

DOI: 10.11949/0438-1157.20251360

基于 ZnCr-LDH/VC 修饰电极的电化学传感器检测乙霉威

王晓云¹, 付爱民², 胡强红²(¹ 福建理工大学城市与环境学院, 福建 福州 350007; ² 福建宁德核电有限公司, 福建 宁德 355220)

摘要: 通过水热法结合超声处理成功构建了锌铬层状双氢氧化物/碳化钒(ZnCr-LDH/VC)复合材料, 并以此修饰玻碳电极(GCE), 研制了一种用于检测杀菌剂乙霉威(diethofencarb, DFC)的高性能电化学传感器。采用X射线衍射(XRD)、拉曼光谱(Raman)、X射线光电子能谱(XPS)和透射电子显微镜(TEM)等手段对材料结构及形貌进行表征, 证实ZnCr-LDH与VC形成了具有协同增强效应的复合结构。电化学测试结果表明, ZnCr-LDH/VC/GCE具有优异的导电性和催化活性, 显著提升了DFC的电化学响应。在优化条件下, 该传感器对DFC的氧化反应受吸附控制, 涉及单电子单质子过程, 其差分脉冲伏安(DPV)响应在0.01~232 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 内呈现良好线性关系, 检出限(LOD)低至1.3 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (S/N=3)。该传感器具有良好的抗干扰性、重现性和稳定性, 并成功应用于市售蔬菜水果中DFC残留的实际检测, 加标回收率为95.60%~110.00%, 相对标准偏差(RSD)小于5%($n=3$), 为农药残留的快速灵敏检测提供了可靠平台。

关键词: 锌铬层状双氢氧化物(ZnCr-LDH); 碳化钒; 复合材料; 吸附; 电化学; 检测; 乙霉威; 杀菌剂

中图分类号: TQ 13; TB 331; O 657.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 07-4241-12

Electrochemical sensor based on ZnCr-LDH/VC modified electrode for detection of diethofencarb

WANG Xiaoyun¹, FU Aimin², HU Qianghong²

(¹ School of Urban and Environmental Engineering, Fujian University of Technology, Fuzhou 350007, Fujian, China; ² Fujian Ningde Nuclear Power Company Limited, Ningde 355220, Fujian, China)

Abstract: A zinc-chromium layered double hydroxide/vanadium carbide (ZnCr-LDH/VC) composite material was constructed *via* a hydrothermal method combined with ultrasonic treatment. This composite was used to modify a glassy carbon electrode (GCE) to develop a high-performance electrochemical sensor for the detection of the fungicide diethofencarb (DFC). The structure and morphology of the material were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and transmission electron microscopy (TEM), confirming that ZnCr-LDH and VC form a composite structure with a synergistic enhancement effect. Electrochemical test results demonstrated that the ZnCr-LDH/VC/GCE exhibited excellent conductivity and catalytic activity, significantly enhancing the electrochemical response to DFC. Under optimized conditions, the oxidation reaction of DFC on the sensor was determined to be an adsorption-controlled process involving a one-electron, one-proton transfer. The differential pulse voltammetry (DPV) response showed a good linear relationship in the concentration range of 0.01—232 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, with a detection limit (LOD) as low as 1.3 $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (S/N=3). The sensor displayed excellent anti-interference ability, reproducibility,

收稿日期: 2025-12-03 修回日期: 2026-01-18

通信作者及第一作者: 王晓云(1978—), 女, 硕士, 副教授, 541981557@qq.com

引用本文: 王晓云, 付爱民, 胡强红. 基于 ZnCr-LDH/VC 修饰电极的电化学传感器检测乙霉威[J]. 化工学报, 2026, 77(7): 4241–4252

Citation: WANG Xiaoyun, FU Aimin, HU Qianghong. Electrochemical sensor based on ZnCr-LDH/VC modified electrode for detection of diethofencarb[J]. CIESC Journal, 2026, 77(7): 4241–4252

and stability. It was successfully applied to the practical detection of DFC residues in commercially available vegetables and fruits, with spiked recoveries ranging from 95.60% to 110.00% and relative standard deviations (RSD) below 5%. This work provides a reliable platform for the rapid and sensitive detection of pesticide residues.

Keywords: Zn–Cr layered double hydroxide(ZnCr–LDH); vanadium carbide; composites; adsorption; electrochemistry; detection; diethofencarb; fungicide

引 言

农药在现代农业中广泛使用,虽保障了作物产量,但也带来了残留问题,对生态系统安全和人类健康构成潜在威胁。乙霉威(diethofencarb,DFC)是一种内吸性氨基甲酸酯类杀菌剂,对于防治对苯并咪唑类杀菌剂产生抗性的灰霉病尤为有效^[1-2]。然而,研究表明,乙霉威作为乙酰胆碱酯酶抑制剂,可能对神经系统造成损害,且长期暴露可能具有内分泌干扰作用等潜在风险^[3-4]。我国《食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量》(GB 2763—2021)规定乙霉威在谷物、果蔬中的最大残留限量为 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,在仁果类水果中的最大残留限量仅为 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[5],凸显了对其进行日常监测的迫切性。目前DFC的常规检测方法,如高效液相色谱法和气相色谱–质谱联用法,通常受限于需要昂贵复杂的仪器、耗时的样品前处理以及专业操作人员,这限制了其在快速现场筛查中的应用^[5-6]。相比之下,电化学传感平台因其高灵敏度、快速响应、操作简单和便于携带等优势而受到广泛关注。

层状双氢氧化物(layered double hydroxides, LDH)是由带正电的主层和层间阴离子组成的化合物。主层由二价和三价金属阳离子组成,层间包含可交换的阴离子,如 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等。其结构通式为 $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^+[\text{A}^{n-}]_{x/n}\cdot z\text{H}_2\text{O}$,其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子, A^{n-} 为可交换层间阴离子, x 值范围在0.2~0.33。LDH的层状结构具有高孔隙率、大表面积、板层阳离子可调控和层间阴离子可迁移等特点^[7]。然而,LDHs也存在一些缺点,如易聚集、电活性位点少和本征导电性差等^[8-9],导电性差是其主要瓶颈。为克服这些缺点并增强LDHs层间表面的催化电化学性能,通常将其与高导电性材料复合以构筑高效电子传输网络。目前已有NiFe、ZnCo、NiAl、CoMn、NiMn和NiCo材料的不同LDHs结构,用于超级电容器^[10]、燃料电池^[11]、吸附^[12]、抗生素降解^[13]、水分解^[14]、阻燃剂^[15]以及

电化学传感器^[16]。本研究选用 Zn^{2+} 和 Cr^{3+} 构建锌铬层状双氢氧化物(ZnCr–LDH),但该材料同样面临导电性不足的挑战,这成为其应用于高灵敏度电化学传感器时需要解决的关键问题。

在众多导电增强材料中,过渡金属碳化物(如碳化钒VC)因其类金属导电性、优异化学稳定性及丰富表面化学特性而备受关注^[17-20]。与石墨烯、碳纳米管等常见碳材料相比,VC具有以下潜在优势:(1)其V–C键共价性强,在电化学窗口内稳定性更高,不易发生不可逆氧化;(2)费米能级附近的高电子态密度更有利于促进界面电荷转移;(3)理论计算与前期研究表明,V的d电子轨道可与Zn、Cr等元素的轨道发生杂化,从而调节复合材料整体的电子结构,优化对目标分子的吸附与催化活化过程^[21-22]。因此,将VC作为导电载体与ZnCr–LDH复合,有望通过两者之间的协同电子效应与结构耦合,在提升复合材料整体导电性的同时,有效抑制ZnCr–LDH纳米片的自身堆叠,为解决其导电性差的问题提供一种有效策略。此外,在众多过渡金属碳化物中,VC因其相对更小的密度和易于调控的大比表面积而备受关注,这有助于进一步增加复合材料的活性界面^[22]。

基于上述分析,本研究拟采用水热法结合超声处理,构建一种ZnCr–LDH/VC复合材料。该设计思路在于利用VC片材的高导电性来弥补ZnCr–LDH的导电缺陷,同时以其为骨架抑制LDH的重新堆叠,以期暴露出更多可利用的活性位点。通过多种光谱分析技术对ZnCr–LDH/VC纳米复合材料的结构与形貌进行系统表征。利用此复合材料修饰玻碳电极(GCE),构建一种用于DFC检测的电化学传感器,并进一步研究DFC在该修饰电极上的电化学行为,以评估其在实际样品检测中的应用潜力。本研究旨在为高性能电化学传感材料的开发提供一种新的设计思路,并拓展LDH复合材料在环境监测领域的应用潜力。

1 实验材料和方法

1.1 试剂

乙霉威(DFC, $C_{14}H_{21}NO_4$)、六水合硝酸锌 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 、九水合硝酸铬 $[Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 、碳化钒(VC, 约 80 nm)、尿素(CH_4N_2O)、氟化铵(NH_4F)、硝酸钠($NaNO_3$)、亚硝酸钠($NaNO_2$)、多菌灵(CBD, $C_9H_9N_3O_2$)、丁硫克百威(CRB, $C_{20}H_{32}N_2O_3S$)、葡萄糖(Glu, $C_6H_{12}O_6$)、盐酸莱克多巴胺(RAC, $C_{18}H_{23}NO_3 \cdot HCl$)、磺胺嘧啶(SDZ, $C_{10}H_{10}N_4O_2S$)、洛克沙肿(ROX, $C_6H_6AsNO_6$)、尿酸(UA, $C_5H_4N_4O_3$)、多巴胺(DA, $C_8H_{11}NO_2$), 上海阿拉丁生化科技有限公司。以上试剂均直接使用。实验用水由 Milli-Q 超纯水系统制备($\rho \geq 18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

1.2 材料合成

1.2.1 ZnCr-LDH 制备 将 3.094 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 4.160 g $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 在 100 ml 去离子水中溶解, 随后磁力搅拌 10 min 获得均匀溶液。随后向溶液中加入已溶于 50 ml 去离子水的 0.250 g CH_4N_2O 和 0.019 g NH_4F 混合溶液, 并持续搅拌 10 min。将混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中, 于 120°C 下水热反应 6 h。通过在 80°C 下真空干燥 3 h 去除副产物及吸附杂质, 得到 ZnCr-LDHs 样品。

1.2.2 VC 处理 首先将 1 g VC 溶于 150 ml 乙醇并搅拌 3 h。随后向溶液中加入 15 ml 氨水[25% (质量分数)], 在 85°C 条件下持续搅拌 5 h 后进行离心处理。在 N_2 气氛下, 以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 800°C , 保温 2 h 后随炉冷却, 所得混合物即为所需的蚀刻型 VC。退火处理旨在去除杂质、提升 VC 的结晶度与本征电导率, 使其表面更利于与 ZnCr-LDH 复合。

1.2.3 ZnCr-LDH/VC 制备 参考本课题组^[23]在 LDH-碳化物复合体系的研究, 预实验结果表明, ZnCr-LDH 与 VC 质量比为 8:2 时效果最优, 故以此作为本研究的优化比例。将 0.8 g ZnCr-LDHs 与 0.2 g VC 分散于 50 ml 去离子水中, 首先, 通过磁力搅拌 0.5 h 使其初步混合, 形成均匀的悬浮液。随后, 使用纳米粉碎机(THINKY NP-100), 在 300 W 功率及冰水浴冷却条件下, 对上述悬浮液进行超声处理 0.5 h, 以确保 VC 与 ZnCr-LDH 纳米片的充分复合与分散。反应结束后, 将产物以 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 10 min 进行收集, 并用去离子水 and 无水乙醇各洗涤 3 次以去除杂质。最终, 将所得固体在 60°C

的鼓风干燥箱中干燥 12 h, 即可得到 ZnCr-LDH/VC 复合材料。

1.3 电极制备

将 1 mg ZnCr-LDH/VC 超声分散于 1 ml 去离子水中, 制得 ZnCr-LDH/VC 悬浊液。GCE($\Phi=3 \text{ mm}$)修饰前, 依次用 0.30 和 0.05 μm 的 Al_2O_3 抛光粉打磨至表面光滑呈镜面, 水洗后用 N_2 吹干。取 6 μl ZnCr-LDH/VC 悬浊液滴涂于处理干净的 GCE 表面, 静置, 自然晾干, 即得到 ZnCr-LDH/VC 修饰 GCE (ZnCr-LDH/VC/GCE)。作为对比, 采用同样方法制备 $Zn(OH)_2$ /GCE、 $Cr(OH)_3$ /GCE、ZnCr-LDH/GCE 和 VC/GCE 修饰电极。

1.4 电化学实验

电化学测试在 CHI760E 工作站上进行。采用三电极体系: Ag/AgCl 为参比电极, 对电极为铂丝电极, 工作电极分别为 GCE、 $Zn(OH)_2$ /GCE、 $Cr(OH)_3$ /GCE、ZnCr-LDH/GCE、VC/GCE 和 ZnCr-LDH/VC/GCE。电化学表征的循环伏安(CV)和交流阻抗谱(EIS)测试均在含有 $5.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液中进行。采用 CV 法和差分脉冲伏安法(DPV)探究修饰电极对 DFC 的电催化性能: CV 法在含有 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DFC 的磷酸盐缓冲溶液(PBS, $\text{pH}=7.0$)中进行, 电位范围为 $-0.2 \sim 1.2 \text{ V}$, 扫速为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; DPV 法的电位范围为 $-0.2 \sim 1.2 \text{ V}$, 电位增量为 4 mV 。

通过预实验对 ZnCr-LDH/VC/GCE 的制备及 DFC 检测条件进行了系统优化, 包括: ZnCr-LDH/VC 的负载浓度($0.5 \sim 2.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, 最佳为 $1.0 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$); 滴涂体积($2 \sim 10 \mu\text{l}$, 最佳为 $6 \mu\text{l}$); 富集时间($30 \sim 300 \text{ s}$, 最佳为 120 s); 支持电解液类型(PBS、ABS、B-R, 最佳为 PBS)。

1.5 样品处理

以市售菜豆、黄瓜、葡萄及苹果为分析样品, 参照国家标准 GB 23200.121—2021^[24]进行试样制备。准确称取 10.0 g 试样置于 50 ml 离心管中, 加入 10 ml 乙腈-乙酸溶液(体积比 99:1), 超声提取 30 min。随后依次加入 4 g MgSO_4 、1 g NaCl 、1 g $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及 0.5 g $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, 剧烈振荡 1 min, 于 $4200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下离心 5 min, 完成提取与盐析分层。定量吸取上清液至内含除水剂和净化材料的塑料离心管中(每毫升提取液使用 150 mg Mg_2SO_4 、25 mg 乙二胺-N-丙基硅烷化硅胶); 对于葡萄, 离心管中另加入石墨化炭黑(每毫升提取液使用 2.5 mg), 以

有效去除色素干扰。将所有离心管涡旋混合 1 min, 随后以 $4200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min。最终取上清液经 $0.22 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后待用。

2 实验结果与讨论

2.1 材料物理表征

采用 XRD 对材料的晶体结构进行了分析, 结果如图 1(a) 所示。VC 的衍射谱图中出现了多组强度不同的衍射峰, 其衍射峰位于 37.71° (111)、 43.66° (200)、 63.27° (220)、 75.53° (311) 和 79.70° (222), 这些衍射峰的相变特征和晶面指数与 PDF#65-8818 相符, 表明所合成的 VC 属于正交晶系结构, 空间群为 $Pbcn$ (No. 60)。ZnCr-LDH 的 XRD 谱图显示出典型的菱方相结构特征, 主要衍射峰出现在 $2\theta=11.89^\circ$ (003)、 23.28° (006)、 33.44° (101)、 34.11° (012)、 38.53° (015)、 46.28° (018)、 59.21° (110)、 60.68° (113) 和 64.59° (016)。这表明成功合成了高纯度 ZnCr-LDH。在将 VC 与 ZnCr-LDH 复合后, 复合材料的 XRD 谱图中同时保留了 VC 和 ZnCr-LDH 的特征衍射峰, 未见明显位移或杂相生成, 说明两者在复合过程中未发生明显的结构变化。此外, 衍射谱图中未检测到其他氧化物残留, 表明 VC 与 ZnCr-LDH 之间形成了稳定的复合结构。值得注意的是, VC 表面负载的 ZnCr-LDH 显示出较强的衍射峰强度, 反映出 Zn、Cr、V、C 等元素共同构成的晶体结构特征, 进一步证实成功构建了结构理想的 ZnCr-LDH/VC 复合材料。

采用拉曼光谱对样品的分子振动模式和化学结构进行了表征, 结果如图 1(b) 所示。在 VC 的谱图

中, 位于约 174 cm^{-1} 处的特征峰可初步归属为 V—C 键的振动模式^[25]。ZnCr-LDH 拉曼光谱在 ν_1 (270 cm^{-1})、 ν_2 (459 cm^{-1}) 和 ν_3 (548 cm^{-1}) 处显示出 3 个主要特征峰。其中, ν_1 峰归属于 Zn—O 键的振动, ν_2 峰对应于 Zn—OH 的平移模式, ν_3 峰则源于晶格中 $[\text{ZnO}_6]$ 八面体的 E_g 对称性伸缩振动。此外, 在 692 cm^{-1} 附近出现的振动峰, 可归属于层板中 Zn—Cr—O 及 Zn—O—Cr 的耦合振动, 该峰也反映了层间 CO_3^{2-} 的存在。在 ZnCr-LDH/VC 复合材料的谱图中, 同时观察到了 VC 与 ZnCr-LDH 的特征拉曼信号, 这表明两者已成功复合, 且 VC 的基本骨架在复合后得以保留。

图 2(a) 展示了 ZnCr-LDH/VC 复合材料的 XPS 全谱, 确认材料中含有 Zn、Cr、O、V 和 C 五种元素, 且各元素的结合能位置与预期一致。图 2(b) 为 Zn 2p 的高分辨率谱图, 其在结合能为 1026.73 eV (Zn $2p_{3/2}$) 和 1049.90 eV (Zn $2p_{1/2}$) 处呈现一对特征双峰, 结合能差为 23.17 eV , 证实材料中 Zn 元素主要以 Zn^{2+} 价态存在^[26]。图 2(c) 为 Cr 2p 的高分辨率谱, 其在 581.48 eV (Cr $2p_{3/2}$) 和 591.73 eV (Cr $2p_{1/2}$) 处出现两个特征峰, 分别对应于 Cr^{3+} 与 Cr^{2+} 化学态, 自旋轨道裂距为 10.25 eV , 进一步表明 Cr 元素主要以 Cr^{3+} 形式存在^[27]。图 2(d) 为 O 1s 谱, 经分峰拟合后可解析为位于 536.34 eV 的 M—O 键以及 534.02 eV 处的一 OH 基团信号, 二者分别来源于插层碳酸根 (CO_3^{2-}) 和表面羟基 (OM—OH), 说明 Zn—Cr 层状氢氧化物相成功形成, 且未检测到明显杂质。在 VC 组分方面, V 2p 谱[图 2(e)]可分解为 514.19 eV (V $2p_{3/2}$) 和 521.49 eV (V $2p_{1/2}$) 两个特征峰, 表明钒主要以碳化钒形式存在。C 1s 谱[图 2(f)]则进一步解析出 3 个

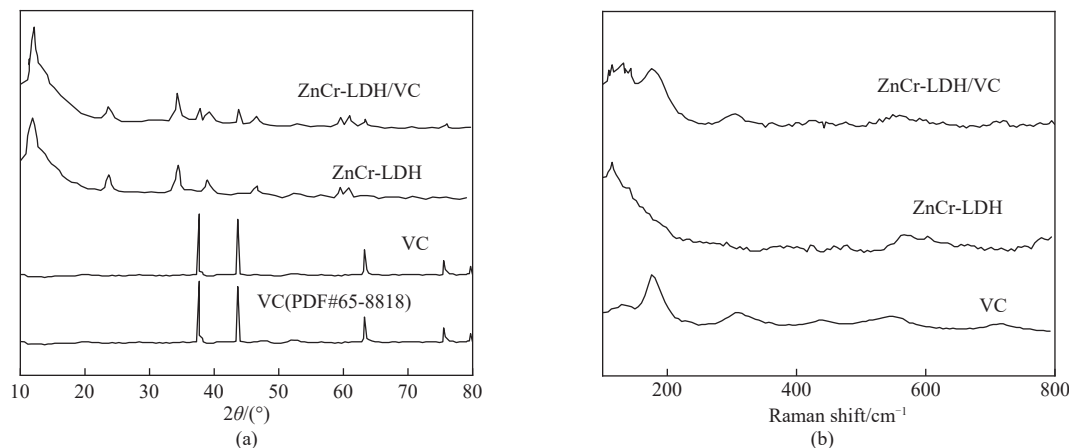


图1 VC、ZnCr-LDH 和 ZnCr-LDH/VC 的 XRD 谱图(a)与拉曼光谱图(b)

Fig.1 XRD patterns(a) and Raman spectra(b) of VC, ZnCr-LDH, and ZnCr-LDH/VC

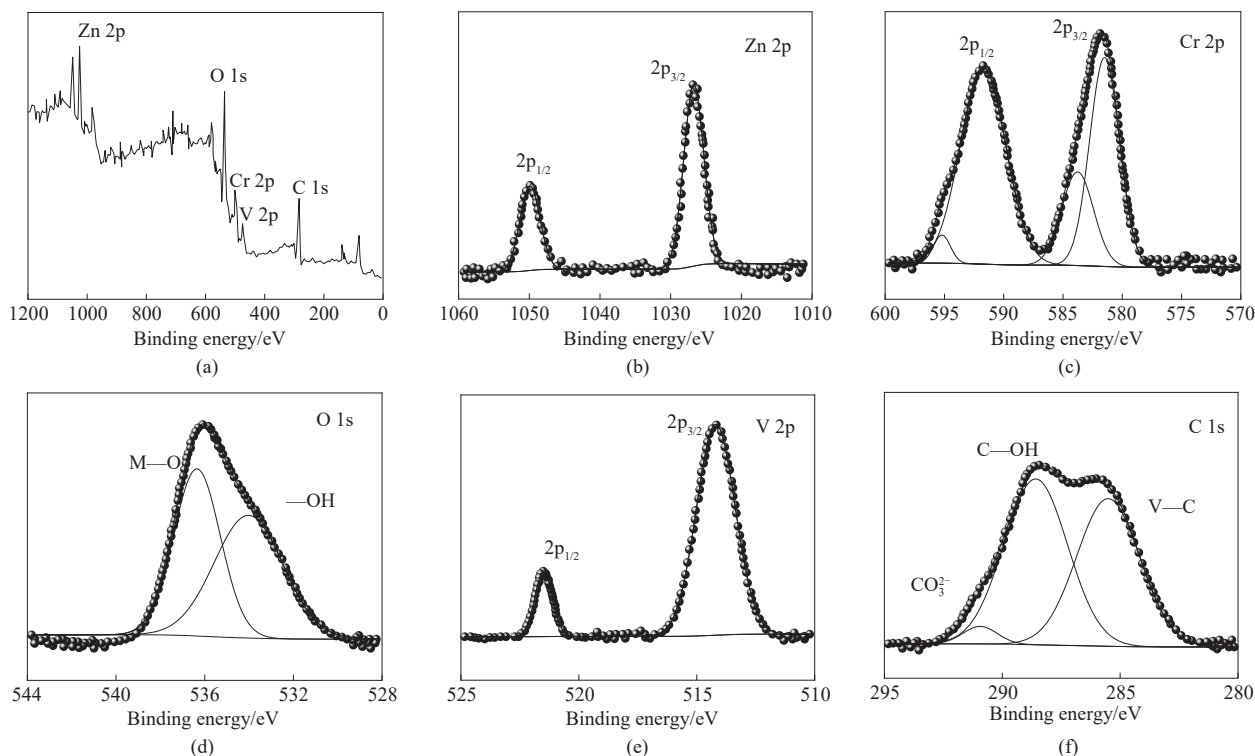


图2 ZnCr-LDH/VC的XPS谱图
Fig.2 XPS spectra of ZnCr-LDH/VC

峰: 285.50 eV处归属于V—C键, 288.58 eV处归属于C—OH, 290.94 eV处归属于 CO_3^{2-} , 反映了ZnCr-LDH与VC复合后碳的化学环境变化^[28]。综上所述, XPS分析结果表明, ZnCr-LDH已成功锚定于VC载体表面, 二者之间形成稳定的复合结构, 证实所制备的ZnCr-LDH/VC为一种结构明确的杂化复合材料。

为深入解析所制备材料的微观结构, 采用透射电子显微镜(TEM)与能量色散X射线光谱(EDX)对VC、ZnCr-LDH及ZnCr-LDH/VC复合材料进行了系统表征。图3(a)显示, VC载体是由微小晶粒构成的纳米级颗粒, 具有清晰的轮廓与较高的比表面积。图3(b)中, ZnCr-LDH呈现出由纳米片自组装形成的三维海胆状结构, 该独特形貌有利于暴露更多的活性位点。图3(c)的TEM图像直观证实了复合材料的结构特征, 可见ZnCr-LDH的片状结构紧密且均匀地附着在VC表面, 二者形成了良好的界面耦合, 这有助于增强界面电荷转移并防止ZnCr-LDH的堆叠与聚集。综上所述, 微观结构分析表明, 本文成功构建了一种ZnCr-LDH与VC紧密整合的杂化催化剂。

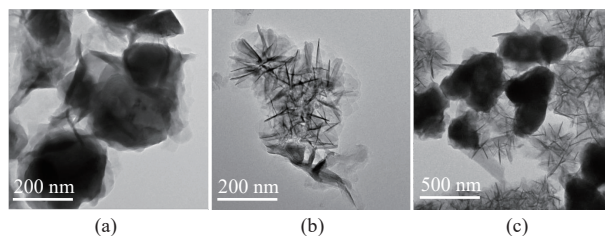


图3 VC(a)、ZnCr-LDH(b)和ZnCr-LDH/VC(c)的TEM图

Fig.3 TEM images of VC(a), ZnCr-LDH(b), and ZnCr-LDH/VC(c)

2.2 材料电化学表征

采用EIS评估了不同电极的电荷转移电阻(R_{ct})及电极-电解质界面特性。测试在含 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl溶液中进行, 以该氧化还原电对作为电子传递探针, 系统评估了裸GCE、 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{GCE}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{GCE}$ 、 VC/GCE 、 $\text{ZnCr-LDH}/\text{GCE}$ 及 $\text{ZnCr-LDH/VC}/\text{GCE}$ 的电化学动力学行为, 结果如图4(a)所示。采用Randles等效电路($R_s[C_{dl}-R_{ct}-W]$)对EIS数据进行拟合, 该电路模型包含串联的溶液电阻(R_s), 以及与双电层电容(C_{dl})并联的电荷转移电阻(R_{ct})和Warburg阻抗(W)。由于GCE本身导电性较差, 裸GCE表现出较高的 R_{ct} 值(803.7Ω), 说明其电子传递能力有限。相较于裸电极, 修饰电极

的 R_{ct} 值依次降低,分别为 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{GCE}$ ($560.49\ \Omega$)、 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{GCE}$ ($485.34\ \Omega$)、 VC/GCE ($366.18\ \Omega$) 和 $\text{ZnCr-LDH}/\text{GCE}$ ($214.51\ \Omega$),反映在其 Nyquist 图中半圆直径逐渐缩小。这一趋势表明,电极材料的导电性逐步提升,界面电子传输速率随之提高。在本研究的所有修饰电极中, $\text{ZnCr-LDH}/\text{VC}/\text{GCE}$ 的奈奎斯特半圆直径最小,其 R_{ct} 值仅为 $62.13\ \Omega$,说明该复合材料具有最低的电荷转移阻抗,有助于显著增强其电催化活性。

为了评估哪种材料最适合制造电化学传感器,对裸 GCE、 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{GCE}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{GCE}$ 、 VC/GCE 、 $\text{ZnCr-LDH}/\text{GCE}$ 和 $\text{ZnCr-LDH}/\text{VC}/\text{GCE}$ 等材料的离子电导率进行了评估。如图 4(b)所示,上述电极的氧化峰电流 (I_{pa}) 分别为 57.70 、 65.51 、 72.35 、 84.85 、 96.03 和 $110.87\ \mu\text{A}$, $\text{ZnCr-LDH}/\text{VC}/\text{GCE}$ 的 I_{pa} 最高。

与裸 GCE 和其他修饰的 GCE 相比, $\text{ZnCr-LDH}/\text{VC}/\text{GCE}$ 的电流传导能力显著增加。在 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KCl}$ 溶液 (含 $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\ [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) 中,以 $20\sim 200\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行循环伏安测试,所得 CV 曲线如图 4(c)所示。绘制扫描速率平方根与氧化峰、还原峰电流的线性关系图,如图 4(d)所示。通过 Randles-Sevcik 公式[式(1)]^[29]计算得到不同电极的电化学活性表面积 (ECSA)。

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A c D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中, I_p 为氧化还原峰电流强度, A; n 为转移电子数, 1; A 为 ECSA, cm^2 ; c 为 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液浓度, $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; D 为扩散系数, $7.6 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; v 为 CV 曲线的扫描速率, $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。可计算出上述 6 种电极的 ECSA 分别为 0.0696 、 0.0790 、 0.0873 、 0.1024 、 0.1159 、 $0.1340\ \text{cm}^2$ 。 ZnCr-LDH 和 VC 的共存改善了传感器

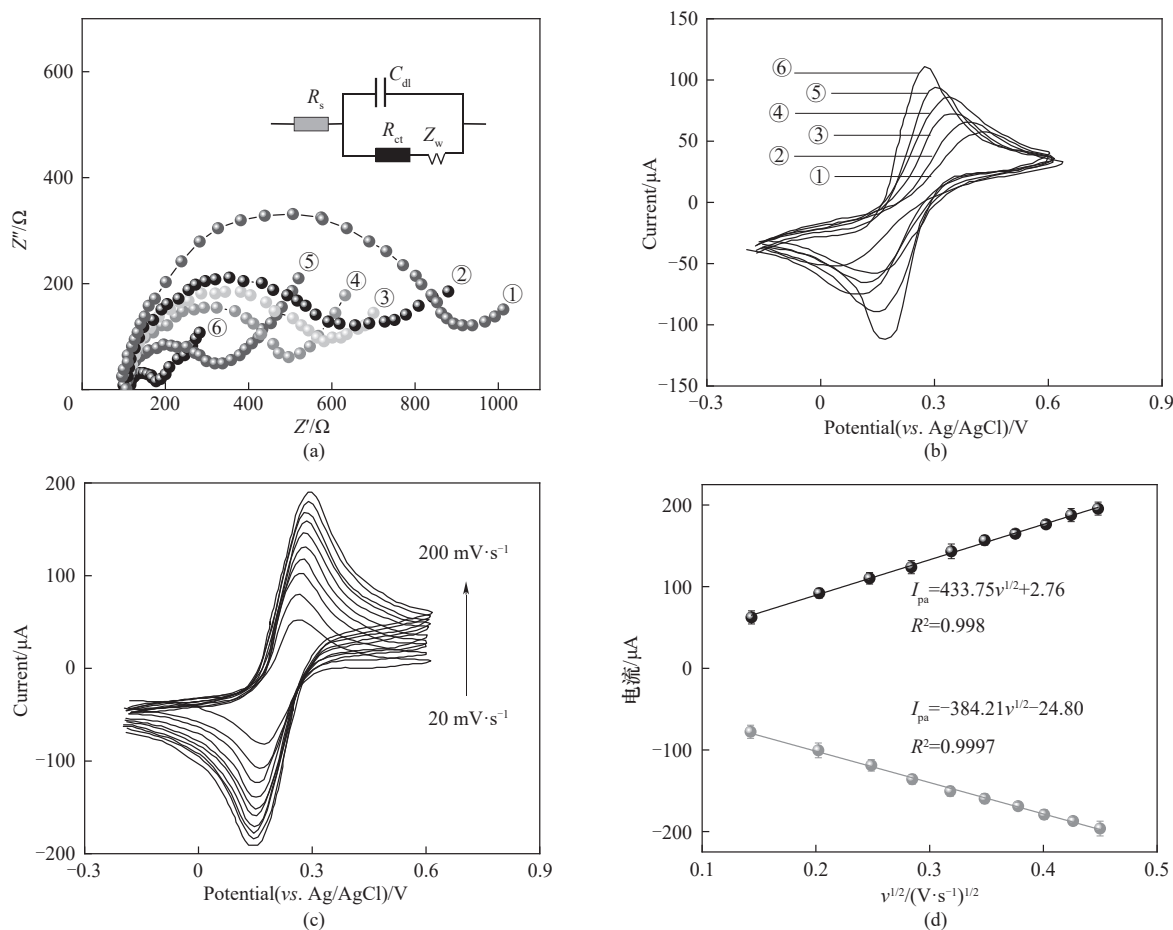


图4 不同修饰电极的 Nyquist 曲线(a)和 CV 曲线(b)($0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KCl}$, $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\ [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $v=50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$); $\text{ZnCr-LDH}/\text{VC}/\text{GCE}$ 在 $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\ [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液中不同扫描速率 ($20\sim 200\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 下的 CV 曲线(c)及扫描速率平方根与峰电流的线性关系(d)

① GCE; ② $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{GCE}$; ③ $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{GCE}$; ④ VC/GCE ; ⑤ $\text{ZnCr-LDH}/\text{GCE}$; ⑥ $\text{ZnCr-LDH}/\text{VC}/\text{GCE}$

Fig.4 Nyquist plots (a) and CV curves (b) of different electrodes ($0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KCl}$, $5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\ [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, $v=50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$); CV curves of $\text{ZnCr-LDH}/\text{VC}/\text{GCE}$ in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ solution at different scan rates ($20\sim 200\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) (c); Linear relationship of square root of scan rate and current (d)

在DFC氧化中的电化学性能。

ZnCr-LDH/VC/GCE表现出最小的 R_{ct} 和最高的ECSA,这主要归因于VC的高导电网络有效加速了界面电子传输。同时,其对DFC的氧化峰电流显著高于各单一组分,这可能源于复合后界面电子结构的优化,增强了电极对DFC分子的亲和性与催化活性。

2.3 修饰电极对DFC的电化学响应

在含 $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DFC的 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS($\text{pH}=7$)中,于 $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫描速率下测试CV曲线,从而对比分析不同修饰电极的电化学性能。裸GCE在 $0.82\ \text{V}$ 处氧化峰电流仅为 $3.05\ \mu\text{A}$ 。修饰电极 $\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{GCE}$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{GCE}$ 、 VC/GCE 、 $\text{ZnCr-LDH}/\text{GCE}$ 和 $\text{ZnCr-LDH}/\text{VC}/\text{GCE}$ 则分别在 0.68 、 0.71 、 0.75 、 0.81 和 $0.72\ \text{V}$ 表现出氧化峰电流分别为 5.11 、 5.36 、 6.12 、 6.35 和 $9.12\ \mu\text{A}$,表明VC与ZnCr-LDH复合显著提升了导电性。6种电极的氧化峰电流对比如图5(a)所示。

在 $0.1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS($\text{pH}=7$)中,以 $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率测试了DFC浓度 $25\sim 150\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的CV曲线[图5(b)]。结果显示,随着DFC浓度升高,在 $0.72\ \text{V}$ 处的氧化峰电流线性增强,表明电极的电催化活性随之提高。VC凭借其卓越的导电性与高化学稳定性,有效提升了ZnCr-LDH的性能。电流与DFC浓度之间呈现良好的线性关系,拟合方程为 $I_{pa}=0.0577C_{\text{DFC}}+2.3926$, $R^2=0.9924$ [图5(c)]。这表明ZnCr-LDH/VC/GCE在检测DFC时具有优异的电催化活性和显著的电子传递能力。

本研究通过CV分析了DFC在不同电解质介质中的电化学行为。研究发现,ZnCr-LDH/VC/GCE在含 $100\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DFC、扫描速率为 $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,在不同pH下,CV曲线均呈现单一、明显的不可逆氧化峰,且峰形保持良好[图6(a)],说明DFC在电极上的氧化反应路径在整个研究pH范围内保持一致。氧化峰电流随pH的增加而呈现出先增大后减小的趋势,在 $\text{pH}=7$ 时最高[图6(b)]。因此,选择 $\text{pH}=7$ 的PBS溶液进行后续实验。同时,DFC的氧化峰电位随pH增大而负向偏移,DFC的氧化峰电位与pH之间存在较好的线性关系[图6(b)],回归方程为 $E_{pc}=-0.0634\text{pH}+1.268$, $R^2=0.9987$ 。斜率为 $-0.063\ \text{V}\cdot\text{pH}^{-1}$,与Nernst理论值($-0.0592\ \text{V}\cdot\text{pH}^{-1}$)相近,初步表明此电极反应是等电子等质子反应。为探究DFC在ZnCr-LDH/VC/GCE上的电化学动力学过程,在 $0.02\sim 0.2\ \text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ 考察了扫描速率的影响[图6(c)]。随着扫描速率提高,氧化峰电流呈线性增长。图6(d)为氧化峰电流与扫描速率的校准图,拟合得线性方程 $I_{pa}=22.978v+7.379$ ($R^2=0.9978$),表明氧化峰电流与扫描速率之间具有良好的线性关系,且未观察到向扩散控制转变的拐点,这表明DFC在ZnCr-LDH/VC表面的氧化是一个强吸附控制过程,且吸附物种可能形成了近似单层覆盖^[23]。如图6(e)所示,氧化峰电位与扫描速率的对数呈良好的线性关系,线性方程为 $E_{pa}=0.0878\lg v+0.7388$, $R^2=0.9989$ 。根据Laviron的理论,对于一个不可逆的阳极反应, E_{pa} 与 $\lg v$ 的关系符合式(2):

$$E_{pa}=E^0+\frac{2.303RT}{\alpha nF}\lg\frac{RTk^0}{\alpha nF}+\frac{2.303RT}{\alpha nF}\lg v \quad (2)$$

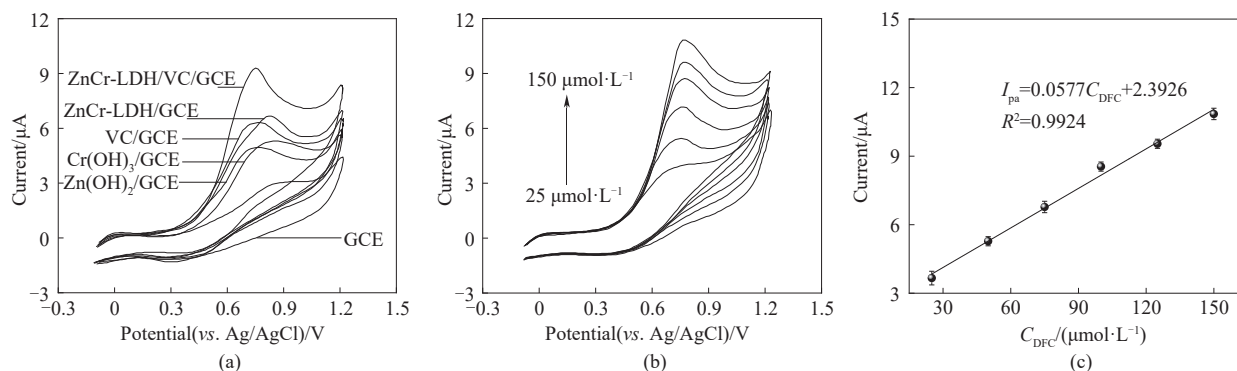


图5 不同电极的CV曲线(a);ZnCr-LDH/VC/GCE的DFC浓度CV曲线(b)及DFC浓度与氧化峰电流之间的线性关系(c)
[$v=50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,PBS($\text{pH}=7$)]

Fig.5 Comparison of peak currents for different electrodes(a); CV response curves of ZnCr-LDH/VC/GCE at different DFC concentrations(b); The linear relationship between DFC concentration and oxidation peak current(c)[$v=50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, PBS($\text{pH}=7$)]

式中, E_{pa} 为阳极峰电位, V; E^0 为形式电位, V; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, 298 K; α 为电子转移系数; F 为法拉第常数, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; k^0 为标准异相电子传递速率常数, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。计算得到 $\alpha n = 0.673$ 。 α 取值范围为 0.3~0.7, 对于不可逆的电极过程取 $\alpha = 0.5^{[30]}$, 则 $n \approx 1$ 。DFC 在 ZnCr-LDH/VC 表面的氧化反应机制如图 6(f) 所示, 该过程涉及单电子与单质子的共同参与。峰电流与电极表面活性物质浓度的关系符合式(3):

$$I_{pa} = \frac{n^2 F^2 A \Gamma v}{4RT} \quad (3)$$

式中, I_{pa} 为峰电流, $9.12 \times 10^{-6} \text{ A}$; n 为参与反应的电子数, 1; A 为电极的表面积, 0.1340 cm^2 ; Γ 为表面活性物质的浓度, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$; v 为扫描速率, $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; T 为温度, 298 K。计算得到 DFC 在 ZnCr-

LDH/VC/GCE 表面的浓度为 $1.45 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。该 Γ 值的成功计算, 从定量角度验证了 DFC 在电极表面的氧化符合吸附控制模型, 支撑了前述 n 值及反应机理分析的可靠性。同时, Γ 值本身可作为衡量不同电极材料对 DFC 吸附容量和界面反应效率的关键比较参数。

综合以上分析, DFC 在 ZnCr-LDH/VC/GCE 上的电化学氧化行为可概括为: 一个受强吸附控制的、不可逆的、涉及单电子单质子协同转移的过程。VC 的引入不仅提供了导电网络, 其与 ZnCr-LDH 界面可能的电子相互作用(如 XPS 结合能位移所示)优化了 DFC 分子中反应基团(如氨基或苯环)在 ZnCr-LDH 活性位点(如不饱和配位的 Cr^{3+} 或 Zn^{2+})上的化学吸附, 从而降低了氧化能垒, 提高了反应电流。

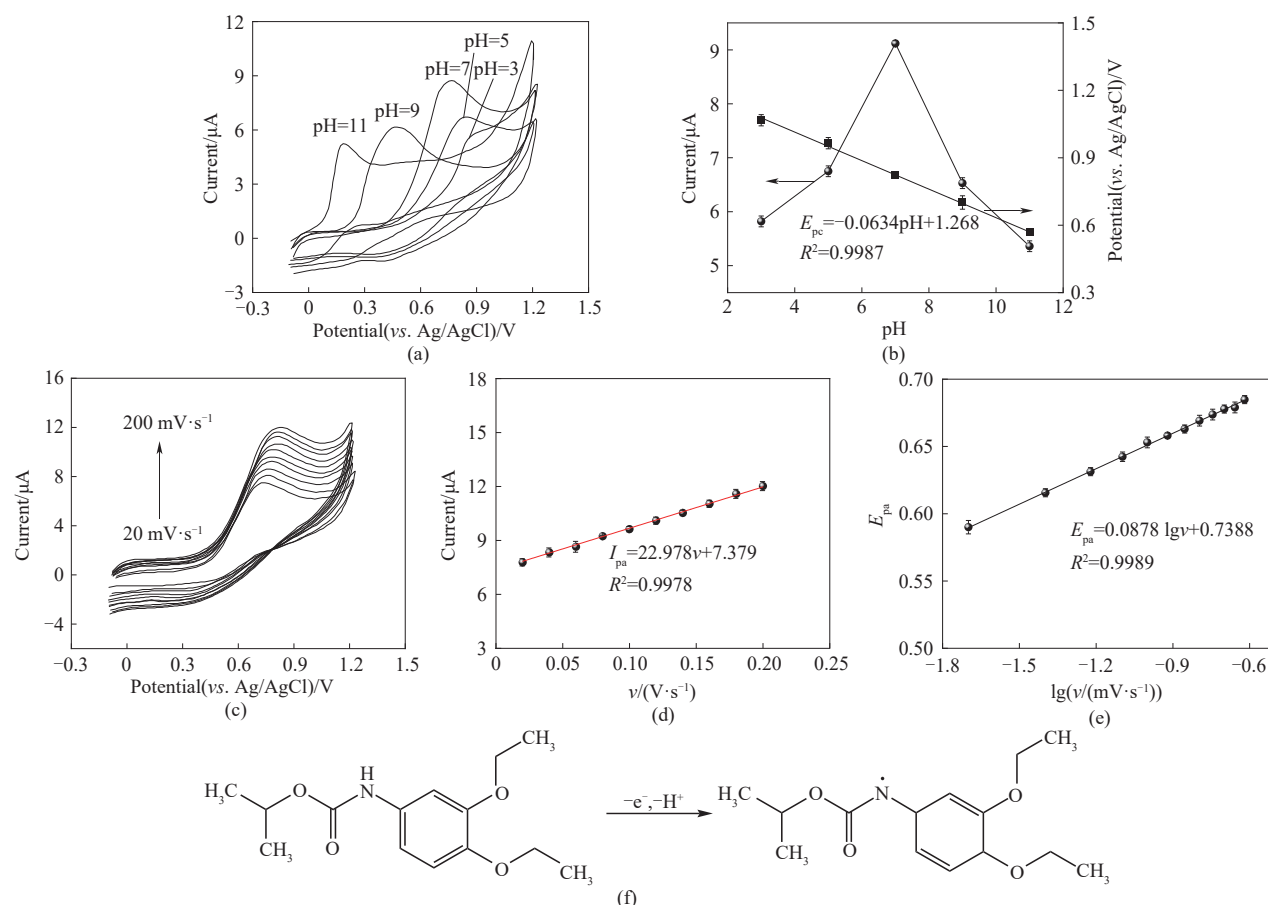


图6 ZnCr-LDH/VC/GCE在不同pH的CV曲线(a)、峰电流和峰电位与pH的关系(b);在含有 $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DFC的PBS(pH=7)缓冲溶液中不同扫描速率下的CV图(c);扫描速率与氧化峰电流的校正曲线(d);扫描速率的对数与氧化电位的校正曲线(e);DFC在ZnCr-LDH/VC/GCE上的氧化机理(f)

Fig.6 CV curves at different pH (a), plots of pH vs. I_{pa} and pH vs. E_{pc} (b); CV curves in PBS (pH 7) buffer solution containing $100 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DFC at different scan rates (c); Calibration curve of scan rate vs. oxidation peak current (d); Calibration curve of logarithm of scan rate vs. oxidation potential (e); Oxidation mechanism of DFC on ZnCr-LDH/VC/GCE (f)

2.4 DFC的电化学检测

采用DPV研究DFC在ZnCr-LDH/VC/GCE上的氧化响应。如图7(a)所示,当DFC浓度在此范围内逐步增加时,氧化峰电流持续增强。浓度与响应电流呈良好的线性关系[图7(b)],线性方程为 $I_{pa}=0.0681C_{DFC}+1.8118$ ($R^2=0.9989$),检出限(LOD, 3σ)为 $1.3\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$,灵敏度为 $0.0681\text{ }\mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。与文献报道(表1)相比,本研究开发的传感器具有更低的检测限与较宽的线性范围。

2.5 抗干扰性、重现性与稳定性

电化学传感器的抗干扰能力极为关键。在 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DFC中分别加入20倍浓度的多种干扰物质进行测试,包括CBD、CRB、Glu、RAC、SDZ、 NO_3^- 、 NO_2^- 、ROX、UA、DA。图8(a)表明,干扰物引起的电流变化均小于 $\pm 5\%$,表明抗干扰能力强。平行制备7根ZnCr-LDH/VC/GCE,对 $100\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ DFC进行检测,结果如图8(b)所示,相对标准偏差(RSD)

为1.6%,表明此修饰电极具有良好的制备重现性。采用同一根电极在相同的实验条件下连续测定相同浓度的DFC 20次,如图8(c)所示,响应电流仅降低为初始信号的96.1%。将ZnCr-LDH/VC/GCE在室温($13\sim 26^\circ\text{C}$)下储存60 d后,响应电流仅降低为初始信号的94.3%[图8(d)]。综上所述,本研究开发的ZnCr-LDH/VC/GCE修饰传感器在DFC的电化学检测中表现出高抗干扰性、优异的重现性与稳定性,具备良好的实际应用潜力。

2.6 实际样品检测

为考察ZnCr-LDH/VC/GCE在实际样品中的检测能力,采用此传感器检测了市售菜豆、黄瓜、葡萄和苹果样品中的DFC,结果如表2所示,加标回收率为95.60%~110.00%,相对标准偏差(RSD)为1.52%~4.32%,表明此电化学传感器对实际样品中DFC的测定具有良好的准确性和实用性。

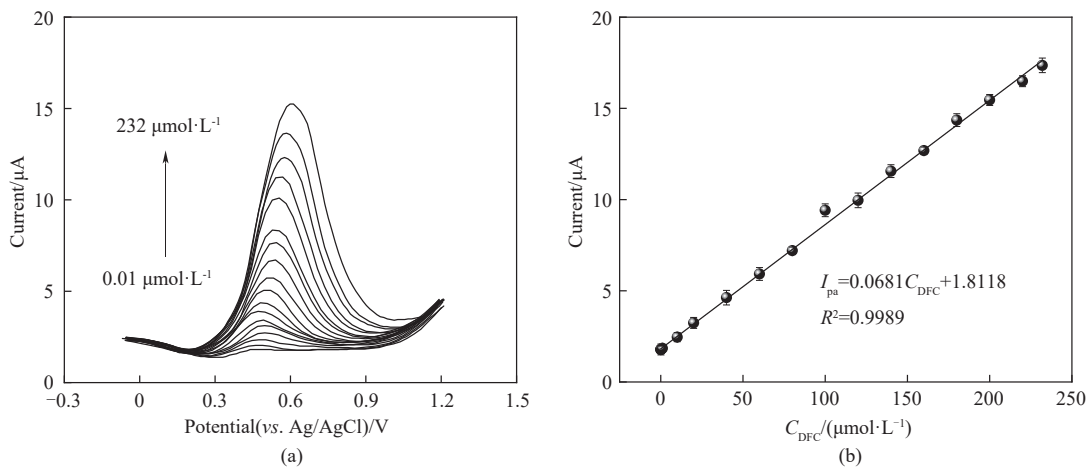


图7 在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH 7)下不同浓度DFC($0.01\sim 232\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)在ZnCr-LDH/VC/GCE上的DPV曲线(a);峰电流与DFC浓度的校正曲线(b)

Fig.7 DPV curves of ZnCr-LDH/VC/GCE in the presence of different concentrations of DFC ($0.01\sim 232\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) in $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ PBS (pH 7) (a); Calibration plot of peak current vs. DFC concentration(b)

表1 不同方法检测DFC的性能比较

Table 1 Comparison of different methods for detecting DFC

检测方法	线性范围	检出限	灵敏度/ $(\mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$	文献
LC-MS	—	果蔬 $0.05\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,干货 $0.01\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	—	[24]
MWCNTPE,SWV	$2.5\sim 30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.77\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	[31]
3D $\text{MoS}_2\text{NTs/GCE}$,SWV	$1\sim 55\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.32\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	[2]
3D $\text{MoS}_2\text{NTs/GCE}$,DPV	$1\sim 35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.63\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	[2]
$\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{GCE}$,DPV	$3\sim 60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.19\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	—	[6]
ZnCr-LDH/VC/GCE,DPV	$0.01\sim 232\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$1.3\text{ nmol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.0681	本文

注:SWV指方波伏安法,DPV指差分脉冲伏安法。

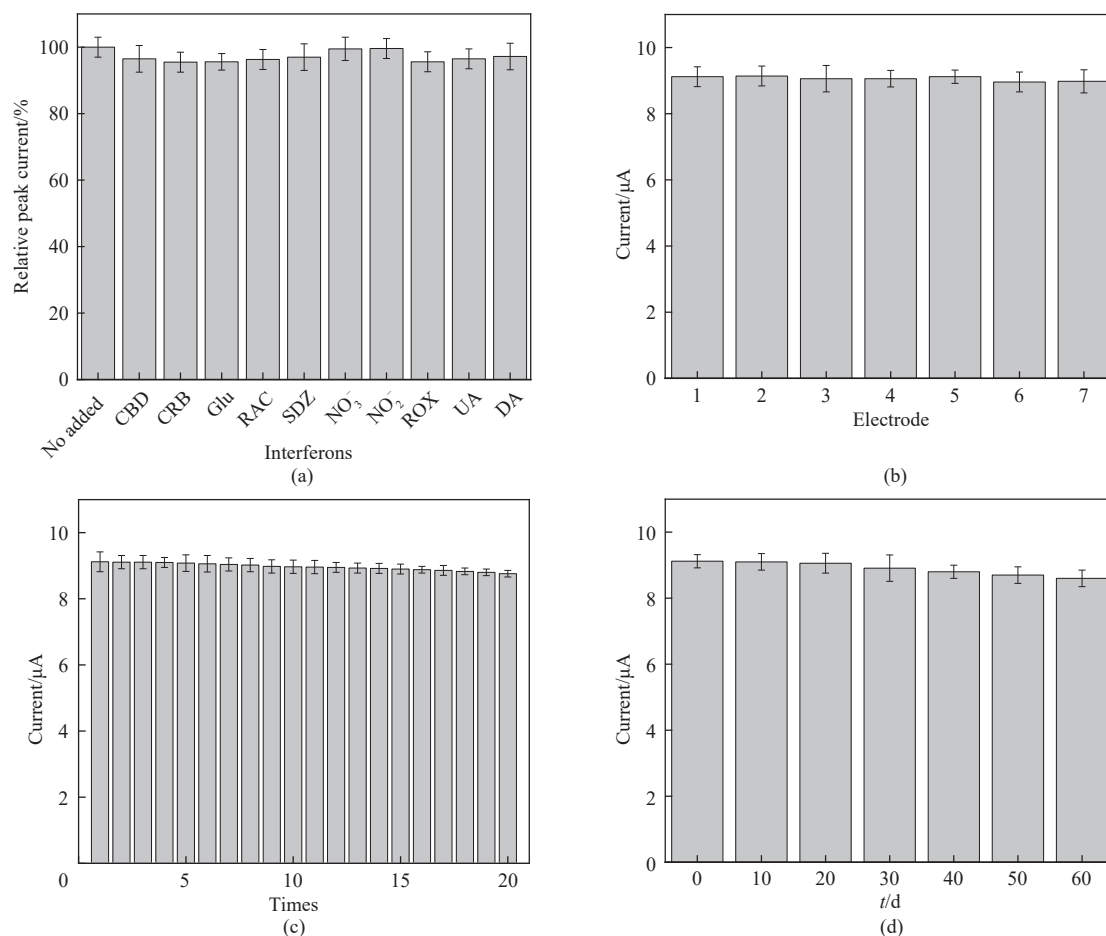


图8 ZnCr-LDH/VC/GCE电极的选择性(a)、重现性(b)、短期稳定性(c)和长期稳定性(d)

Fig.8 Selectivity (a), preparation reproducibility (b), short-term stability (c) and long-term stability (d) of ZnCr-LDH/VC/GCE

表2 本方法测定实际样品中DFC的加标回收率和相对标准偏差($n=3$)Table 2 Spiked recovery and relative standard deviation (RSD) of this method for detection of DFC real samples ($n=3$)

样品	测得值/(mg·kg ⁻¹)	加标值/(mg·kg ⁻¹)	总测得值/(mg·kg ⁻¹)	加标回收率/%	RSD/%
菜豆	0	0.1	0.102	102.00	2.32
		0.5	0.503	100.60	4.32
		1.0	1.003	100.30	2.69
黄瓜	0.025	0.1	0.135	110.00	1.69
		0.5	0.545	104.00	3.48
		1.0	1.036	101.10	2.87
葡萄	0.033	0.1	0.139	106.00	3.61
		0.5	0.511	95.60	2.63
		1.0	1.045	101.20	1.52
苹果	0	0.1	0.098	98.00	2.59
		0.5	0.511	102.20	1.67
		1.0	1.012	101.20	1.96

3 结 论

本研究通过水热法将ZnCr-LDH与VC复合,通过对理化参数与结构参数的系统分析,揭示了

ZnCr-LDH/VC复合材料的独特性质,包括活性表面位点、物相演变、电荷转移效率和导电性,阐明了ZnCr-LDH/VC对DFC电化学检测的增强机制。基于ZnCr-LDH/VC复合材料修饰GCE电极(ZnCr-

LDH/VC/GCE)构建了一种新型电化学传感器,用于检测菜豆、黄瓜、葡萄和苹果样品中DFC的残留。ZnCr-LDH/VC对DFC氧化表现出良好的电催化活性。ZnCr-LDH/VC/GCE在DFC检测中表现出良好的分析性能,其对其他杀菌剂的抗干扰能力使其具有显著优势,兼具宽线性范围($0.01\sim 232\ \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、低检测限($1.3\ \text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $S/N=3$)、化学稳定性、良好重现性和抗干扰性等优异特性。因此,ZnCr-LDH/VC可作为监测农化产品的理想电极材料,为生态系统标准提升提供技术支撑。

符 号 说 明

- A ——电化学活性表面积, cm^2
 c —— $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 溶液浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
 D ——扩散系数, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
 E^0 ——形式电位, V
 E_{pa} ——阳极峰电位, V
 F ——法拉第常数, $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$
 I_{p} ——氧化还原峰电流强度, A
 k^0 ——标准异相电子传递速率常数, $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
 n ——转移电子数
 R ——理想气体常数, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 T ——温度, K
 v ——扫描速率, $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$
 α ——电子转移系数
 Γ ——表面活性物质浓度, $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$

参考文献

- [1] Acer S, Demir E, İnam R. Square wave voltammetric determination of penicuron fungicide and application to commercial formulation[J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, **14**(4): 2099–2107.
- [2] Sinha A, Huang Y J, Zhao H M. Preparation of 3D assembly of mono layered molybdenum disulfide nanotubules for rapid screening of carbamate pesticide diethofencarb[J]. Talanta, 2019, **204**: 455–464.
- [3] Zhao J J, Wu J, Lu F, et al. Baseline-sensitivity of Botrytis cinerea to pydiflumetofen and its efficacy on tomato gray mold in Hebei Province, China[J]. Crop Protection, 2022, **158**: 105989.
- [4] Rizwan K, Rahdar A, Bilal M, et al. MXene-based electrochemical and biosensing platforms to detect toxic elements and pesticides pollutants from environmental matrices[J]. Chemosphere, 2022, **291**(Part 1): 132820.
- [5] GB 2763—2021 食品安全国家标准 食品中农药最大残留限量[S].
GB 2763—2021 National food safety standard—maximum residue limits for pesticides in food[S].
- [6] Sinha A, Ma K X, Zhao H M. 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ flakes prepared by *in-situ* HF etchant for simultaneous screening of carbamate pesticides[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, **590**: 365–374.
- [7] 吕鹏飞, 陈恣, 王佳程, 等. 层状双氢氧化物-生物炭复合材料在废水处理中的应用[J]. 复合材料学报, 2024, **41**(7): 3467–3478.
Lyu P F, Chen Q, Wang J C, et al. Application of layered double hydroxide-biochar composite in wastewater treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, **41**(7): 3467–3478.
- [8] Dinari M, Momeni M M, Ghayeb Y. Photodegradation of organic dye by ZnCrLa-layered double hydroxide as visible-light photocatalysts[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016, **27**(9): 9861–9869.
- [9] Zhang G H, Lin B Z, Yang W W, et al. Highly efficient photocatalytic hydrogen generation by incorporating CdS into ZnCr-layered double hydroxide interlayer[J]. RSC Advances, 2015, **5**(8): 5823–5829.
- [10] Hu B, Hu W X, Chen Y X, et al. Synergistic doping of La and Se in nickel-cobalt layered double hydroxides for high capacity and long lifespan supercapacitor[J]. Journal of Energy Storage, 2026, **141**: 119365.
- [11] Li B T, Lei Z K, Wang L M. Layered double hydroxide-based cobalt iron oxides assembled on carbon black for oxygen reduction catalyst in microbial fuel cells[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, **13**(5): 118792.
- [12] 王茂宇, 吴骥子, 杨宇翔, 等. CaAl-Cys-LDH改性层状双氢氧化物材料制备及其对镉砷复合污染修复机理研究[J]. 环境科学学报, 2025, **45**(8): 337–349.
Wang M Y, Wu J Z, Yang Y X, et al. Study on the preparation of CaAl-Cys-LDH modified layered double hydroxide material and its remediation mechanism for cadmium-arsenic composite pollution[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2025, **45**(8): 337–349.
- [13] Luo H, Wang H M, Li D. CoFe-layered double hydroxide functionalized foam ceramic particle electrode with synergistic nanoconfinement-enhanced three-dimensional electrocatalysis for efficient degradation of tetracycline[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, **13**(5): 118814.
- [14] Wei Y T, Zhang X, Wang Q G, et al. Regulating electronic properties of nickel-iron layered double hydroxide with molybdenum disulfide *via* low-temperature plasma irradiation for efficient overall water splitting[J]. Synthetic Metals, 2025, **315**: 117969.
- [15] 杨可欣. 基于镍铁层状双氢氧化物的阻燃环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2025.
Yang K X. Preparation and properties of flame retardant epoxy resin composites based on nickel-iron layered double hydroxide [D]. Huainan: Anhui University of Science & Technology, 2025.
- [16] Karuppaiah B, Sasikumar R, Park S J, et al. Real-time electrochemical detection of carcinogenic nitrofurantoin in human samples using 3D nickel-cobalt layered double hydroxides on boron nitride[J]. Sustainable Materials and Technologies, 2025, **45**: e01648.
- [17] 潘锋, 刘家义, 杜占, 等. 超细碳化钨制备过程及机理研究进展[J]. 化工学报, 2021, **72**(11): 5455–5467.
Pan F, Liu J Y, Du Z, et al. Research progress on preparation process and mechanism of ultrafine tungsten carbide[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(11): 5455–5467.
- [18] 张海华, 董海泉, 李慧, 等. 碳化金属-有机骨架强化种间电子传递产甲烷[J]. 化工学报, 2020, **71**(12): 5745–5753, 5878.
Zhang H H, Dong H Q, Li H, et al. Metal-organic framework

- carbide enhances interspecies electron transfer to produce methane[J]. CIESC Journal, 2020, **71**(12): 5745–5753, 5878.
- [19] 田彦妮, 袁立杰, 张珂, 等. 碳化钒改性镍基催化剂的尿素电化学性能[J]. 化学工程, 2024, **52**(6): 18–22, 28.
- Tian Y N, Yuan L J, Zhang K, et al. Vanadium carbide modified nickel-based catalyst for urea electrooxidation[J]. Chemical Engineering (China), 2024, **52**(6): 18–22, 28.
- [20] 柴亚婷, 路家伟, 王蕊欣, 等. 碳纸自支撑N掺杂碳纳米管复合MoC/NiCo异质结构的电解水析氧性能[J]. 化工学报, 2023, **74**(12): 4904–4913.
- Chai Y T, Lu J W, Wang R X, et al. Carbon paper self-supported N-doped carbon nanotubes with MoC/NiCo heterostructures for electrolytic water oxygen evolution reaction[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(12): 4904–4913.
- [21] Chand H, Sharma M, Krishnan V. Nanoarchitectonics of vanadium carbide MXenes for separation and catalytic degradation of contaminants[J]. Separation and Purification Technology, 2022, **292**: 121032.
- [22] Feng W, Han X G, Hu H, et al. 2D vanadium carbide MXenzyme to alleviate ROS-mediated inflammatory and neurodegenerative diseases[J]. Nature Communications, 2021, **12**: 2203.
- [23] 王晓云, 陈礼洪, 牛佳, 等. 镍锰层状双氢氧化物/碳化钼电化学传感器检测多菌灵[J/OL]. 复合材料学报, DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20251208.001.
- Wang X Y, Chen L H, Niu J, et al. Carbendazim detection using an electrochemical sensor based on Ni–Mn layered double hydroxide/molybdenum carbide[J/OL]. Acta Materiae Compositae Sinica, DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20251208.001.
- [24] GB 23200.121—2021 食品安全国家标准 植物源性食品中331种农药及其代谢物残留量的测定 液相色谱-质谱联用法[S].
- GB 23200.121—2021 National food safety standard—determination of 331 pesticides and metabolites residues in foods of plant origin. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry method[S].
- [25] Jin J T, Wei Z Y, Qiao X C, et al. Substrate-mediated growth of vanadium carbide with controllable structure as high performance electrocatalysts for dye-sensitized solar cells[J]. RSC Advances, 2017, **7**(43): 26710–26716.
- [26] Luo B, Song R, Jing D W. ZnCr LDH nanosheets modified graphitic carbon nitride for enhanced photocatalytic hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, **42**(37): 23427–23436.
- [27] Shinde R B, Patil A S, Sadavar S V, et al. Polyoxotungstate intercalated self-assembled nanohybrids of Zn–Cr–LDH for room temperature Cl₂ sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, **352**: 131046.
- [28] Sadeghi Rad T, Khataee A, Arefi-Oskoui S, et al. Graphene-based ZnCr layered double hydroxide nanocomposites as bactericidal agents with high sonophotocatalytic performances for degradation of rifampicin[J]. Chemosphere, 2022, **286**: 131740.
- [29] 王晓云, 付爱民. g-C₃N₅/MoO₃复合材料的制备及其电化学检测与光催化降解对乙酰氨基酚[J]. 环境科学学报, 2024, **44**(12): 91–104.
- Wang X Y, Fu A M. Preparation of g-C₃N₅/MoO₃ composite material and its application in electrochemical detection and photocatalytic degradation of acetaminophen[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024, **44**(12): 91–104.
- [30] 王晓云, 付爱民. 构建CeO₂@g-C₃N₅复合材料用于光催化降解及修饰电极检测盐酸麻黄碱和盐酸伪麻黄碱[J]. 环境科学学报, 2025, **45**(3): 170–184.
- Wang X Y, Fu A M. Construction of CeO₂@g-C₃N₅ composite material for photocatalytic degradation and modified electrode detection of ephedrine hydrochloride and pseudoephedrine hydrochloride[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2025, **45**(3): 170–184.
- [31] Akbaş N, İnam R. Determination of diethofencarb (isopropyl 3,4-diethoxyphenylcarbamate) by square wave voltammetry using a multiwall carbon nanotube paste electrode[J]. Analytical Methods, 2015, **7**(19): 8373–8378.