

功能材料

基于 PANI/EG 层间复合材料的 Cd²⁺ 电化学传感器

阚 侃, 王 珏, 付 东, 宫海楠, 于 倩, 张晓臣*

(黑龙江省科学院高新技术研究院, 黑龙江 哈尔滨 150000)

摘要: 以电化学氧化法制备的膨胀石墨 (EG) 为碳骨架, 采用真空插层辅助原位氧化聚合法, 使多孔塔尖状的聚苯胺 (PANI) 有序包覆生长在 EG 的石墨片层表面, 构建了 PANI/EG 层间复合材料。采用 SEM、TEM、XRD、FTIR、Raman、XPS 和 BET 对 PANI/EG 层间复合材料的结构和组成进行了表征。以 PANI/EG 层间复合材料修饰玻碳电极, 采用方波阳极溶出伏安法对 Cd²⁺ 进行检测, 通过循环伏安法 (CV) 和 EIS 测试修饰电极的电化学行为。结果表明, PANI/EG 层间复合材料呈层状分级空间结构。EG 含量为 12% (以苯胺质量为基准, 下同) 的 PANI/EG12 修饰电极对痕量 Cd²⁺ 检测的灵敏度为 7.814 A/(mol/L), 检测极限为 3.24 nmol/L, 检测范围为 0.25~6.0 μmol/L, 重复性及抗干扰性良好。

关键词: 聚苯胺; 膨胀石墨; 重金属离子; 镉离子; 电化学传感器; 功能材料

中图分类号: O657.1; O661.1; TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 05-0905-10

Electrochemical sensor of Cd²⁺ based on PANI/EG interlaminar composites

KAN Kan, WANG Jue, FU Dong, GONG Hainan, YU Qian, ZHANG Xiaochen*

(Institute of Advanced Technology, Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin 150000, Heilongjiang, China)

Abstract: Using expanded graphite (EG) prepared by electrochemical oxidation method as carbon framework, porous tower-like polyaniline (PANI) was orderly coated on the surface of EG sheets to construct PANI/EG interlaminar composites *via* vacuum-assisted intercalation *in-situ* oxidation polymerization method. The structure and composition of PANI/EG composites were characterized by SEM, TEM, XRD, FTIR, Raman, XPS and BET. The glassy carbon electrode was modified by PANI/EG interlaminar composites, and Cd²⁺ was detected by square wave anodic stripping voltammetry. The electrochemical behavior of the modified electrodes was measured by CV and EIS. The results showed that PANI/EG interlaminar composites exhibited a layered hierarchical structure. The electrode modified by PANI/EG12 containing EG content of 12% (based on the mass of aniline, the same below) was employed for Cd²⁺ electrochemical detection. The sensitivity was 7.814 A/(mol/L), the limit of detection was 3.24 nmol/L and the linear range was 0.25~6.0 μmol/L. The sensor had good repeatability and anti-interference.

Key words: polyaniline; expanded graphite; heavy metal ions; cadmium ion; electrochemical sensor; functional materials

镉离子 (Cd²⁺) 由于无法被生物降解, 所以可以通过多种途径在人体器官中富集, 成为致病性重金属离子 (HMIs) [1]。源自冶炼、电池、电镀和染料等工业废水中的 Cd²⁺ 溶解度极高且具有隐蔽性, 长期存在于整个生态环境并不断累积, 造成环境污染 [2]。世界卫生组织规定饮用水中 Cd²⁺ 质量浓度不超过

0.01 mg/L [3]。中国国标规定饮用水中 Cd²⁺ 最高限量值为 44.5 nmol/L [4]。因此, 对水体中 Cd²⁺ 的原位快速定量检测至关重要。

电化学传感器是通过测量电极表面 HMIs 氧化还原反应的电流变化, 实现对 HMIs 痕量检测的装置 [5]。电化学传感器的灵敏度高、检测范围宽, 操

收稿日期: 2021-08-25; 定用日期: 2021-12-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210865

基金项目: 黑龙江省自然科学基金 (LH2019B030); 黑龙江省科学院青年创新基金 (CXJQ2020GJS01)

作者简介: 阚侃 (1984—), 女, 副研究员, 博士, E-mail: kankan.has@foxmail.com。联系人: 张晓臣 (1968—), 男, 研究员级高级工程师, E-mail: 13946165731@163.com。

作简单,可以实现原位分析,广泛用于水污染和食品安全的实时检测^[6]。随着人们对痕量 HMI_s 检测的需求和环境样本成分复杂性的增加,设计并优化对 HMI_s 具有高灵敏度和选择性的敏感材料尤为重要^[7-9]。

导电聚合物,如:聚乙炔、聚苯乙烯、聚苯胺(PANI)、聚吡咯和聚噻吩等含有大量的 N 和 S 原子。这些原子作为活性位点可以与 HMI_s 发生配位作用,使导电聚合物成为性能优异的电化学敏感材料^[10-13]。PANI 电化学活性高、导电性好,且具备良好的浸润性和可加工性,成为最早商业化的电化学传感器敏感材料^[14-15]。但是,PANI 修饰电极在实际应用时存在以下问题^[16]:(1) PANI 在聚合时呈无序堆积生长,活性位点无法充分暴露,导致材料利用率低;(2) PANI 的分子链在电化学反应过程中,因体积变化而断裂,导致材料稳定性差;(3) PANI 的电导率受掺杂条件影响较大,使材料敏感度难以控制。

通过材料复合可以调控 PANI 的形貌结构和电导率,有效提高 PANI 利用率,增加材料稳定性^[17]。碳材料,如:碳纳米管^[18-19]、石墨烯^[20]和石墨纸^[21]等具有良好的导电、吸附和机械性能,可以作为碳骨架构建结构多样的敏感材料。PROMPHET 等^[22]以石墨烯为骨架,采用静电纺丝法制备了石墨烯/聚苯胺/聚苯乙烯(G/PANI/PS)多孔纳米纤维。石墨烯的引入提高了 PANI 对 Cd²⁺ 的电化学敏感度和机械强度;多孔结构有利于电解液的渗透及 Cd²⁺ 在电极表面的吸附。ELTAYEB 等^[23]采用溶胶-凝胶法合成了 PANI@GO/Ag 复合材料。PANI@GO/Ag 电极对 Cd²⁺ 具有良好的敏感性和选择性,表现出优异的热稳定性和机械稳定性。ZHANG 等^[24]构建了自掺杂 PANI 纳米纤维/介孔氮化碳复合材料(SPAN/MCN)。SPAN/MCN 修饰电极表现出优异的电子转移能力和电化学稳定性,对 Cd²⁺ 具有较高的电化学敏感度。因此,以碳材料为骨架设计构建碳基 PANI 复合材料,通过结构调控,可以有效提高 PANI 的利用率和 HMI_s 捕集能力,同时改善材料的机械性能。LIU 等^[25]在一次性 EG 纸电极上电化学共沉积了 Sb 修饰的碘化 PANI 电极(Sb/SPAN/EG)。Sb/SPAN/EG 通过 PANI、金属 Sb 和 EG 的协同作用,实现了痕量 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的同时检测。研究表明,廉价的 EG 具有独特的风琴状 3D 结构,保持了石墨优异的电导率,适合用作电化学敏感材料的碳骨架^[26]。

本文选择电化学法制备的 EG 作为碳骨架。采用真空插层辅助原位氧化聚合法,使 PANI 沿着 EG 的类石墨烯片层垂直有序生长,形成准有序的塔尖状包覆层。设计构建的 PANI/EG 层间复合材料呈层状分级结构。这种独特的骨架结构避免了 PANI 的

团聚,有效提高了 PANI 的利用率,暴露更多的电活性位点。PANI 包覆层中狭长的介孔结构有利于电解液的渗透,提高了对 HMI_s 的捕集能力。同时,EG 作为骨架材料,提高了 PANI 的电导率和机械性能。PANI/EG 作为电化学传感器的敏感材料,有效提高了传感器对 Cd²⁺ 的捕集和检测能力,检测极限低于现有测试技术(原子吸收法和电化学法),为 Cd²⁺ 电化学传感器性能优化提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然鳞片石墨,100 目,质量分数为 99.9%,青岛天元公司;苯胺(Ani),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;过硫酸铵(APS)、无水乙醇,分析纯,科密欧化学试剂公司;浓硫酸(质量分数 93%)、盐酸(HCl),分析纯,西陇化工股份有限公司。

S-4800 型扫描电子显微镜(SEM),日本 Hitachi 公司;JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM),日本 JEOL 公司;FTIR-7600 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),澳大利亚 Lambda 公司;HR-800 型激光共聚焦显微拉曼光谱仪(Raman),法国 Jobin Yvon 公司;D/max-B III 型 X 射线多晶衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;AXIS ULTRA DLD 型 X 射线光电子能谱仪(XPS),日本 Shimadzu 公司;TriStar II 3020 型 N₂ 吸附-脱附等温线测定仪(BET),美国 Micromeritics 公司。CHI660E 型电化学工作站,上海辰华公司;PHS-3G 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

1.2 制备

1.2.1 电化学法制备膨胀石墨

称取 90 g 石墨与 180 g 浓硫酸混合成膏状。在电化学插层反应电解槽(长×宽×高:30 cm×30 cm×5 cm,聚丙烯)中放入阴极板(25 cm×25 cm,904 钢),铺上聚丙烯隔膜。将混料平铺在隔膜(长×宽×高:15 cm×15 cm×1 cm)上。混料上插入组合式阳极板(904 钢)共同组成阳极^[27]。采用直流电源,在电流密度为 30 mA/cm² 下,恒电流反应 1.5 h。将混料反复水洗抽滤至滤液呈中性,80 °C 烘 24 h,得到可膨胀石墨^[28-29]。采用微波法(微波功率 600 W)对可膨胀石墨进行膨化处理,处理时间为 30 s,得到膨胀石墨。

1.2.2 PANI/EG 层间复合材料的制备

采用真空辅助法^[30],将 2.5 g 苯胺与 0.2 g EG 混合,加入 60 mL 1 mol/L HCl 溶液。N₂ 保护下,0~4 °C 搅拌 2 h。称取 6.13 g APS 溶解到 20 mL 1 mol/L HCl 中。N₂ 保护下,将 APS 溶液缓慢滴加到 Ani 和 EG 混合液中, $n(\text{Ani}) : n(\text{APS}) = 1 : 1$ 。N₂ 保护下,0~4 °C 搅拌反应 24 h。产物经无水乙醇和

蒸馏水交替洗涤至滤液无色且 pH 呈中性后, 60 °C 干燥 24 h, 得到墨绿色 PANI/EG 层间复合材料。改变 EG 用量为 0.2、0.3 和 0.4 g 制得 EG 含量分别为 8%、12% 和 16% (以苯胺质量为基准, 下同) 的样品, 分别命名为 PANI/EG8、PANI/EG12 和 PANI/EG16。称取 2.5 g 苯胺加入 60 mL 1 mol/L HCl 溶液。缓慢滴加 20 mL 溶有 6.13 g APS 的 1 mol/L HCl 溶液。按照上述实验条件制备纯 PANI, 作为对比样品^[31]。

1.2.3 PANI/EG 改性玻碳电极的制备

将玻碳电极交替用 0.3 和 0.05 mm 的氧化铝微球粉抛光, 并用去离子水和无水乙醇交替冲洗玻碳电极表面, 用红外灯 60 °C 干燥待用。将 5 mg 待测样品溶于 950 μL 去离子水中, 超声处理 5 min 形成均匀的样品溶液。取 50 μL 壳聚糖质量分数为 5% 的 0.1 mol/L 乙酸溶液作为黏接剂加入到样品溶液中, 得到均匀的混合待测液。取 5 μL 混合待测液滴到抛光的玻碳电极表面, 并用红外灯 60 °C 干燥既得改性玻碳电极。改性玻碳电极的活性物质约为 26 μg。测试后玻碳电极重新抛光待用。

1.3 重金属离子检测及电化学性能测试

采用三电极体系测试 PANI、EG 和 PANI/EG 样品的 Cd²⁺检测性能和电化学行为。以 4 mm 直径的改性玻碳电极为工作电极, 1 cm² 铂片电极为对电极, Ag/AgCl 电极为参比电极。所有电化学测试均在 (25±1) °C 下进行, 溶液的 pH 通过 pH 计测量。

采用方波伏安法(SWASV)进行 Cd²⁺的检测^[13]。测试溶液为含 0.25~6.0 μmol/L Cd²⁺的 0.1 mol/L 乙酸-乙酸钠 [V(乙酸): V(乙酸钠) = 1: 1] 缓冲溶液, 0.1 mol/L KCl 溶液为电解液, pH=5。测试条件: 沉积电位为 -1.2 V, 沉积时间为 300 s, 阳极溶出电位范围为 -1.0~0.6 V, 振幅为 25 mV, 振动频率为 15 Hz, 电位增量为 4 mV。Cd²⁺的检测灵敏度通过峰电流与浓度拟合直线的斜率确定。检测极限 (LOD) 根据公式 (LOD=3.3 σ/s。其中, σ 为响应电流的标准偏差值, s 为峰电流与浓度拟合直线的斜率) 计算。根据 3σ 准则^[27], 选用 11 个空白样品的电流值计算响应电流的标准偏差值, 信噪比 S/N=3。

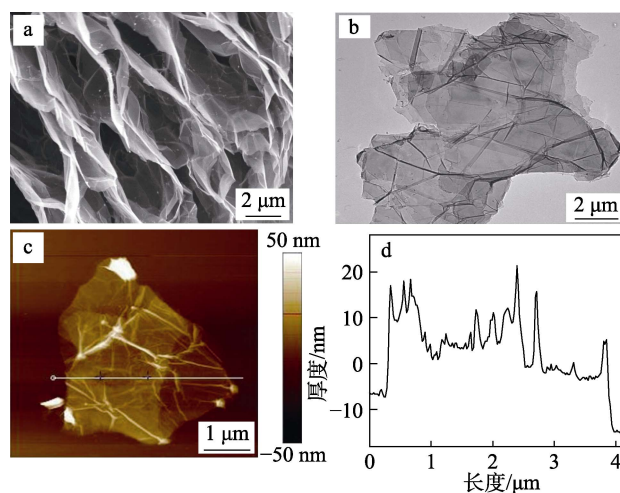
采用循环伏安法(CV)和电化学交流阻抗(EIS)在含 5 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-}的 0.1 mol/L KCl 溶液中测试 PANI、EG 和 PANI/EG 样品的电化学行为。CV 测试选择的电位范围为 -0.2~0.6 V。EIS 测试选择的测试电位为开路电位, 测试频率范围为 0.1~10000 Hz, 振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

2.1 PANI/EG 层间复合材料的结构表征

在 PANI/EG 层间复合材料的构建过程中, 本文

首先采用电化学法制备了 EG。图 1a 为 EG 的 SEM 图。由图 1a 可知, EG 的石墨片层与片层间组成楔形孔, 构架出风琴状的空间结构。EG 疏松的 3D 空间结构为苯胺的扩散和吸附提供了充足的空间。EG 经超声剥离得到石墨片层。图 1b 为 EG 经超声剥离得到的石墨片层的 TEM 图。石墨片层有很好的透光度, 说明片层很薄。AFM 测试结果表明, 石墨片层较薄, 厚度约为 15 nm, 褶皱、卷曲和片层叠加处厚度为 20~30 nm (图 1c, d)。EG 形貌分析结果表明, EG 具有由类石墨烯片层组成的 3D 空间结构, 可以用作合成碳基复合材料的骨架, 使 Ani 很容易在 EG 的石墨片层表面吸附并聚生长。



a—SEM 图; b—TEM 图; c—AFM 图; d—图 c 中黄线区域的厚度分析曲线

图 1 EG 的形貌表征

Fig. 1 Morphology characterization of EG

图 2 为 PANI 和 PANI/EG 层间复合材料的 SEM 图。

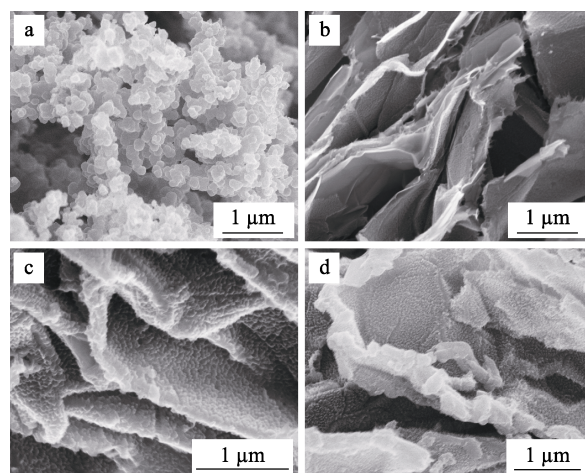


图 2 PANI (a)、PANI/EG16 (b)、PANI/EG12 (c) 和 PANI/EG8 (d) 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of PANI (a), PANI/EG16 (b), PANI/EG12 (c) and PANI/EG8 (d)

由图 2a 可知, 在没有碳骨架的情况下, PANI 聚合生长成无序的聚合物团簇。如图 2b~d 所示, 当 EG 作为聚合生长的骨架时, Ani 首先吸附在 EG 的类石墨烯片层表面, PANI 沿着垂直片层的方向有序生长。在骨架的导向作用下, PANI 紧紧地包覆在 EG 的类石墨烯片层表面。石墨片层上 PANI 包覆层的厚度可以通过改变 PANI 与 EG 的质量进行调控。随着 EG 含量的减少, PANI 层的厚度逐渐变厚。当 EG 含量为 8% 时(图 2d), 出现了无序团聚的 PANI。PANI/EG12 复合材料(图 2c) 避免了 PANI 的无序堆积, 减少了 PANI 作为电化学传感器敏感材料的体积效应, 有利于活性位点对 HMI 的吸附。

图 3 为 EG、PANI 和 PANI/EG 复合材料的 XRD 谱图。如图 3 所示, EG 的 XRD 图在 $2\theta=26.7^\circ$ 处出现一个很强的衍射峰且分布较窄, 该峰对应于石墨的 (002) 晶面衍射峰。根据布拉格方程计算得出石墨晶体的晶面层间距 (d) 为 0.34 nm, 可知石墨片层排列规整^[31]。PANI 样品在 $2\theta=15.0^\circ$ 和 $2\theta=25.3^\circ$ 的衍射峰分别为 PANI 聚合物有序分子链的周期性垂直和平行非晶面衍射峰。 $2\theta=20.3^\circ$ 的衍射峰是由 PANI 聚合物有序分子链间的交替间距产生^[32]。PANI/EG 复合材料的 XRD 谱图出现了 EG 和 PANI 衍射峰的叠加。在 $2\theta=26.7^\circ$ 处 EG 的 (002) 晶面衍射峰变宽且强度降低, 说明 PANI 的包覆降低了石墨结晶度。在 $2\theta=20.3^\circ$ 和 $2\theta=25.3^\circ$ 处的 PANI 非晶面衍射峰的强度随着 EG 含量的增加而变强。这是 EG 的类石墨烯片层与 PANI 聚合物分子链之间存在较强的 π - π 共轭作用所致。

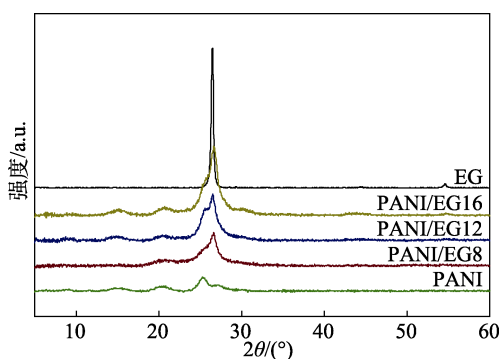


图 3 EG、PANI 和 PANI/EG 层间复合材料的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of EG, PANI and PANI/EG interlaminar composites

图 4 为 PANI 和 PANI/EG 复合材料的 FTIR 谱图。纯 PANI 的 FTIR 谱图上出现 4 个主要的特征峰: 1571 cm^{-1} 为 PANI 内醌环的 C=C 伸缩振动峰; 1493 cm^{-1} 为 PANI 内苯环的 C=C 伸缩振动峰, 1304 cm^{-1} 为 C—N 伸缩振动峰; 1154 cm^{-1} 为 PANI 内醌环(Q)与 N 形成的 N=Q=N 伸缩振动吸收峰^[33]。

PANI/EG 复合材料的 FTIR 谱图上同样存在 PANI 的特征吸收峰。但是吸收峰的波数随着 EG 含量的增加而发生红移, 分别变为 1570 、 1492 、 1301 和 1139 cm^{-1} 。这是由于 PANI 与 EG 发生 π - π 共轭相互作用, 增加了 PANI 分子链中电子的离域能力, 导致键的共振频率降低, 即共轭大 π 键上电子的流动能力得到了加强^[31]。FTIR 测试结果进一步证明了 PANI/EG 复合材料中 PANI 与 EG 的石墨片层之间发生了很强的相互作用。

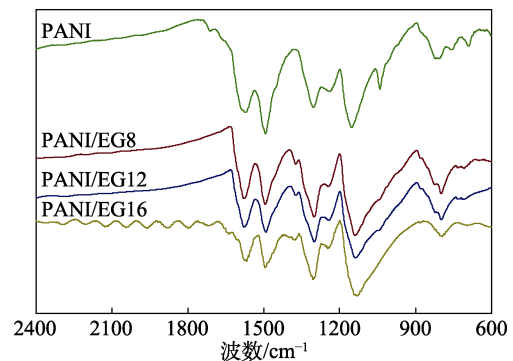


图 4 PANI 和 PANI/EG 层间复合材料的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of PANI and PANI/EG interlaminar composites

图 5 为 EG、PANI 和 PANI/EG 复合材料的 Raman 谱图, 激光激发波长为 458 nm。EG 的 Raman 谱图中出现 3 个特征峰, 分别为: 1374 cm^{-1} 处的 D 峰、 1582 cm^{-1} 处的 G 峰和 2754 cm^{-1} 处的 2D 峰。D 峰是由于非石墨化晶体的不规则散射产生的。G 峰是由于 2D 六方晶体中 sp^2 碳原子的振动产生的。这两个吸收峰的相对强度比 (I_G/I_D) 可以反映出材料的结晶程度。EG 的 $I_G/I_D=12.88$, 表明 EG 的石墨化程度较高, 保持了良好的石墨晶格^[28]。PANI 在 1345 cm^{-1} 处吸收峰归属于 C—N 伸缩振动, 1592 cm^{-1} 处吸收峰为 PANI 内醌环的 C=C 伸缩振动峰^[34]。PANI/EG 复合材料的 Raman 谱图中的特征峰变得尖锐, EG 的 D 峰和 G 峰分别红移至 1366 和 1580 cm^{-1} 。这与 FTIR 测试结果一致, 说明 PANI 聚合物分子链沿着 EG 骨架生长得更加有序, 且 EG 与 PANI 间发生了较强的 π - π 共轭作用。这种相互作用对 PANI 的特征峰具有拉曼增强作用。

图 6 为 EG、PANI 和 PANI/EG 复合材料的 N_2 吸附-脱附等温曲线。EG 和 PANI 样品的比表面积 (S_{BET}) 分别为 26.37 和 $42.14\text{ m}^2/\text{g}$ 。PANI/EG 复合材料的 N_2 吸附-脱附等温线为具有 H3 滞后环的 II 型曲线。在相对压力 0.5~0.9 的范围内出现 H3 滞后环, 说明 PANI/EG 复合材料为片层结构, 且片层上有介孔存在。介孔是在 PANI 沿着垂直 EG 片层的方向有序生长过程中形成的狭长纳米孔结构(图 7b)。因

此, PANI/EG 复合材料均具有较高的 S_{BET} 。PANI/EG8、PANI/EG12 和 PANI/EG16 的 S_{BET} 分别为 192.56、263.31 和 222.37 m^2/g 。结合形貌分析结果, 当 EG 含量较低时, PANI/EG8 样品的 PANI 包覆层较厚, 且出现了堆积状 PANI 簇, 填补了复合材料的介孔孔隙, 导致材料的 S_{BET} 较低。当 EG 含量较高时, PANI/EG16 样品的 PANI 包覆层较薄, 形成的介孔较少, 孔道较短, 因而 S_{BET} 降低。PANI/EG12 样品具有适中厚度的 PANI 包覆层, 因此具有相对较高的 S_{BET} 。PANI/EG12 样品的孔隙有利于电解液的渗透, 使 PANI/EG12 可以实现对 Cd^{2+} 的快速吸附, 有利于检测效率的提高^[35]。

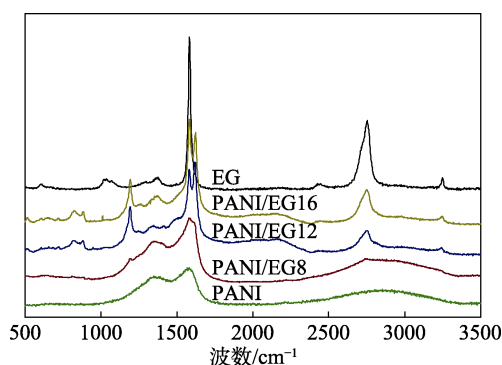


图5 EG、PANI 和 PANI/EG 的 Raman 谱图
Fig. 5 Raman spectra of EG, PANI and PANI/EG

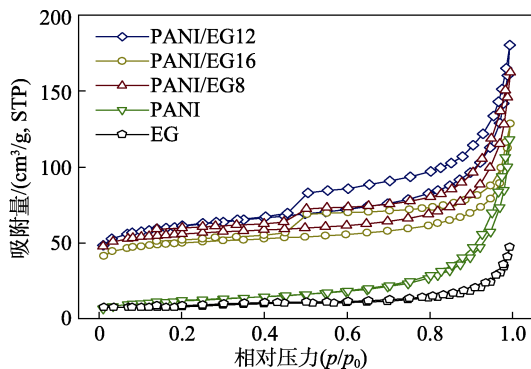
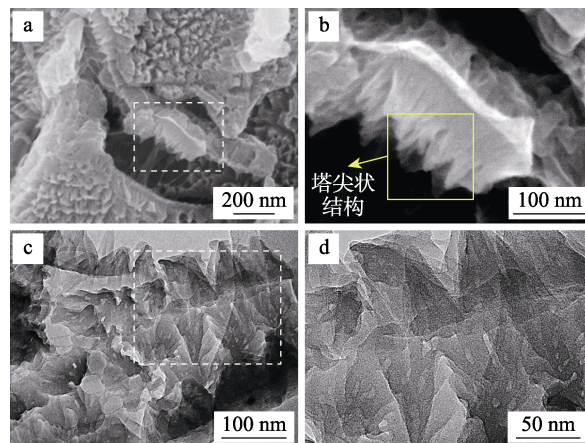


图6 EG、PANI 和 PANI/EG 层间复合材料的 N₂ 吸附-脱附曲线
Fig. 6 N₂ adsorption-desorption isotherms of EG, PANI, and PANI/EG interlamellar composites

采用 SEM 和 TEM 进一步对 PANI/EG12 复合材料的形貌和孔结构进行了分析, 结果见图 7。如图 7a 所示, PANI 有序地生长在石墨片层表面。从图 7b 可知, PANI 包覆层的厚度为 80~100 nm, 包覆层内部存在大量狭长的纳米孔道结构。图 7c 为 PANI/EG12 的 TEM 图, 塔尖状的 PANI 有序地排布在石墨片层表面。样品的局部 HRTEM 图中(图 7d), 包覆层内部狭长的纳米孔的孔径为 2~5 nm, 复合材料的边缘处石墨纳米层清晰可见。这一结果与 BET 测试结果一致。PANI/EG 复合材料独特的结构和组

成使其可能具有较好的电化学传感性能。这是因为: 一方面, EG 骨架具有良好的导电性, 有利于电子快速传输, 作为敏感材料可以提高响应速率; 另一方面, PANI 的塔尖状结构和介孔孔道有利于电解液的渗透, 使 HMIs 与活性位点快速接触。



a、b—SEM 图; c、d—不同放大倍率的 TEM 图

图7 PANI/EG12 的形貌
Fig. 7 Morphology of PANI/EG12

图 8a 为 PANI/EG12 的 XPS 全谱谱图。由图 8a 可知, PANI/EG12 中含有 C、N 和 O 元素, 原子摩尔分数分别为 79.78%、9.24% 和 10.98%。图 8b~d 为 PANI/EG12 的 C 1s、N 1s 和 O 1s 高分辨 XPS 谱图。C 1s 峰可以拟合为 288.3 eV (C=O)、286.5 eV (C—O)、285.4 eV (C—N) 和 284.6 eV (C—C/C=C) 特征峰(图 8b)^[31]。N 1s 峰可拟合为 3 个特征峰, 分别为 401.2 eV (N⁺)、399.3 eV (—NH—) 和 398.2 eV (—N=) (图 8c)。O 1s 峰可拟合为 532.7 eV (O=C—OH/C—OH)、531.4 eV (C—O/C—O—C) 和 530.4 eV (C=O/O—C=O) 特征峰(图 8d)^[33]。XPS 分析结果与 FTIR 和 Raman 表征结果相符合, 证实了 PANI 包覆在 EG 的类石墨烯片层表面, 形成了 PANI/EG 复合材料。PANI/EG12 复合材料的含氮官能团和含氧官能团含有大量的孤对电子, 可以与 HMIs 的空轨道形成配位键, 从而有效提高材料对 HMIs 的吸附能力^[36]。

2.2 PANI/EG 复合材料的 Cd²⁺ 检测性能

PANI/EG 层间复合材料具有层状分级结构, 这有利于电解液的渗透和 HMIs 的吸附。EG 骨架提升了 PANI 的导电性能, 使 PANI/EG 层间复合材料具有优异的电化学活性。因此, PANI/EG 层间复合材料有望成为性能优异的 HMIs 电化学传感器敏感材料。本文采用 SWASV 法研究 PANI/EG 复合材料对痕量 Cd²⁺ 的电化学检测效果。

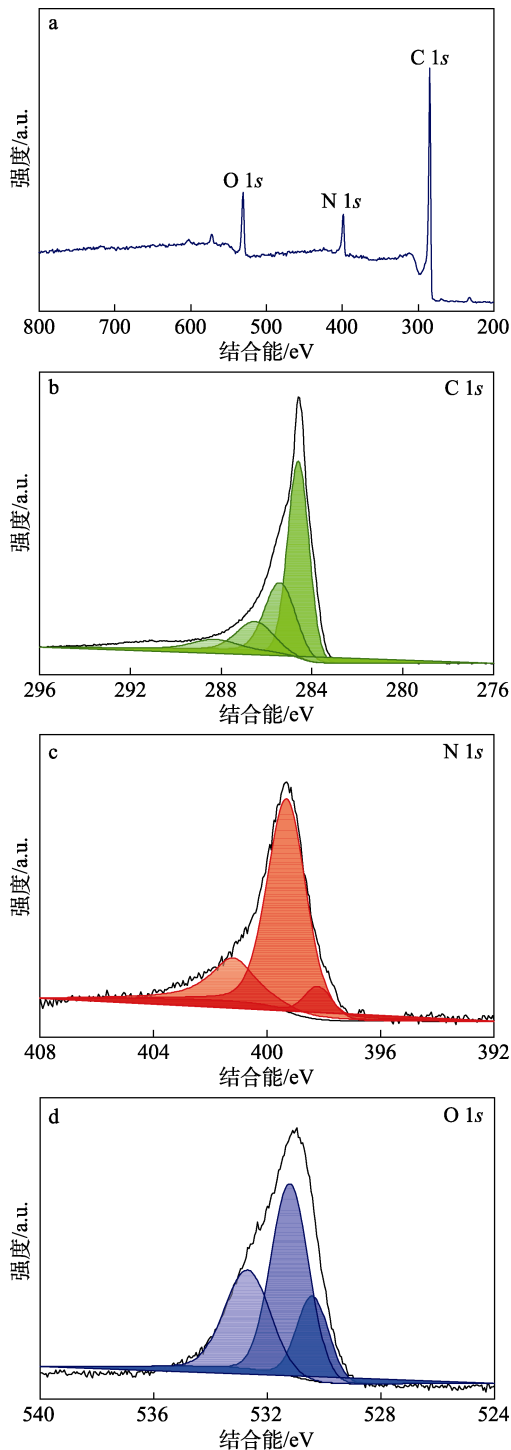


图 8 PANI/EG12 的 XPS 全谱谱图 (a)、C 1s (b)、N 1s (c) 和 O 1s (d) 的高分辨谱图
Fig. 8 XPS spectrum (a) as well as C 1s (b), N 1s (c) and O 1s (d) high resolution spectra of PANI/EG12

图 9a 为 PANI/EG12 修饰电极对不同浓度 Cd^{2+} 的 SWASV 溶出曲线, 浓度范围为 $0.25\sim 6.0\ \mu\text{mol/L}$ 。由图 9 可知, Cd^{2+} 的溶出电位在 $-0.76\sim -0.72\ \text{V}$ 之间, 溶出电位随着浓度的增加逐渐增大。在 Cd^{2+} 浓度为 $0.25\sim 6.0\ \mu\text{mol/L}$ 范围内, 响应电流与 Cd^{2+} 浓度呈现良好的线性关系。由拟合线性方程 $y=7.814x-1.416$ (y 为响应电流, x 为 Cd^{2+} 浓度) (图 9b) 可知,

PANI/EG12 修饰电极对 Cd^{2+} 检测的灵敏度为 $7.814\ \text{A}/(\text{mol/L})$, 相关系数 $R^2=0.9993$ 。根据 3σ 准则和 LOD 计算公式得出, PANI/EG12 修饰电极对 Cd^{2+} 的检测极限为 $3.24\ \text{nmol/L}$ ^[37]。市售电化学传感器〔上海般特镉离子浓度计 (Bante931-Cd)〕的检测极限为 $1\ \mu\text{mol/L}$ 。原子吸收分光光度计对 Cd^{2+} 的检测极限为 $5\ \mu\text{g/L}$ (浓度为 $44.48\ \text{nmol/L}$)。本文制备的 PANI/EG12 修饰电极具有较低检测极限。

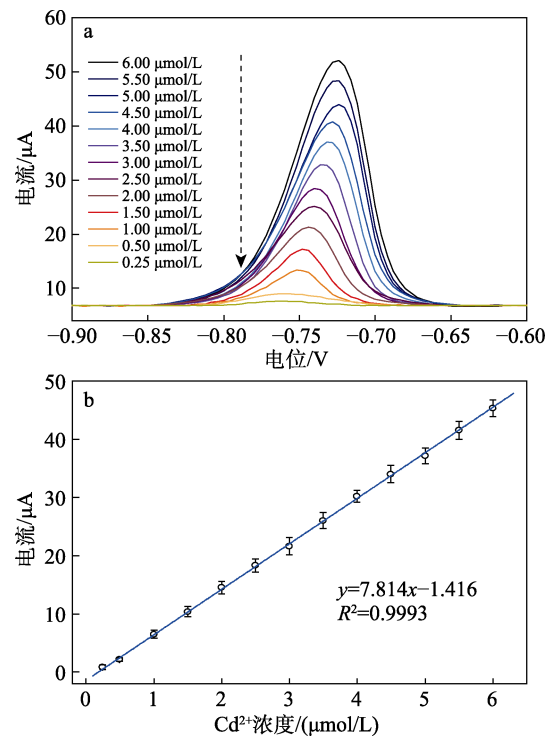


图 9 PANI/EG12 检测不同浓度 Cd^{2+} 的 SWASV 曲线 (a); 响应电流与 Cd^{2+} 浓度的线性关系 (b)
Fig. 9 SWASV curves of PANI/EG12 for detection of Cd^{2+} with different concentrations (a); Linear relationship of between response current and concentration of Cd^{2+} (b)

重复性是一个修饰电极能否作为电化学传感器电极实际应用的重要指标。如果修饰电极具有优异的重复性, 则可以避免储存、维护等问题, 并可重复使用。响应电流的相对标准偏差(RSD)可以反映修饰电极的重复性是否适用于定量检测。本文重复制备了 9 次 PANI/EG12 修饰电极, 并用于 $1\ \mu\text{mol/L}$ Cd^{2+} 溶液检测, 以评价修饰电极的重复性, 结果见图 10a。由图 10a 可知, PANI/EG12 修饰电极对 Cd^{2+} 的检测重复性良好, 响应电流的 RSD 为 2.14%。

抗干扰性是评价修饰电极能否用于定量检测的重要指标。如果共存离子严重影响目标离子的响应电流, 则会导致定量检测无效。本文以 $1\ \mu\text{mol/L}$ Cd^{2+} 溶液为目标待测液, 加入 $10\ \mu\text{mol/L}$ 的常见离子并观察 Cd^{2+} 检测响应电流的变化。 K^+ 、 Na^+ 等活泼金

属离子为检测体系内离子,不具有响应电流。Ag⁺、Sn²⁺等不适合 SWASV 检测体系(0.1 mol/L KCl, pH=5),在加入时会产生沉淀或水解,所以未纳入考察范围。因此,本文选择 Mg²⁺、Ca²⁺、Pb²⁺和 Hg²⁺等 14 种常见离子作为干扰离子,分别检测其对 Cd²⁺响应电流的干扰,结果见图 10b。从图 10b 可以看出,大多数金属离子对响应电流的影响都小于 5%。其中, Pb²⁺、Cu²⁺和 Hg²⁺的溶出电位与 Cd²⁺的溶出电位有明显不同,产生的干扰较小; Ca²⁺、Ba²⁺和 Mn²⁺等金属离子在该测试条件下未发生电化学氧化还原反应,对 Cd²⁺检测的干扰较小。研究表明,大部分金属离子对响应电流的干扰性较小,不会影响 PANI/EG12 修饰电极对 Cd²⁺的定量检测。由于修饰电极的重复实验也会产生响应电流的偏差,因此响应电流的波动不一定完全由共存离子所影响。

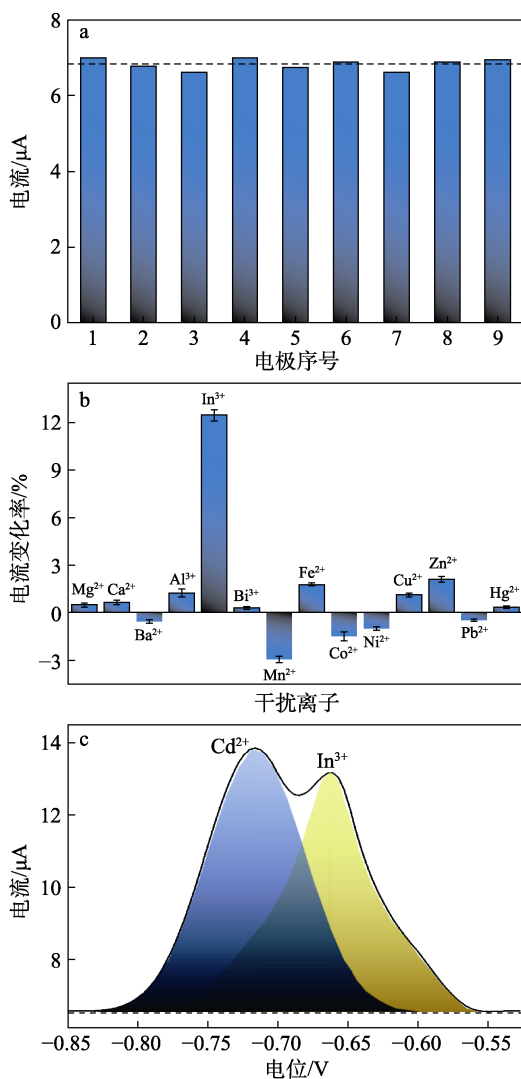


图 10 PANI/EG12 的重复性 (a) 和抗干扰性 (b、c) 测试
Fig. 10 Reproducibility (a) and anti-interference (b, c) tests of PANI/EG12

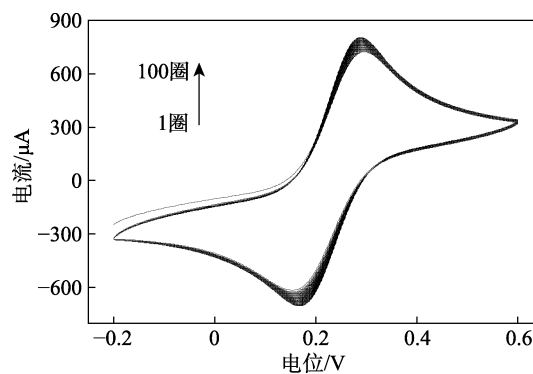
值得注意的是, In³⁺对 Cd²⁺检测电流有很大的影响。当 In³⁺浓度较低时,对 Cd²⁺响应电流的影响

不大。但是,当 In³⁺浓度是 Cd²⁺浓度的 10 倍时,在电位为-0.656 V 处出现了 In³⁺的溶出峰(图 10c)。它的响应电流略低于 Cd²⁺,说明 PANI/EG12 修饰电极对 In³⁺不敏感。但 In³⁺与 Cd²⁺的溶出峰相互重叠,导致 Cd²⁺的响应电流增大, Cd²⁺的响应电流增加了 12.478%。此外, Cd²⁺的溶出电位出现了严重的滞后,并从-0.752 V 转移至-0.712 V。这种电位变化是无法由浓度变化所引起的,是来自于 In³⁺的溶出电流延缓了 Cd²⁺溶出电流的衰减。这说明过多的 In³⁺会影响 Cd²⁺的定量检测。因此,当-0.656 V 附近出现溶出峰或 Cd²⁺的溶出电位发生异常变化时,应考虑 In³⁺对 Cd²⁺的定量检测可能造成了影响。应该加入 In³⁺掩蔽剂(如 F⁻、EDTA 等)消除 In³⁺对 Cd²⁺定量检测的影响。

2.3 PANI/EG 复合材料的电化学行为

PANI/EG 层间复合材料优异的 Cd²⁺检测性能来源于 PANI/EG 良好的电化学行为。为了研究 PANI、EG 和 PANI/EG 复合材料的电化学行为,本文在含 5 mmol/L [Fe(CN)₆]^{3-/4-}的 0.1 mol/L KCl 溶液中进行 CV 和 EIS 测试。

图 11 为 PANI/EG12 修饰电极的 CV 循环稳定性测试曲线。如图 11 所示,随着循环次数的增加, CV 的峰电流值 (I_p) 有所增加,材料存在活化现象。循环 100 次后,电流增量 ($\Delta I_p, \Delta I_p = I_{p+1} - I_p$) 为 103.78 μ A, 每次循环的 ΔI_p 约为 1.04 μ A, 说明平均 12 次循环测试,峰电位才会发生 0.001 V 的变化。因此,在循环稳定性测试过程中,电流和电位没有明显的激增或衰减,只是随着循环次数的增加使材料逐渐活化,加上溶液的浸润逐渐充分,电流逐渐增加。修饰电极在测试过程中是一种稳定的状态。



注:扫描速度 100 mV/s,循环次数 100

图 11 PANI/EG12 的循环稳定性 CV 测试曲线
Fig. 11 Cyclic stability CV diagrams of PANI/EG12

图 12 为 PANI、EG 和 PANI/EG 复合材料修饰电极在 100 mV/s 下的 CV 曲线图。图中的氧化还原峰来源于 [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 离子对的氧化还原反应。PANI/EG12 修饰电极具有最大的氧化还原反应峰电

流,这得益于 PANI 对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 离子对的吸附和 EG 优异导电性的协同作用。EG 的 ΔI_p 最小,说明 EG 主要起导电的作用,对金属离子的氧化还原反应的影响较小。PANI 的 N 原子和 $-\text{NH}_2$ 对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 离子对具有一定的吸附作用,所以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 离子对在 PANI 上的氧化还原反应有所增强。PANI/EG8 中 EG 含量较少, PANI 包覆层过厚,使得 EG 较难与玻碳电极直接接触。因此,对 PANI/EG 复合材料的电子传导能力提升有限, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 离子对的 ΔI_p 较低。而 PANI/EG16 样品中, PANI 含量较少,无法充分发挥 PANI 对 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 离子对的吸附作用,所以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 离子对的 ΔI_p 也较低。

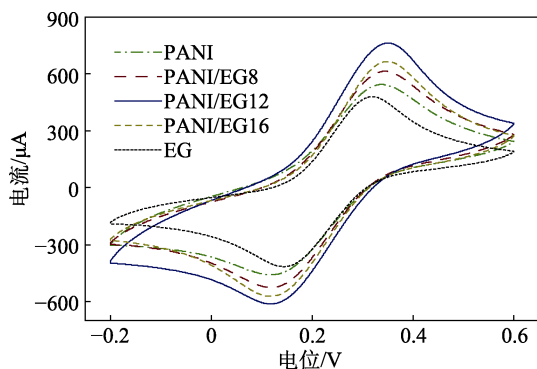


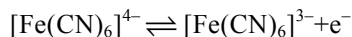
图 12 EG、PANI 和 PANI/EG 层间复合材料的 CV 曲线
Fig. 12 CV curves of EG, PANI and PANI/EG interlaminar composites

电化学活性表面积(ECSA)对于材料的电化学反应行为有巨大的影响^[10]。为了研究 PANI/EG12 修饰电极的传质过程并计算 ECSA,测试了不同扫描速度下的 CV 曲线,结果见图 13a。由图 13a 可知,随着扫描速度的增加, ΔI_p 逐渐增大。根据 Randle-Sevick 方程:

$$I = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1)$$

式中: I 表示氧化还原反应峰电流(A); n 表示转移电子数; A 表示电极表面积(cm^2),即为 ECSA; C 表示电活性物质的浓度(mol/cm^3); D 表示扩散系数(cm^2/s); ν 表示扫速(V/s)。

$\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 离子对发生的氧化还原反应为:



所以, n 为 1, C 为 $0.01 \text{ mol}/\text{L}$ 时, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 离子对的扩散系数为 $6.70 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

以 ΔI_{pa} 和 ΔI_{pc} 分别表示阳极的氧化峰电流和阴极的还原峰电流,峰电流与扫描速度的线性关系见图 13b。从图 13b 可以看出, ΔI_{pa} 、 ΔI_{pc} 与 $\nu^{1/2}$ 均呈现良好的线性关系,相关系数 R^2 分别为 0.9939 和 0.9942。这说明 PANI/EG12 修饰电极表面的传质过程为扩散控制。因此,不会由于吸附控制而导致 Cd^{2+} 难于从表面脱附。经计算, PANI/EG12 修饰电极的

ECSA 为 1.134 cm^2 。以相同的方法测试并计算得到 EG 与 PANI 的 ECSA 分别为 0.914 和 0.977 cm^2 。PANI/EG12 修饰电极具有最大的 ECSA,说明 PANI/EG12 有利于 Cd^{2+} 的吸附并且更容易发生电化学氧化还原反应^[38]。

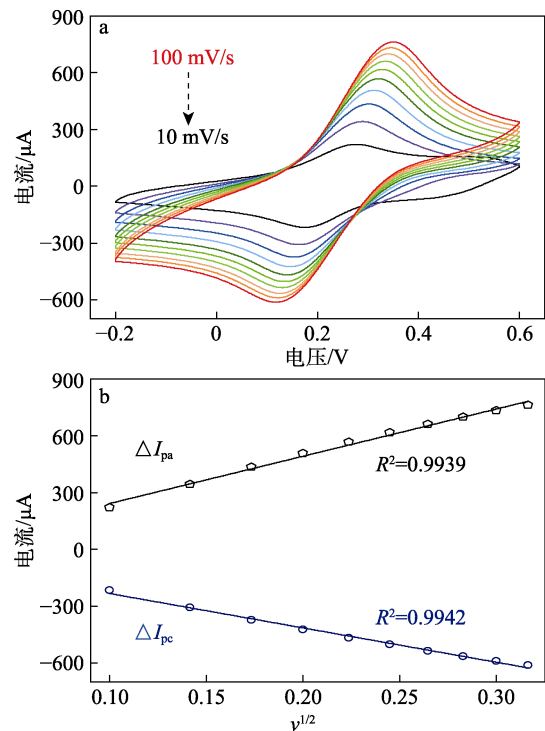


图 13 PANI/EG12 在不同扫速下的 CV 曲线 (a) (扫速增量为 $10 \text{ mV}/\text{s}$); 峰电流与扫描速度的线性关系 (b)
Fig. 13 CV curves of PANI/EG12 at different scanning rates (each curve increased by $10 \text{ mV}/\text{s}$); Linear relationship between redox peak current and scan rate (b)

为了研究电极的界面行为和阻抗变化,对 EG、PANI 和 PANI/EG 复合材料修饰电极进行了 EIS 测试,图 14 为 Nyquist 图。其中, R_s 为测试体系的溶液电阻, R_{ct} 表示活性物质与溶液界面的电荷转移电阻, C 为活性物质的电容, Z_w 为活性物质的 Warburg 阻抗^[27]。电化学阻抗计算拟合参数见表 1。从图 14 和表 1 可知,体系的溶液电阻 R_s 基本相同,说明测试溶液体系相对稳定。PANI 的 R_{ct} 最大,为 118.4Ω ; EG 的 R_{ct} 最小,为 49.54Ω 。说明 PANI 的导电性相较于 EG 较差。当 EG 与 PANI 复合时,随着 EG 含量的增加, R_{ct} 呈现明显降低趋势,这说明 EG 能够有效改善 PANI 的导电性能,加速电子在溶液界面和 PANI/EG 之间的转移。在 PANI/EG 复合材料与 Cd^{2+} 发生吸附作用后,较低的 R_{ct} 能够使 PANI/EG 与 Cd^{2+} 之间的电子转移更快,从而使 Cd^{2+} 快速沉积和溶出,提升电化学反应的灵敏性。 Z_w 主要与传质有关, PANI/EG12 修饰电极表面的传质过程为扩散控制,因此具有最小的 Z_w 。PANI/EG12 与 Cd^{2+} 反应

的传质阻力最小, 这有利于 Cd²⁺ 在 PANI/EG12 修饰电极表面的快速吸附与解吸附, 有利于电化学反应的进行。

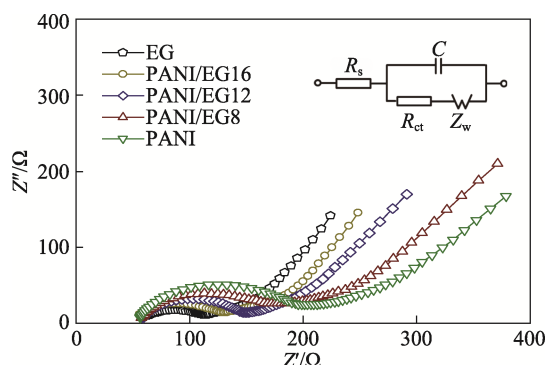


图 14 EG、PANI 和 PANI/EG 层间复合材料的电化学阻抗 Nyquist 图和等效电路图

Fig. 14 Nyquist plots and equivalent circuit of EG, PANI and PANI/EG interlaminar composites

表 1 EG、PANI 和 PANI/EG 层间复合材料电化学阻抗计算拟合参数

Table 1 Fitting parameters calculated by electrochemical impedance of EG, PANI and PANI/EG interlaminar composites

修饰电极	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	C/F	Z_w/Ω
PANI	54.01	118.4	0.843	1.722
PANI/EG8	54.87	94.06	0.792	1.475
PANI/EG12	56.56	74.82	0.841	0.751
PANI/EG16	55.46	67.27	0.791	2.057
EG	56.41	49.54	0.682	0.892

3 结论

(1) 采用电化学氧化法制备了 EG 碳骨架。然后采用真空插层辅助原位氧化聚合法, 设计构建了呈 3D 分级结构的 PANI 包覆 EG 层间复合材料。

(2) PANI/EG 层间复合材料中多孔塔尖状的 PANI 有序包覆生长在 EG 的石墨片层表面。PANI/EG12 修饰电极对 Cd²⁺ 检测的灵敏度为 7.814 A/(mol/L), 相关系数 $R^2=0.9993$; 检测极限为 3.24 nmol/L; 检测范围为 0.25~6.0 $\mu\text{mol/L}$; 重复性及抗干扰性良好。

(3) PANI/EG 修饰电极对痕量 Cd²⁺ 优异的检测效果主要归因于独特的 3D 分级结构, PANI 增加的电化学活性位点和 EG 良好的电化学性能三方面的协同作用。

本文制备的 PANI/EG 层间复合材料作为一类传感器电极修饰材料, 可以应用于高性能 Cd²⁺ 电化学传感器的研发。

参考文献:

[1] NIGAM A, SHARMA N, TRIPATHY S, *et al.* Development of semiconductor based heavy metal ion sensors for water analysis: A

review[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2021, 330: 112879.

[2] NUMAN A, GILL A A S, RAFIQUE S, *et al.* Rationally engineered nanosensors: A novel strategy for the detection of heavy metal ions in the environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124493.

[3] DESHMUKH M A, SHIRSAT M D, RAMANAVICIENE A, *et al.* Composites based on conducting polymers and carbon nanomaterials for heavy metal ion sensing (Review)[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2018, 48(4): 293-304.

[4] Standardization Administration of the People's Republic of China. Standards for drinking water quality: GB 5749—2006[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2006: 1-16.

[5] WU Q, BI H M, HAN X J. Research progress of electrochemical detection of heavy metal ions[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49(3): 330-340.

[6] DING Q, LI C, WANG H J, *et al.* Electrochemical detection of heavy metal ions in water[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(59): 7215-7231.

[7] LI Y P, XIA T F, ZHANG J, *et al.* A manganese-based metal-organic framework electrochemical sensor for highly sensitive cadmium ions detection[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 275: 38-42.

[8] HUANG W H, LIU Y M, WANG N W, *et al.* A sensitive electrochemical sensor based on ion imprinted polymers with gold nanoparticles for high selective detecting Cd (II) ions in real samples[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31: 2043-2053.

[9] LI Y P, CAI Y X, SHA K, *et al.* A free-standing poly-MOF film fabricated by post-modification and interfacial polymerization: A novel platform for Cd²⁺ electrochemical sensors[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 323: 111200.

[10] WANG Y, WANG L, HUANG W, *et al.* A metal-organic framework and conducting polymer based electrochemical sensor for high performance cadmium ion detection[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8385-8393.

[11] SAISREE S, ASWATHI R, NAIR J S A, *et al.* Radical sensitivity and selectivity in the electrochemical sensing of cadmium ions in water by polyaniline-derived nitrogen-doped graphene quantum dots[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(1): 110-122.

[12] WU W, ALI A, JAMAL R, *et al.* A bromine-catalysis-synthesized poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/graphitic carbon nitride electrochemical sensor for heavy metal ion determination[J]. *RSC Advances*, 2019, 9: 34691-34698.

[13] REHMAN A U, IKRAM M, KAN K, *et al.* 3D interlayer nanohybrids composed of reduced graphenescheme oxide/SnO₂/PPy grown from expanded graphite for the detection of ultra-trace Cd²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺ and Pb²⁺ ions[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 274: 285-295.

[14] NAROU EI F H, LIVERNOIS L, ANDREESCU D, *et al.* Highly sensitive mercury detection using electroactive gold-decorated polymer nanofibers[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 329: 129267.

[15] KONG Y, WU T T, WU D, *et al.* An electrochemical sensor based on Fe₃O₄@PANI nanocomposites for sensitive detection of Pb²⁺ and Cd²⁺[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(39): 4784-4792.

[16] SHOAI E N, DANESHPOUR M, AZIMZADEH M, *et al.* Electrochemical sensors and biosensors based on the use of polyaniline and its nanocomposites: A review on recent advances[J]. *Microchimica Acta*, 2019, 186: 465.

[17] LOCHAB A, SHARMA R, KUMAR S, *et al.* Recent advances in carbon based nanomaterials as electrochemical sensor for toxic metal ions in environmental applications[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45(3): 3741-3753.

[18] LU Z W, ZHAO W Y, WU L, *et al.* Tunable electrochemical of electrosynthesized layer-by-layer multilayer films based on multi-walled carbon nanotubes and metal-organic framework as high-performance electrochemical sensor for simultaneous determination cadmium and lead[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 326:

- 128957.
- [19] ZHANG C F, WANG C, HAO T T, *et al.* Electrochemical sensor for the detection of ppq-level Cd^{2+} based on a multifunctional composite material by fast scan voltammetry[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 341: 130037.
- [20] BHARDIYA S R, ASATI A, SHESHMA H, *et al.* A novel bioconjugated reduced graphene oxide-based nanocomposite for sensitive electrochemical detection of cadmium in water[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 328: 129019.
- [21] SILVA L A J, STEFANO J S, CARDOSO R M, *et al.* Evaluation of graphite sheets for production of high-quality disposable sensors[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 833: 560-567.
- [22] PROMPHET N, RATTANARAT P, RANGKUPAN R, *et al.* An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 207: 526-534.
- [23] ELTAYEB N E, KHAN A. Preparation and properties of newly synthesized polyaniline@graphene oxide/Ag nanocomposite for highly selective sensor application[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(5): 10459-10467.
- [24] ZHANG C, ZHOU Y Y, TANG L, *et al.* Determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} based on mesoporous carbon nitride/self-doped polyaniline-nanofibers and squarewave anodic stripping voltammetry[J]. *Nanomaterials*, 2016, 6(1): 7.
- [25] LIU R L, CAO H J, NIE Z B, *et al.* A disposable expanded graphite paper electrode with self-doped sulfonated polyaniline/antimony for stripping voltammetric determination of trace Cd and Pb[J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(7): 1618-1625.
- [26] MA L F, ZHANG X Y, IKRAM M, *et al.* Controllable synthesis of an intercalated ZIF-67/EG structure for the detection of ultratrace Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} and Pb^{2+} ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125216.
- [27] WANG J, YU P, KAN K, *et al.* Efficient ultra-trace electrochemical detection of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Hg^{2+} based on hierarchical porous S-doped C_3N_4 tube bundles graphene nanosheets composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 130317.
- [28] ZHANG W J (张伟君), ZHANG X C (张晓臣), ZHOU G J (周国江), *et al.* The invention relates to a preparation method of interlayer intercalated graphite: CN201510372162.2 [P]. 2017-05-03.
- [29] ZHANG W J (张伟君), ZHANG X C (张晓臣), LIU H C (刘洪成), *et al.* The invention relates to an interlayer intercalation graphite preparation equipment: CN201510372161.8 [P]. 2017-04-26.
- [30] WANG J, FU D, REN B Q, *et al.* Design and fabrication of polypyrrole/expanded graphite 3D interlayer nanohybrids towards high capacitive performance[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(40): 23109-23118.
- [31] KAN K, WANG L, YU P, *et al.* 2D quasi-ordered nitrogen-enriched porous carbon nanohybrids for high energy density supercapacitors [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(19): 10166-10176.
- [32] ZHAO Q (赵强), LYU M G (吕满庚). Synthesis of three-dimensional ordered polyaniline/graphene nanocomposite for supercapacitor electrode[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2016, 33(6): 635-642.
- [33] KAN K (阚侃), FU D (付东), WANG J (王珏), *et al.* Preparation and capacitive performance of interconnected composite nanowire based on polyaniline coated carbon nanofiber[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(10): 2060-2067.
- [34] YANG D, NI W, CHENG J L, *et al.* Omnidirectional porous fiber scrolls of polyaniline nanopillars array-N-doped carbon nanofibers for fiber-shaped supercapacitors[J]. *Materials Today Energy*, 2017, 5: 196-204.
- [35] ZOU Y D, WANG X X, AI Y J, *et al.* β -Cyclodextrin modified graphitic carbon nitride for the removal of pollutants from aqueous solution: Experimental and theoretical calculation study[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(37): 14170-14179.
- [36] SHIRAVAND G, BADIEI A, ZIARANI G M. Carboxyl-rich $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanoparticles: Synthesis, characterization and their application for selective fluorescence sensing of Hg^{2+} and Fe^{3+} in aqueous media[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 242: 244-252.
- [37] HASANJANI H R A, ZAREI K. An electrochemical sensor for atomolardetermination of mercury (II) using DNA/poly-L-methionine-gold nanoparticles/pencil graphite electrode[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2019, 128: 1-8.
- [38] QIN F, TIAN X, GUO Z, *et al.* Asphaltene-based porous carbon nanosheet aselectrode for supercapacitor[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(11): 15708-15719.

(上接第 881 页)

- [47] ZHOU D J, ZHANG Z P, TANG J L, *et al.* Applied properties of oil-based drilling fluids with montmorillonites modified by cationic and anionic surfactants [J]. *Applied Clay Science*, 2016, 121/122(3): 1-8.
- [48] WU S Q, ZHANG Z P, WANG Y H, *et al.* Influence of montmorillonites exchange capacity on the basal spacing of cation-anion organo-montmorillonites[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 59: 59-64.
- [49] FU M, ZHANG Z P, WU L M, *et al.* Investigation on the co-modification process of montmorillonite by anionic and cationic surfactants[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 132/133(11): 694-701.
- [50] ZHANG Z P, ZHANG J C, LIAO L B, *et al.* Synergistic effect of cationic and anionic surfactants for the modification of Ca-montmorillonite[J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48(5): 1811-1816.
- [51] CHEN D M, JIAN C, LUAN X L, *et al.* Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1150-1158.
- [52] RAHMANI S, ZEYNIZADEH B, KARAMI S. Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 184(1): 105391.
- [53] WANG W B, TIAN G Y, ZONG L, *et al.* Mesoporous hybrid Zn-silicate derived from red palygorskite clay as a high-efficient adsorbent for antibiotics[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 234: 317-325.
- [54] TIAN G Y, WANG W B, ZONG L, *et al.* A functionalized hybrid silicate adsorbent derived from naturally abundant low-grade palygorskite clay for highly efficient removal of hazardous antibiotics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 293: 376-385.
- [55] LI Y, WANG Z W, XIE X Y, *et al.* Removal of norfloxacin from aqueous solution by clay-biochar composite prepared from potato stem and natural attapulgite[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2017, 514: 126-136.
- [56] CHEN L, CHEN X L, ZHOU C H, *et al.* Environmental-friendly montmorillonite-biochar composites: Facile production and tunable adsorption-release of ammonium and phosphate[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 156(10): 648-659.
- [57] BEATA S. Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites: A review[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 141: 227-239.
- [58] DAO T, HA T, NGUYEN T D, *et al.* Effectiveness of photocatalysis of montmorillonite-supported TiO₂ and TiO₂ nanotubes for rhodamine B degradation[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130802.
- [59] XU T Y, ZHU R L, ZHU J X, *et al.* BiVO₄/Fe/Mt composite for visible-light-driven degradation of acid red 18[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 129(8): 27-34.
- [60] XU T Y, ZHU R L, ZHU J X, *et al.* Ag₃PO₄ immobilized on hydroxymetal pillared montmorillonite for the visible light driven degradation of acid red 18[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(12): 4116-4123.