

二氧化锰复合材料的应用研究进展

尔新宇 谷庆阳* 孙甲 赵丽霞 秦瑞

(北京石油化工学院, 北京 102617)

摘要 近年来,二氧化锰纳米材料因具有环境友好、经济、合成方法简单、比表面积大以及催化活性好的特点引起广泛关注。二氧化锰基本结构单元为 MnO_6 , 其具有多种晶型, 可根据空间形态分为层状和隧道状二氧化锰。对二氧化锰不同结构特征, 及其在吸附、催化以及传感方面的应用进行了详细阐述并对相关作用机理进行说明, 其中传感器方面从光学传感器、电化学传感器以及多模式传感器方面进行论述。此外, 对二氧化锰复合材料规模化生产以及实际应用方面所面临的问题进行了归纳, 并对使用不同晶型的二氧化锰复合材料, 构建多模式传感器方面进行展望。

关键词 二氧化锰(MnO_2); 复合材料; 污染物降解; 多模式传感器

中图分类号: O65 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2024)09-1291-08

Research Progress in the Application of Manganese Dioxide Composites

ER Xinyu, GU Qingyang*, SUN Jia, ZHAO Lixia, QIN Rui

(Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract In recent years, manganese dioxide nanomaterials have attracted wide attention due to their environmental friendliness, economy, simple synthesis method, large specific surface area, and good catalytic activity. The basic structural unit of manganese dioxide is MnO_6 , which has a variety of crystal types and can be divided into layered and tunneled manganese dioxide according to spatial morphology. This paper overviewed the different structural characteristics of manganese dioxide, and detailed explained its adsorption, catalytic, sensing and the related mechanism. In addition, the sensor aspect was discussed from the perspectives of the optical sensors, electrochemical sensors, and multi-modal sensors. Moreover, the problems faced by manganese dioxide composites in terms of large-scale production as well as practical application were summarized, and prospects for the construction of multi-mode sensors using different crystalline types of manganese dioxide composite materials was made.

Keywords MnO_2 ; composite material; degradation of pollutants; multimode sensor

过渡金属纳米材料具有低成本、高灵敏度、储量丰富、稳定性高以及再现性好等优点, 在过渡金属纳

米材料中二氧化锰(MnO_2)由于优异的特性(如: 环境友好、制备简单、能量密度高、比表面积大、催化活

收稿日期: 2023-12-01 修回日期: 2024-04-05

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2232051); 北京市教育委员会科学研究计划项目(KM202110017008); 北京市教育工会支持项目

作者简介: 尔新宇, 女, 硕士研究生。E-mail: 13302027189@163.com

* 通信作者: 谷庆阳, 女, 副教授, 主要从事功能复合材料研究。E-mail: guqingyang@bipt.edu.cn

引用格式: 尔新宇, 谷庆阳, 孙甲, 等. 二氧化锰复合材料的应用研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(9): 1291-1298.
ER Xinyu, GU Qingyang, SUN Jia, et al. Research Progress in the Application of Manganese Dioxide Composites[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2024, 14(9): 1291-1298.

性高等)而引起广泛关注。目前,基于 MnO_2 这些优异的特性使其在吸附、催化合成、污染物降解、生物传感器等方面展现出无限的潜力。

MnO_2 有多种晶型(α 、 β 、 γ 、 δ 和 λ -型),具有结构多样和氧化态多变等特征,这些不同晶型 MnO_2 的基本结构单元为 MnO_6 ,多种晶型之间的差异在于 Mn^{4+} 在八面体位点内的排列^[1]。由于 Mn(III) 和 Mn(IV) 之间可相互转化以及晶体内部结构多样,因此导致其晶体构型多样。根据 MnO_2 的空间形态,通常将其分为层状和隧道状两大结构类型。同时,因晶格缺陷、晶体粒度大小以及孔道形状和尺寸不同, MnO_2 不同晶体结构所对应的形貌、物理及化学性质是不同的。

层状二氧化锰结构主要是通过静电力来维持,因此可利用层板的电荷密度差异,将大小不同的离子或分子插入或脱出层间来实现层间距的调控^[2-3]。层状二氧化锰可通过水洗或超声等手段进行剥离,剥离后所得到的层状二氧化锰具有单结晶体特征,可在一定条件下进行重组,因此层状二氧化锰是制备多种有机(或无机)/氧化锰复合材料的理想结构材料。

隧道型二氧化锰与层状二氧化锰相比具有热稳定性强、比表面积大等优点。隧道型二氧化锰层板中锰以+4、+3以及+2价存在,其中主要以+4价存在;正因为多种价态共存,所以平衡掉了多余的负电荷维持材料呈中性^[4]。因此,可以根据隧道型二氧化锰孔道中的阳离子种类以及孔道尺寸的不同从而对不同的离子或分子进行选择性的吸附。

1 吸附方面应用

吸附技术具有操作简单、成本低廉、效率高以及可解析再生等优点,因此被广泛研究^[5]。重金属离子是环境中主要污染物之一。重金属容易在环境中富集且难以降解,从而危害人体健康^[6]。

纳米尺寸的二氧化锰($\delta\text{-MnO}_2$)具有强氧化及吸附能力,在酸性条件下具有良好的稳定性。水剥离的 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片表面带有电负性可经吸附或共沉淀从而使许多重金属阳离子衰减^[7]。SHAMSAYEI等^[3]利用静电自组装技术,将带正电荷的 MgAl-LDH 纳米片和带负电荷的层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片结合(LDH/MnO_2)制备了层状纳米复合材料。然后,通过在带正电荷的 MgAl-LDH 纳米片和带负电荷的层状 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片(LDH/His/MnO_2)之间引入组氨酸两性离子作为连接剂,合成了层状有机-无机杂化纳

米结构,用于重金属离子 Pb(II) 和 As(V) 的含氧阴离子的同时去除。实验表明, LDH/His/MnO_2 是一种高效吸附剂,吸附平衡时间小于 30 min。 LDH/His/MnO_2 对 As(V) 和 Pb(II) 的吸附能力高于 LDH 、 MnO_2 和 LDH/MnO_2 。

聚合物复合材料可在室温下制备,是一种轻、便宜、柔软的新型材料。该材料具有吸附重金属离子的高潜力。 $\alpha\text{-MnO}_2$ 通常用作聚合物基体增强的添加剂,它可增强复合材料的吸附能力。MALLAKPOUR等^[8]制备了一种戊二醛(GA)交联的复合膜包含聚乙烯醇(PVA)作为基体,改性的 α -二氧化锰($\alpha\text{-MnO}_2$)纳米棒与 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APES)($\alpha\text{-MnO}_2\text{-APES}$)作为纳米填料的高效吸附剂,用于去除水溶液中的 Pb^{2+} 。结果表明, $\text{PVA-GA}/\alpha\text{-MnO}_2$ 复合材料对水中 Pb^{2+} 具有良好的吸附性能。

含染料废水具有较高色度、成分复杂以及毒性大等特点^[9];排入水体会破坏生态系统,且染料自身结构复杂、稳定性高无法自然降解。因此,从废水中去除染料仍是具有挑战性的任务。THIRUMOORTHY等^[10]制备了一种新型吸附剂球黏土-二氧化锰纳米复合材料(BC-MNC),并将该材料用于吸附水溶液中阳离子染料孔雀石绿(MG)和阴离子染料酸性蓝 25(AB 25)。实验结果证实,BC-MNC 吸附剂对 MG 和 AB 25 的去除表现出很高的吸附效率,BC-MNC 对 MG 和 AB 25 的最大吸附量分别为 58.47 mg/g 和 1250 mg/g。此外,BC-MNC 与其他现有吸附剂的比较研究也证明了 BC-MNC 的优异吸附行为。ZHANG等^[11]通过二氧化硅硬模板法制备了在水中没有化学修饰和设计的中空介孔二氧化锰(H-MnO₂),用于吸附阳离子染料结晶紫(CV)和亚甲基蓝(MB)。带强负电荷的纳米吸附剂对 CV 和 MB 具有极高的吸附容量。吸附过程符合 Langmuir 吸附等温式和准二级动力学模型。这种高吸附容量可能是由于多种协同作用,例如物理吸附、静电相互作用、氢键相互作用和 $\pi\text{-}\pi$ 堆叠。

2 催化方面应用

热催化剂主要分为贵金属催化剂(例如 Pt、Au、Ag、Ru 和 Pd)和过渡金属氧化物催化剂(例如 CuO 、 MnO_x 、 CeO_2 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3)。贵金属催化剂虽具有良好的催化活性,但它也具有易失活且价格昂贵等缺点;而过渡金属氧化物催化剂具有热稳定性高且价格低廉等优点,因此引起广泛关注^[12-14]。

在过渡金属氧化物催化剂中,锰氧化物具有无定形相、有多个氧化态、储氧容量大、高催化活性、环境友好和价格低廉等优点。将合适的金属氧化物与 MnO_x 结合,可以有效降低 MnO_x 的结晶度,甚至生成非晶态,从而引入丰富的氧空位,提高催化性能。QIANG 等^[13]采用原位沉淀法将氧化铜(CuO)和 δ -二氧化锰(MnO_2)催化剂均匀沉积在玻璃纤维载体(GFS)上,成功制备了 $\text{CuO-MnO}_2/\text{GFS}$ 用于甲醛的热催化氧化。因主催化剂 MnO_2 和助催化剂 CuO 之间的协同作用,使得 $\text{CuO-MnO}_2/\text{GFS}$ 比 MnO_2/GFS 具有更好的热催化活性。

VIKRANT 等^[15]为实现循环经济目标,研究了蛋壳废弃物负载银(Ag)-二氧化锰(MnO_2)双金属催化剂对气态甲醛的氧化脱除。蛋壳催化剂的性能优于商业碳酸钙所制成的催化剂。 MnO_2 助催化剂通过快速捕获和活化大气中的氧气(O_2)来提高催化活性,并能快速催化再生。此外, MnO_2 有利地捕获吸附甲醛分子的氢,以使氧化途径在热力学上更有利。蛋壳生物废弃物的利用为同时进行空气质量和固体废物管理提供了一个独特的双赢解决方案。

金属有机配合物(Metal-Organic Frameworks, MOFs)是由有机和无机杂化成的一类新型材料,具有高度规整的孔结构、特殊的空间拓扑结构、比表面积大、丰富的含氧基团以及金属位点完全暴露等优点^[16-17]。

VIKRANT 等^[18]制备了过渡金属氧化物/金属-有机骨架(MOF)纳米复合材料($\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NH}_2$)用于对去除甲醛的有效吸附-催化研究。二氧化锰/MOF 复合材料因引入缺陷(氧空位和开放的金属位点),提高了催化性能。在 $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NH}_2$ 中使用了不同的 MnO_2 (wt%)负载量进行测试。室温下在 GHSV 为 $597\ 134\ \text{h}^{-1}$ 时, $\text{MnO}_2/\text{UiO-66-NH}_2$ 在五种不同 MnO_2 (wt%)负载量下,甲醛($100\ \text{mg/L}$)转化率 $[X_{\text{FA}}(\%)]$ 排序为:1% MnO_2 (88%)>2% MnO_2 (86%)>4% MnO_2 (4%)>6% MnO_2 (75%)>20% MnO_2 (47%)。随着 MnO_2 负载增加,活性催化位点被覆盖,甲醛的去除性能降低。甲醛和分子氧优先被吸附(活化)到 NH_2 基团的 Zr 原子上,甲醛氧化成二氧化碳形成中间体, MnO_2 纳米簇作为二次反应吸附位点,以促进甲醛分子在 Zr 活性中心的捕获、活化和氧化。

LIU 等^[17]通过简易合成方法制备了 MOF(UiO-66-NH_2)和水钠锰矿型二氧化锰($\delta\text{-MnO}_2$)的复合材料($\delta\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NH}_2$), $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片垂直

排列并密集生长在 UiO-66-NH_2 晶体表面。 $\delta\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NH}_2$ 具有超薄形貌(比表面积高)以及较高的催化活性。与单独的 $\delta\text{-MnO}_2$ 、 UiO-66-NH_2 以及经典的催化剂 $\alpha\text{-MnO}_2$ 相比,该复合材料在催化臭氧(O_3)分解方面表现出了更高的性能。经 XPS 分析, $\delta\text{-MnO}_2/\text{UiO-66-NH}_2$ 复合材料表面存在丰富的 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 原子和氧空位,这是其催化分解 O_3 性能优良的主要原因。

析氢反应(HER)、析氧反应(OER)和氧还原反应(ORR)是可持续能源转化和储存技术中必不可少的反应,但这些反应总是遇到高反应势垒和缓慢动力学的问题,所以研发高效的电催化剂是其中关键核心^[19-23]。

目前, MnO_2 已被广泛应用于 ORR 催化剂的开发。 MnO_2 在碱性介质中,其不同的晶型结构活性顺序为 $\alpha > \gamma > \lambda > \beta\text{-MnO}_2$, 这是因为 Mn^{3+} 离子的表面浓度差异^[19,21]。基于 $\alpha\text{-MnO}_2$ 丰富的活性位点和固有活性,已开发了各种应用于 ORR 的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 电催化剂。但由于导电率低, MnO_2 的 ORR 固有性差,所以可通过引入较少量的贵金属纳米颗粒以产生协同作用。

JIN 等^[21]采用两步溶液的方法,将 Ag^+ 插层到负载微量 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 纳米棒中。 Ag^+ 的嵌入和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的负载提高了 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的催化活性和电化学活性表面积。与传统的催化剂 20% Pt/C 相比,所合成的催化剂表现出优异的 ORR 电催化活性,具有相当高的高半波电位和扩散限制电流密度。利用密度泛函理论计算研究了该催化剂的电催化性能,密度泛函理论计算证实了 MnO_2 、 Ag^+ 和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 之间的强耦合作用有助于电荷转移。

3 传感方面应用

3.1 光学生物传感器

二氧化锰可通过静电吸附、化学键结合、共轭作用或原位反应等形式进行复合构建二氧化锰纳米复合材料。二氧化锰结构的光学生物传感器主要是基于多种光学检测技术,如:比色、荧光、光电化学以及共振瑞利散射等。基于不同的光学生物传感器以及不同的二氧化锰纳米结构,设计了一系列光学生物传感器。

比色生物传感器因可直观进行检测、成本低、不需要额外检测仪器等优点而广泛引起关注。 MnO_2 纳米材料具有晶格缺陷,因此具有高的类氧化酶、过氧化氢酶活性而且它可在不存在 H_2O_2 的情况下催

化有机底物[如:3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)、邻苯二胺(OPD)]产生颜色反应。

MnO₂纳米片可以利用水中的溶解氧催化无色底物3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)生成蓝色氧化产物(TMBox^[24])。LIANG等^[25]基于二氧化锰纳米酶建立了一种灵敏的苯二酚和Hg²⁺的比色检测方法。其中,ZIF-8作为分散介质,提高了二氧化锰纳米片的分散性及稳定性,从而暴露出更多的活性位点,提高了其类氧化酶活性。通过催化3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)的比色法比较了上述纳米材料的模拟氧化酶活性。Michaelis-Menton常数测量表明ZIF-8@MnO₂(1)表现出最好的基底亲和力和最快的反应速率,表明纳米材料的表面积和晶格缺陷对于活性氧物种的产生非常重要。采用ZIF-8@MnO₂(1)-TMB比色体系,根据酚羟基的还原性实现对苯二酚(HQ)的高灵敏度定量检测。利用Hg²⁺与Cys中-SH的强结合作用,将ZIF-8@MnO₂(1)-TMB-Cys体系应用于Hg²⁺的比色测定,具有较高的灵敏度和选择性。结果还证实,2D锰氧化物纳米酶的氧化酶活性的特定改善源自“Mn—N”键的形成和ZIF-8的分散效应。

MnO₂宽吸收光谱与大多数种类的有机染料、量子点、荧光纳米颗粒和金属纳米团簇的荧光激发或发射光谱重叠,这赋予MnO₂纳米片强的荧光猝灭能力。基于此性质,二氧化锰可通过荧光共振能量转移(FRET)或内滤效应(IFE)对荧光物质进行淬灭^[26-28]。另一方面,MnO₂中的Mn(IV)处于中间态具有强氧化能力和催化活性,它可被抗氧化剂还原为Mn²⁺,从而导致MnO₂纳米片分解荧光恢复,达到荧光检测的目的。

LE等^[29]构建了氮和磷参杂的碳点(NPCD)-二氧化锰纳米珊瑚复合材料用于检测谷胱甘肽(GSH)。在该材料中不仅利用NPCD的强荧光特性,还利用了NPCD是潜在的还原剂和稳定剂这一特点,通过NPCDs和KMnO₄之间氧化还原反应形成MnO₂纳米珊瑚,随后合成NPCD-MnO₂纳米珊瑚复合物。在该材料中MnO₂为荧光淬灭剂,因此与NPCD原始的荧光强度相比,该复合材料的荧光强度显著淬灭。当GSH加入到材料溶液中,可以观察到随着GSH浓度的增加该复合材料的荧光强度稳定恢复。此外,在真实样品中该传感器也表现出高特异性和传感能力。LI等^[30]通过简单超声处理合成了一种自发光MnO₂纳米球(Cys-MnO₂),并将它与MnO₂相结合用于GSH荧光检测。在该系统中,MnO₂纳

米片作为能量受体与识别单元,Cys-MnO₂作为能量供体。MnO₂纳米片可以通过FRET有效地猝灭Cys-MnO₂纳米球的荧光。GSH的加入可以将MnO₂纳米片还原为Mn²⁺,破坏FRET过程并恢复Cys-MnO₂纳米球的荧光。

RAHIMI等^[31]基于MnO₂纳米片、硅纳米颗粒(Si NPs)和邻苯二胺(OPD)制备了用于检测硫化物的比率荧光探针。在该体系中,MnO₂纳米片发挥的作用为:一方面,MnO₂纳米片可直接氧化OPD生成2,3-二氨基吩嗪(OPDox);另一方面,MnO₂纳米片以及产生的OPDox,可以有效地淬灭Si NPs的荧光。在添加硫化物之后,MnO₂纳米片被还原为Mn²⁺,从而失去类氧化酶活性,导致OPDox产率较低荧光强度减弱,同时Si NPs的荧光恢复。因此,利用OPDox处与Si NP处的荧光强度比作为信号输出来构建用于硫化物检测的新型比率荧光传感器。

LIANG等^[32]基于两个MnO₂纳米薄片介导的(MnO₂NFs)荧光反应,构建了一种灵敏且稳健的比率荧光ELISA(RF-ELISA)用于检测三卡因。其中,OPD可以被MnO₂NFs有效地催化形成具有黄色荧光信号的氧化产物2,3-二氨基吩嗪(F570)。抗坏血酸(AA)可以将MnO₂NF还原为Mn²⁺,使MnO₂NFs没有类氧化酶活性,从而降低了F570的强度,与此同时AA氧化成脱氢抗坏血酸(DHAA),生成的DHAA与OPD反应产生具有蓝色发射信号(F445)喹啉。通过抗体上标记的碱性磷酸酶(ALP),其可以催化从抗坏血酸-2-磷酸(AAP)产生AA,三卡因的浓度可以通过竞争性免疫反应与RF信号(F445/F570)的变化相关联。

3.2 电化学传感器

电化学检测因具有良好的选择性和灵敏度、快速响应以及易于小型化等优点,引起人们广泛关注。其中,MnO₂纳米材料因具有廉价、大量、高稳定性、电化学窗口较宽以及显著的电催化性能而被认为是构建电化学传感器的最佳材料之一^[33-35]。MnO₂纳米结构的低电导率限制了在电荷表面的电荷转移,从而导致化学领域的应用受限。为改变这一问题,将MnO₂与其他材料进行复合来改变其导电性。

石墨烯具有无毒性、比表面积大、导电性优异等优点^[36]。作为新型的电化学材料,其良好的吸附性能可以显著提高电化学传感器的灵敏度,降低检出限,但由于石墨烯不溶于大多数溶剂,因此限制了其在电极修饰中的应用。金属或金属氧化物纳米材料

与石墨烯进行复合,可增加层间距以改善石墨烯的分散性,与此同时还增加金属复合材料的特性^[37]。将 MnO_2 与石墨烯进行复合,增加了 MnO_2 的活性以及稳定性。GUAN 等^[38] 制备了一种基于 MnO_2 -GNSs 复合材料的灵敏非酶电化学传感器,用于检测低浓度过氧化氢(H_2O_2)。 MnO_2 在 GNSs 缺陷位上成核可提高 MnO_2 的导电性;其在 GNSs 表面均匀分散,因此也减少了 GNSs 团聚。结果表明,由于 MnO_2 纳米颗粒的催化能力和 GNSs 的导电性,该传感器对 H_2O_2 的氧化具有较高的电催化活性。LI 等^[39] 采用水热法合成了二氧化锰纳米棒锚定氧化石墨烯(MnO_2 NRs/GO)复合材料并以该复合材料修饰玻碳电极(GCE),制备了一种高灵敏度和选择性的用于检测多巴胺传感器。与纯 MnO_2 和 GO 修饰的 GCE 相比,该复合材料修饰的 GCE 对多巴胺的响应更加显著,归因于 MnO_2 NRs 与 GO 之间的协同作用。

ZHUANG 等^[40] 以聚苯胺纳米棒(PANI)为模板核, MnO_2 纳米花为壳,通过原位聚合法成功构建了聚苯胺纳米棒/二氧化锰纳米花(PANI/MnO_2)核/壳结构。该核/壳结构有效增加了活性表面积,缩短了离子的传输距离,使离子的接触和转移效率有所提高。其中, MnO_2 壳层提供了丰富的电活性表面位点,促进了离子在电解质中的快速渗透;而 PANI 纳米棒则提供了导电路径。

3.3 多模式传感器

与单信号传感器相比,多模式传感器因具有两个独立输出模式两个信号互不干扰,因此其精度更高。

碳量子点(CQDs)具有环境友好、低毒性、光稳定以及低成本等优势。PENG 等^[41] 建立了一种基于二氧化锰纳米颗粒和碳量子点的三模式荧光传感体系,用于测定亚硝酸根。二氧化锰纳米颗粒具有类氧化酶活性可直接将 TMB 氧化为蓝色产物 TMB_{ox},再被亚硝酸盐氧化成二亚胺衍生物。在亚硝酸根存在下,紫外吸收强度在 652 nm 处降低,在 452 nm 处增加,从而实现了亚硝酸根的比率比色探针。黄色二亚胺衍生物可以基于 IFE 机制淬灭 CQDs 荧光,从而构建了用于荧光检测模式的“关闭”CQDs 光探针。此外还建立了智能手机的比色法,可直接评估亚硝酸盐水平,无需额外数据处理。三模式检测具有较高的选择性和良好的抗干扰能力,可用于高盐样品的检测。

FACURE 等^[42] 使用二氧化锰和石墨烯量子点

复合材料(MnO_2 /GQD)作为电化学和比色检测邻苯二酚(CC)和多巴胺(DA)。该体系通过 TMB 溶液中的颜色变化进行比色检测,而电化学传感用 MnO_2 /GQD 修饰的丝网印刷碳电极(SPE)进行。实验结果表明,高表面积和改进电化学性能的 MnO_2 /GQD 被证明是有益的酚类化合物的双传感应用。比色策略能够通过含有分析物的溶液颜色变化进行瞬时检测,同时电化学检测提供了更宽的线性范围和高的灵敏度。

4 总结与展望

本文介绍了二氧化锰纳米材料的不同结构,并详细论述了二氧化锰纳米复合材料在吸附、催化以及传感领域的具体应用以及二氧化锰纳米材料在不同复合材料中的作用和机理。

目前,在生物传感领域中,二氧化锰纳米材料多用作单一模式的检测,需继续开发多模式检测以及开发更为便捷、经济、无毒的新型生物传感器。对于目前所构建的传感器多需要仪器进行分析检测,对更加方便快捷的可视化检测还有很大的研究空间。此外,不同晶型 MnO_2 对传感器的影响也有待研究。

二氧化锰形貌多样,其性能不仅与微观结构有关,还与晶体结构以及宏观形貌有关,因此二氧化锰的制备方式也十分重要。因此,对二氧化锰不同合成方法的研究以及对不同晶型之间的差别和性质研究还尚有空缺。

实验室所合成的基于 MnO_2 复合材料在各个领域展现出良好性能,但在实际应用方面还面临着苛刻的工作条件、是否可以量产以及生产成本等问题,因此将所合成 MnO_2 复合材料应用于商用还有很长的路要走。

参考文献

- [1] BARAL A, SATISH L, ZHANG G, et al. A review of recent progress on nano MnO_2 : synthesis, surface modification and applications[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2020, 313: 899-922.
- [2] ZHAI W Y, WANG C X, YU P, et al. Single-layer MnO_2 nanosheets suppressed fluorescence of 7-hydroxycoumarin: mechanistic study and application for sensitive sensing of ascorbic acid in vivo[J]. Analytical Chemistry, 2014, 8624: 12206-12213.
- [3] SHAMSAYEI M, YAMINI Y and ASIABI H. Layer-by-layer assembly of layered double hydroxide/histidine/

- δ -MnO₂ nanosheets: synthesis, characterization, and applications [J]. *Applied Clay Science*, 2020, 188: 105540. DOI:10.1016/j.clay.2020.105540.
- [4] TURNER S, BUSECK P R. Todorokites: a new family of naturally occurring manganese oxides [J]. *Science*, 1981, 212: 4498-4502.
- [5] 胡雨, 周易枚, 樊青青, 等. 多级孔 ZIF-8 纳米材料吸附-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法快速测定饮用水中的铅、镉和汞 [J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(9): 915-922.
- HU Yu, ZHOU Yimei, FAN Qingqing, et al. Rapid determination of lead, cadmium and mercury in drinking water by inductively coupled plasma mass spectrometry with macro-microporous ZIF-8 nanomaterials adsorption [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(9): 915-922.
- [6] 何丽娜, SCHOTT Eduardo, 吴一楠. 金属组学方法识别水中络合态重金属形态及其吸附净化技术研究进展 [J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(1): 46-55.
- HE Lina, SCHOTT E, WU Yi'nan. Research progress in the identification of heavy metal complexes in water by metallomics and the purification technologies by adsorption [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(1): 46-55.
- [7] PENG L L, PENG X, LIU B R, et al. Ultrathin two-dimensional MnO₂/graphene hybrid nanostructures for high-performance, flexible planar supercapacitors [J]. *Nano Letters*, 2013, 13: 2151-2157.
- [8] MALLAKPOUR S, MOTIRASOUL F. Cross-linked poly(vinyl alcohol)/modified α -manganese dioxide composite as an innovative adsorbent for lead(II) ions [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 224: 592-602.
- [9] 王紫薇, 衡辉, 李金燕, 等. 水滑石及其衍生物处理水中污染物的研究进展 [J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(5): 448-454.
- WANG Ziwei, HENG Hui, LI Jinyan, et al. Research progress in the treatment of water pollutants by layered double hydroxides and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(5): 448-454.
- [10] THIRUMOORTHY K, KRISHNA S K. Removal of cationic and anionic dyes from aqueous phase by Ball clay Manganese dioxide nanocomposites [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8: 103582. DOI:10.1016/j.jece.2019.103582.
- [11] ZHANG H, PAN Y T, WANG Z B, et al. Synthesis of hollow mesoporous manganese dioxide nanoadsorbents with strong negative charge and their ultra-efficient adsorption for cationic dyes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 295: 121241. DOI:10.1016/j.seppur.2022.121241.
- [12] WU P, JIN X J, QIU Y C, et al. Recent progress of thermocatalytic and photo/thermocatalytic oxidation for VOCs purification over manganese-based oxide catalysts [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55: 4268-4286.
- [13] QIANG W J, HUANG Q, SHEN J H, et al. Copper oxide and manganese dioxide nanoparticles on corrugated glass-fiber supporters promote thermocatalytic oxidation of formaldehyde [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 368: 133089. DOI:10.1016/j.jclepro.2022.133089.
- [14] REZAEI S, SHAHROKHIAN S. Facile synthesis of petal-like NiCo/NiO-CoO/nanoporous carbon composite based on mixed-metallic MOFs and their application for electrocatalytic oxidation of methanol [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 802-813.
- [15] VIKRANT K, KIM K H, DONG F, et al. Low-temperature oxidative removal of gaseous formaldehyde by an eggshell waste supported silver-manganese dioxide bimetallic catalyst with ultralow noble metal content [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128857. DOI:10.1016/j.jhazmat.2022.128857.
- [16] CHEN J W, CHEN W, HUANG M, et al. Metal organic frameworks derived manganese dioxide catalyst with abundant chemisorbed oxygen and defects for the efficient removal of gaseous formaldehyde at room temperature [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 565: 150445. DOI:10.1016/j.apsusc.2021.150445.
- [17] LIU Y H, LV J A, XU M M, et al. Birnessite-type manganese dioxide nanosheets on metal-organic frameworks with high catalytic activity in ozone decomposition [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6: 7794-7801.
- [18] VIKRANT K, KIM K H, HE C, et al. Harnessing adsorption-catalysis synergy: efficient oxidative removal of gaseous formaldehyde by a manganese dioxide/metal-organic framework nanocomposite at room temperature [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32: 2107922. DOI:10.1002/adfm.202107922.
- [19] CHENG G, XIE S L, LAN B, et al. Phase controllable synthesis of three-dimensional star-like MnO₂ hierarchical architectures as highly efficient and stable oxygen reduction electrocatalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 16462-16468.
- [20] VILAS BôAS N, SOUZA JUNIOR J B, VARANDA L C, et al. Bismuth and cerium doped cryptomelane-type manganese dioxide nanorods as bifunctional catalysts

- for rechargeable alkaline metal-air batteries [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 258: 118014. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118014.
- [21] JIN X K, HE M H, CHEN F J, et al. Trace $\text{Cr}(\text{OH})_3$ modified $\alpha\text{-MnO}_2$ electrocatalyst intercalated by Ag^+ with superior activity and stability for oxygen reduction reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 142712. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142712.
- [22] XIE X, ZHANG X D, TIAN W Y, et al. Tri-functional $\text{Ru-RuO}_2/\text{Mn-MoO}_2$ composite: a high efficient electrocatalyst for overall water splitting and rechargeable Zn-air batteries [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143760. DOI: 10.1016/j.cej.2023.143760.
- [23] ALWADAI N, MANZOOR S, HUWAYZ M A, et al. Facile synthesis of transition metal oxide $\text{SnO}_2/\text{MnO}_2$ hierarchical nanostructure: as an efficient electrocatalyst for robust oxygen evolution reaction [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 36: 102467. DOI: 10.1016/j.surfin.2022.102467.
- [24] TIAN F Y, ZHOU J, MA J, et al. MnO_2 nanosheets as oxidase mimics for colorimetric detection of alkaline phosphatase activity [J]. *Mikrochim Acta*, 2019, 1867: 408. DOI: 10.1007/s00604-019-3519-1.
- [25] LIANG N, GE X Y, ZHAO Y, et al. Promoting sensitive colorimetric detection of hydroquinone and Hg^{2+} via ZIF-8 dispersion enhanced oxidase-mimicking activity of MnO_2 nanozyme [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 454: 131455. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2023.131455.
- [26] CHEN J, MENG H M, TIAN Y, et al. Recent advances in functionalized MnO_2 nanosheets for biosensing and biomedicine applications [J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 42: 321-338.
- [27] SHA H F, YAN B. Dye-functionalized metal-organic frameworks with the uniform dispersion of MnO_2 nanosheets for visualized fluorescence detection of alanine aminotransferase [J]. *Nanoscale*, 2021, 1347: 20205-20212.
- [28] WANG Q B, ZHANG C J, LU Q, et al. A "turn-on" fluorescence platform of detection glutathione using MnO_2 nanosheets quenched fluorescent conjugated polymer nanoparticles [J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 176: 108189. DOI: 10.1016/j.dyepig.2020.108189.
- [29] LE T H, LEE H J, TRAN Q N. Glutathione fluorescence sensing based on a Co-doped carbon dot/manganese dioxide nanocoral composite [J]. *Materials (Basel)*, 2022, 1523: 8677. DOI: 10.3390/ma15238677.
- [30] LI Y, ZHANG L B, ZHANG Z, et al. MnO_2 nanospheres assisted by cysteine combined with MnO_2 Nanosheets as a fluorescence resonance energy transfer system for "switch-on" detection of glutathione [J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(27): 9621-9627.
- [31] RAHIMI F, ANBIA M. MnO_2 nanosheet-assisted ratiometric fluorescence probe for the detection of sulfide based on silicon nanoparticles and o-phenylenediamine [J]. *Microchemical Journal*, 2023, 190: 108583. DOI: 10.1016/j.microc.2023.108583.
- [32] LIANG H W, JIA B Z, ZHANG W F, et al. Ratiometric fluorescence immunoassay based on MnO_2 nanoflakes for sensitive and accurate detection of tricaine [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2023, 71(19): 7575-7583.
- [33] XU Y, ZHANG X, LIU Y, et al. Trace N-doped manganese dioxide cooperated with Ping-pong chrysanthemum-like NiAl-layered double hydroxide on cathode for improving bioelectrochemical performance of microbial fuel cell [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 381: 129139. DOI: 10.1016/j.biortech.2023.129139.
- [34] WU Y Y, DENG P H, TIAN Y L, et al. Construction of effective electrochemical sensor for the determination of quinoline yellow based on different morphologies of manganese dioxide functionalized graphene [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2019, 84: 103280. DOI: 10.1016/j.jfca.2019.103280.
- [35] SUN Y T, XIONG P, TANG J, et al. Ultrasensitive split-type electrochemical sensing platform for sensitive determination of organophosphorus pesticides based on MnO_2 nanoflower-electron mediator as a signal transduction system [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2020, 41225: 6939-6945.
- [36] 何倩丽, 李雪, 毛雪飞. 石墨炔基材料在重金属吸附与检测中的研究进展 [J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(9): 950-958.
- HE Qianli, LI Xue, MAO Xuefei. Research progress of graphdiyne-based materials in heavy metals adsorption and detection [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(9): 950-958.
- [37] ZHUANG X M, CHEN D D, WANG S N, et al. Manganese dioxide nanosheet-decorated ionic liquid-functionalized graphene for electrochemical theophylline biosensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 251: 185-191.
- [38] GUAN J F, HUANG Z N, ZOU J, et al. A sensitive non-enzymatic electrochemical sensor based on acicular manganese dioxide modified graphene nanosheets composite for hydrogen peroxide detection [J]. *Ecotoxicology*

- Environmental Safety, 2020, 190: 110123. DOI: 10. 1016/j. ecoenv. 2019. 110123.
- [39] LI Z J, SHEN H F, YU S, et al. Synthesis of a manganese dioxide nanorod-anchored graphene oxide composite for highly sensitive electrochemical sensing of dopamine[J]. Analyst, 2020, 1459: 3283-3288.
- [40] ZHUANG Z J, WANG W, WEI Y, et al. Preparation of polyaniline nanorods/manganese dioxide nanoflowers core/shell nanostructure and investigation of electrochemical performances [J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 44: 938-945.
- [41] PENG B, WANG C J, HE X Y, et al. A smartphone-assisted ratiometric colorimetric and fluorescent probe for triple-mode determination of nitrite based on MnO_2 nanoparticles and carbon quantum dots [J]. Food Chemistry, 2023, 410: 135151. DOI: 10. 1016/j. foodchem. 2022. 135151.
- [42] FACURE M H M, ANDRE R S, CARDOSO R M, et al. Electrochemical and optical dual-mode detection of phenolic compounds using MnO_2 /GQD nanozyme[J]. Electrochimica Acta, 2023, 441: 141777. DOI: 10. 1016/j. electacta. 2022. 141777.