.3 NiO/C 微球的电化学行为

为了研究所制备 NiO/C 微球的电化学行为,将玻碳电极(GCE)、氧化镍/玻碳电极(NiO/GCE)和氧化镍/碳/玻碳电极(NiO/C/GCE)作为工作电极置于铁氰化钾混合溶液中进行循环伏安测试分析,如图 5 所示。 NiO/C/GCE 的氧化峰高于裸玻碳电极和氧化镍修饰的玻碳电极,峰电流值为 0.216 mA 。从图中清晰可见, NiO/GCE 的峰电流值远小于 NiO/C/GCE 的峰电流值,甚至小于裸玻碳电极的氧化峰峰值。

图2 碳球(a)和不同放大倍数下 NiO/C (b, c)的扫描电镜照片Fig. 2 SEM images of carbon spheres(a) and NiO/C samples at different magnifications (b, c)

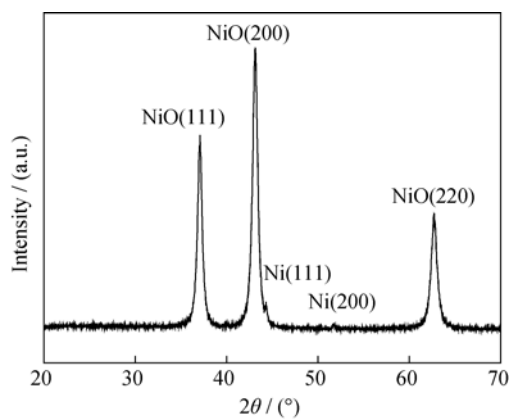


图 3 NiO/C 的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of NiO/C

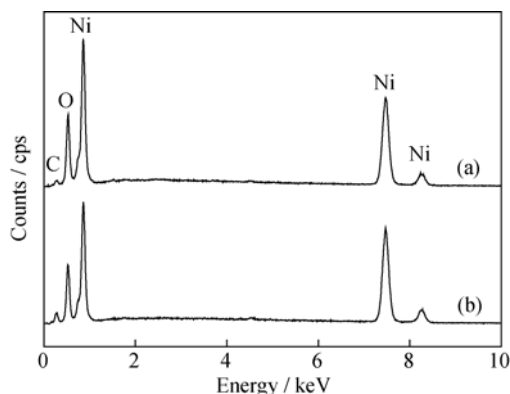


图 4 NiO/C(a), 氯化镍和尿素用量减少一半时制得 NiO/C(b) 的 EDX 图谱

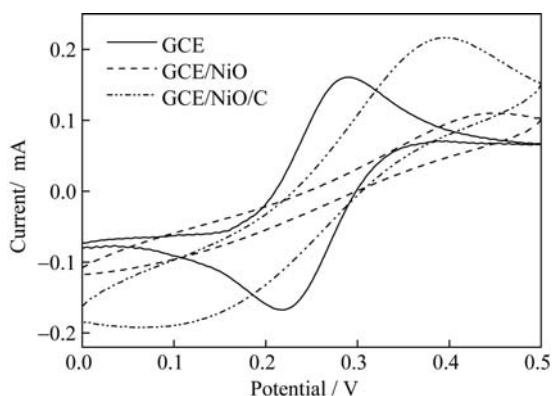
Fig. 4 EDX patterns of NiO/C (a), NiO/C obtained with half amount of $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea (b)

图 5 GCE、NiO/GCE 和 NiO/C/GCE 在铁氰化钾溶液中的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of GCE, NiO/GCE and NiO/C/GCE in potassium ferricyanide

因而 NiO/C/GCE 有更优秀的电流响应性能, 为 NiO/C 微球构成的葡萄糖传感器的稳定实现奠定了基础。

图 6 给出了裸玻碳电极、NiO 修饰的玻碳电极

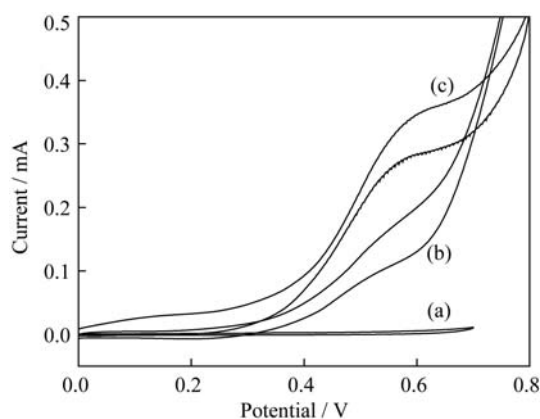
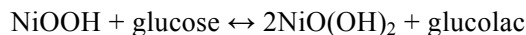


图 6 GCE(a)、NiO/GCE(b)和 NiO/C/GCE(c)在 5 mmol/L 葡萄糖溶液中的循环伏安曲线

Fig. 6 CV curves of electrodes GCE (a), NiO/GCE (b) and NiO/C/GCE (c) in 5 mmol/L glucose

和 NiO/C 修饰的玻碳电极在扫描速度为 0.05 V/s、葡萄糖浓度为 5 mmol/L 时的循环伏安曲线。由图 6 可知, 裸玻碳电极在葡萄糖的溶液中, 未出现氧化还原峰, 故以玻碳电极作为载体对葡萄糖传感器产生的电流信号无影响。而 NiO/C/GCE 和 NiO/GCE 产生了明显氧化峰, 这是由于氧化镍在碱性环境下可以催化氧化葡萄糖。基于上述结果和文献报道, 推测电极对葡萄糖的催化机理为: 碱性溶液中, 氧化镍在电极上产生 Ni^{3+} 和电子, 同时高价 NiOOH 可将葡萄糖氧化成葡萄糖酸内酯, 因而加入葡萄糖的循环伏安曲线中氧化峰更突出^[27-30]:



NiO/C/GCE 响应电流的产生主要是由于 NiO 与葡萄糖的氧化还原反应产生感应电流, 且以碳球为核心形成较大的比表面积, 利于电子移动, 因而与 NiO 相比, NiO/C 修饰的玻碳电极显示了更好的电化活性。

2.4 NiO/C 微球的葡萄糖传感性能

运用计时电流法可以获取葡萄糖传感器的工作曲线, 从而分析其传感性能。在 0.5 V 电压下, 连续向氢氧化钠溶液中加入不同浓度的葡萄糖标准溶液, 得到了 NiO/C/GCE 的计时电流响应曲线, 如图 7 所示。制得的传感器对葡萄糖具有较快的响应, 在 10 s 内达到稳定状态。在同样的葡萄糖浓度下, NiO/C/GCE 的响应电流值约为 NiO/GCE 的 2.3 倍, 这与上述循环伏安法记录的结果相符合。

图 8 是 NiO/C 传感器在 2 $\mu\text{mol/L}$ ~22.279 mmol/L 葡萄糖浓度范围内, 各葡萄糖浓度值与对应电流值的关系。值得注意的是传感器的响应电流值随着葡萄糖浓度的增加而提高, 当达到检测极限时, 电流

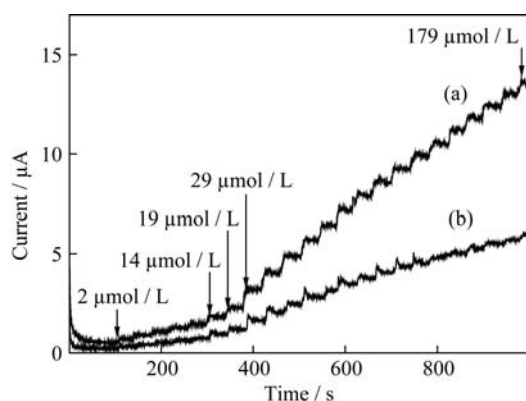


图7 NiO/C (a)和NiO (b)葡萄糖传感器的*i-t*响应曲线
Fig. 7 The *i-t* curves of NiO/C(a) and NiO (b) glucose sensors

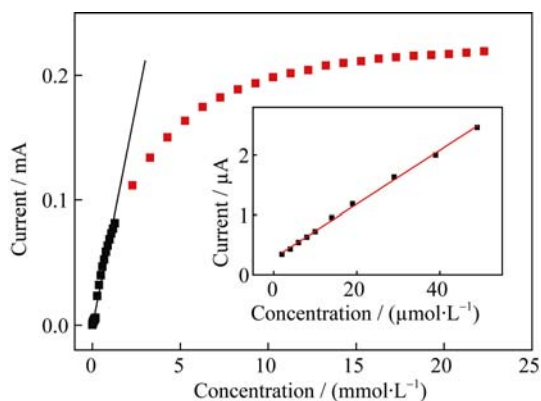


图8 NiO/C传感器的不同葡萄糖浓度与其响应电流的关系
Fig. 8 Linear calibration of NiO/C sensor between current response and glucose concentration

差值会逐渐降低, 电流曲线趋于平缓。图中拟合直线为: $i = 0.07085 C - 1.1768 \times 10^{-6}$, 对应葡萄糖浓度范围是 $2 \mu\text{mol/L} \sim 1.279 \text{ mmol/L}$ ($R^2 = 0.98$)。NiO/C 葡萄糖传感器的灵敏度为 $31.37 \text{ mA}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$ 。在信噪比 $S/N=3$ 时, 最低检测限约为 $2 \mu\text{mol/L}$ 。由核壳结构的 NiO/C 微球构造的葡萄糖传感器反应过程稳定, 传感性能好。相比报道过的葡萄糖传感器如氧化镍微球^[31]、氧化镍/有序介孔碳^[32]等, 本文 NiO/C 传感器的灵敏度更高。

2.5 传感器的抗干扰性和稳定性

具有高度选择性是葡萄糖电化学传感器的一个重要特征。在实际应用中, 常常存在着一些干扰物对传感器性能造成影响。在血糖检测时往往会有多种具有电活性的物质, 如氨基酸、抗坏血酸、尿素等等。因此研究干扰物质对 NiO/C 葡萄糖传感器的影响十分重要。图9显示了在 0.5 V 电压下分别向电解液中加入 0.5 mmol/L 的葡萄糖、 0.05 mmol/L L-缬氨酸、 0.05 mmol/L 尿素、 0.05 mmol/L 抗坏血酸、 0.5 mmol/L 氯化钠和 0.05 mmol/L L-脯氨酸的电流

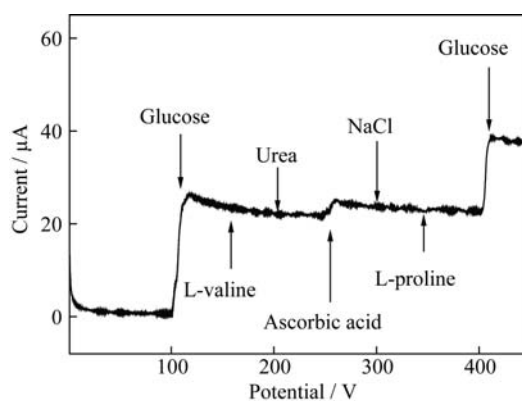


图9 NiO/C 葡萄糖传感器的干扰测试
Fig. 9 Interference tests of NiO/C glucose sensor

响应情况。从图中可以推算, 若在生理浓度的葡萄糖溶液中, 氯化钠、尿素、氨基酸和抗坏血酸对整个葡萄糖传感的影响几乎可以忽略。将测试过的 NiO/C/GCE 放置三天后再测其葡萄糖传感性能, 所得的电流响应几乎无差异, 表明构造的 NiO/C 葡萄糖传感体系具有较好的抗干扰性和稳定性。

3 结论

本文通过水热法制备了外壳由厚度为 50 nm NiO 纳米片组成的花状核壳结构 NiO/C 微球, 微球直径约为 $1.4 \mu\text{m}$ 。核壳结构 NiO/C 微球具有优异的葡萄糖传感性能, 其灵敏度为 $31.37 \text{ mA}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}^2)$, 线性响应范围是 $2 \mu\text{mol/L} \sim 1.279 \text{ mmol/L}$, 最低检测限约为 $2 \mu\text{mol/L}$, 该传感器还具有较好的抗干扰性和稳定性。

参考文献:

- [1] PARK SEJIN, BOO HANKIL, CHUNG TAEK DONG. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Analytica Chimica Acta*, 2006, **556**: 46–57.
- [2] ZHANG QIAN, WU SU-YAO, ZHANG LING, *et al.* Fabrication of polymeric ionic liquid/graphene nanocomposite for glucose oxidase immobilization and direct electrochemistry. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, **26**: 2632–2637.
- [3] WEN ZHEN-HAI, CI SU-QIN, LI JING-HONG, *et al.* Pt nanoparticles inserting in carbon nanotube arrays: nanocomposites for glucose biosensors. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(31): 13482–13487.
- [4] SASSO SYLVIA V, PIERCE RAYMOND J, WALLA ROBERT, *et al.* Electro-polymerized 1, 2-diaminobenzene as a means to prevent interferences and fouling and to stabilize immobilized enzyme in electrochemical biosensors. *Anal. Chem.*, 1990, **62**(11): 1111–1117.
- [5] WILSON R. Glucose oxidase: an ideal enzyme. *Biosensors and*

- Bioelectronics*, 1992, **7**(3): 165–185.
- [6] LIU QING, LU XIAN-BO, LI JUN, *et al.* Direct electrochemistry of glucose oxidase and electrochemical biosensing of glucose on quantum dots/carbon nanotubes electrodes. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, **22**: 3203–3209.
 - [7] DUNG NGUYEN QUOC, PATIL DEWYANI, JUNG HYUCK, *et al.* NiO-decorated single-walled carbon nanotubes for high-performance nonenzymatic glucose sensing. *Sensors and Actuators B*, 2013, **183**: 381–387.
 - [8] LUO LI-QIANG, LI FANG, ZHU LI-MEI, *et al.* Nonenzymatic glucose sensor based on nickel (II) oxide/ordered mesoporous carbon modified glassy carbon electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2013, **102**: 307–311.
 - [9] YIN SENG, QIU YE, LUO ZHI-JUN, *et al.* Preparation and property of hollow NiO microsphere. *Chemical Regents*, 2012, **34**(2): 104–107.
 - [10] YUAN BAI-QING, XU CHUN-YING, DENG DE-HUA, *et al.* Graphene oxide/nickel oxide modified glassy carbon electrode for supercapacitor and nonenzymatic glucose sensor. *Electrochimica Acta*, 2013, **88**: 708–712.
 - [11] PURUSHOTHAMAN K K, MURALIDHARAN G. Nanostructured NiO based all solid state electrochromic device. *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2008, **46**: 190–194.
 - [12] KOROŠEC R C, BUKOVEC P. Sol-Gel prepared NiO thin films for electrochromic applications. *Acta Chim. Slov.*, 2006, **53**: 136–147.
 - [13] HAN XI-JIANG, XIE XIAO-MEI, XU CHONG-QUAN, *et al.* Morphology and electrochemical performance of nano-scale nickel hydroxide prepared by supersonic coordination-precipitation method. *Opt. Mater.*, 2003, **23**: 465–470.
 - [14] SUSANTYOKO RAHMAT AGUNG, WANG XING-HUI, FAN YU, *et al.* Stable cyclic performance of nickel oxide-carbon composite anode for lithium-ion batteries. *Thin Solid Films*, 2014, **558**: 356–364.
 - [15] LIU XIANG-GUO, JIN CHUANG-GUI, FENG CHAO, *et al.* NiO/C nanocapsules with onion-like carbon shell as anode material for lithium ion batteries. *Carbon*, 2013, **60**: 215–220.
 - [16] AFSANEH L SANATI, HASSAN KARIMI-MALEH, ALIREZA BADIEI, *et al.* A voltammetric sensor based on NiO/CNTs ionic liquid carbon paste electrode for determination of morphine in the presence of diclofenac. *Materials Science and Engineering C*, 2014, **35**: 379–385.
 - [17] ZHOU WEI, YAO MENG, GUO LIN, *et al.* Hydrazine-linked convergent self-assembly of sophisticated concave polyhedrons of β -Ni(OH)₂ and NiO from nanoplate building blocks. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**(8): 2959–2964.
 - [18] LIU XIAN-MING, ZHANG XIAO-GANG, FU SHAO-YUN. Preparation of urchinlike NiO nanostructures and their electrochemical capacitive behaviors. *Materials Research Bulletin*, 2006, **41**: 620–627.
 - [19] DU DING-MIN, HU ZHONG-HUA, LIU YA-FEI, *et al.* Preparation and characterization of flower-like microspheres of nano-NiO as electrode material for supercapacitor. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, **589**: 82–87.
 - [20] ZHOU HAI, LV BAO-LIANG, XU YAO, *et al.* Synthesis and electrochemical properties of NiO nanospindles. *Materials Research Bulletin*, 2014, **50**: 399–404.
 - [21] WEI AI-HUA, LIU BIN, ZHAO HUA, *et al.* Synthesis and formation mechanism of flowerlike architectures assembled from ultrathin NiO nanoflakes and their adsorption to malachite green and acid red in water. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **239**: 141–148.
 - [22] ZHAO YONG, MENG YUE-NA, JIANG PENG, *et al.* Carbon@MnO₂ core-shell nanospheres for flexible high-performance supercapacitor electrode materials. *Journal of Power Sources*, 2014, **259**: 219–226.
 - [23] YANG ZE-HENG, XU FEI-FEI, ZHANG WEI-XIN, *et al.* Controllable preparation of multishelled NiO hollow nanospheres via layer-by-layer self-assembly for supercapacitor application. *Journal of Power Sources*, 2014, **246**: 24–31.
 - [24] FERRANDO R, JELLINEK J, JOHNSTON R L, *et al.* Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.*, 2008, **108**(3): 845–910.
 - [25] WANG DING-SHENG, LI YA-DONG. Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications. *Adv. Mater.*, 2011, **23**(9): 1044–1060.
 - [26] GAO JIAN, GUO ZHAN-KUI, SU FENG-JIE, *et al.* Ultrasensitive electrochemical immunoassay for CEA through host–guest interaction of β -cyclodextrin functionalized graphene and Cu@Ag core-shell nanoparticles with adamantane-modified antibody. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, **63**(15): 465–471.
 - [27] TIAN HUI-FENG, JIA MING-ZHE, ZHANG MING-XING, *et al.* Nonenzymatic glucose sensor based on nickel ion implanted-modified indium tin oxide electrode. *Electrochimica Acta*, 2013, **96**: 285–290.
 - [28] NIU XIANG-HENG, LAN MING-BO, ZHAO HONG-LI, *et al.* Highly sensitive and selective nonenzymatic detection of glucose using three-dimensional porous nickel nanostructures. *Anal. Chem.*, 2013, **85**(7): 3561–3569.
 - [29] NIE HUA-GUI, YAO ZHEN, ZHOU XUE-MEI, *et al.* Nonenzymatic electrochemical detection of glucose using well-distributed nickel nanoparticles on straight multi-walled carbon nanotubes. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, **30**: 28–34.
 - [30] MU YING, JIA DONG-LING, HE YA-YUN, *et al.* Nano nickel oxide modified non-enzymatic glucose sensors with enhanced sensitivity through an electrochemical process strategy at high potential. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, **26**(6): 2948–2952.
 - [31] CI SU-QIN, HUANG TAI-ZHONG, WEN ZHEN-HAI, *et al.* Nickel oxide hollow microsphere for non-enzyme glucose detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 2014, **54**: 251–257.
 - [32] LUO LI-QIANG, LI FANG, ZHU LI-MEI, *et al.* Non-enzymatic glucose sensor based on nickel(II)oxide/ordered mesoporous carbon modified glassy carbon electrode. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2013, **102**: 307–311.