

分析测试

MnO₂/石墨烯修饰玻碳电极 同时测定粉煤灰中镉和铅

王艳坤^{1,2*}, 张建民², 王一帆³

(1. 河南财政金融学院环境经济学院, 河南 郑州 450046;
2. 郑州大学化学学院, 河南 郑州 450001; 3. 福建医科大学药学院, 福建 福州 350001)

摘要:采用简易水热法制备了二氧化锰纳米颗粒/还原氧化石墨烯(MnO₂/rGO)复合材料并修饰于玻碳电极(GCE)表面,构建了MnO₂/rGO/GCE电化学传感器用于同时测定粉煤灰中痕量Cd、Pb。通过透射电子显微镜(TEM)、X射线光电子能谱(XPS)、X射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附测试对复合材料的形貌、组成、结构及孔隙特性进行了表征,结果表明平均粒径约5 nm的MnO₂纳米颗粒均匀紧密负载于rGO片层上。优化实验条件下,修饰电极对Pb²⁺、Cd²⁺在1.0~50 μg/L范围内呈现良好线性,检出限(S/N=3)分别为0.04、0.06 μg/L,并表现出优异的选择性、稳定性和灵敏度。该电极进一步应用于粉煤灰样品检测,结果令人满意。

关键词: MnO₂/还原氧化石墨烯; 玻碳电极; 粉煤灰; 镉; 铅; 电化学检测

中图分类号: TB32; TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)02-0247-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.039

Simultaneous determination of Cd and Pb in fly ash based on MnO₂/graphene decorated glassy carbon electrode

WANG Yan-kun^{1,2*}, ZHANG Jian-min², WANG Yi-fan³

(1. College of Economic Environment, Henan Finance University, Zhengzhou 450046, China;

2. School of Chemistry and Molecular Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

3. School of Pharmacy, Fujian Medical University, Fuzhou 350001, China)

Abstract: A MnO₂ nanoparticles/reduced graphene oxide (MnO₂/rGO) composite was synthesized via a facile hydrothermal method and integrated onto a glassy carbon electrode (GCE) to construct an electrochemical sensor for the simultaneous detection of trace Cd and Pb in fly ash. The morphology, structure, composition and porous property analyses by transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption-desorption experiments confirmed that MnO₂ nanoparticles (~5 nm) were uniformly anchored on rGO sheets. Under optimized conditions, the sensor exhibited wide linear ranges (1.0–50 μg/L), low detection limits (0.04 μg/L for Pb²⁺ and 0.06 μg/L for Cd²⁺, S/N=3), and excellent selectivity, stability, and sensitivity. The proposed electrode was further applied to fly ash analysis with satisfactory results.

Key words: MnO₂/reduced graphene oxide; glassy carbon electrode; fly ash; cadmium; lead; electrochemical detection

粉煤灰是燃煤电厂排放量最大的固体废弃物之一,近年来随着能源消耗的增加,其累积对环境 and 人类健康构成了严峻威胁。粉煤灰中含有SiO₂、Al₂O₃等惰性成分,同时富集了Cd、Pb等多种重金属元素。已有研究表明,Cd可引发肾脏损伤和骨质疏松,Pb则对神经系统尤其是儿童智力发育具有不可逆损害^[1]。因此,开展粉煤灰中Cd和Pb的高效检测,对环境监测和污染防控具有重要意义。现有的痕量重金属检测方法主要包括原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)及电感

耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法等^[2]。这些方法在灵敏度和选择性上具有显著优势,但因设备昂贵、操作复杂、检测周期长且对实验条件依赖性强,难以满足大规模环境样品快速检测的需求。相比之下,电化学分析方法因灵敏度高、响应速度快、成本低廉以及便携化,逐渐成为痕量重金属检测的重要发展方向^[3]。特别是方波阳极溶出伏安法(SWASV)因检测成本低、操作简便、灵敏度高等优点,已成为当前环境分析领域的研究热点^[4]。近年来,国内外学者在SWASV检测体系中开发了多种

收稿日期:2025-09-15;修回日期:2025-12-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21373189);河南省重点科技攻关项目(212102311111);河南省高等学校重点科研项目(22B430005)

作者简介:王艳坤(1973-),男,博士,教授,研究方向为环境监测与检测,通讯联系人,yankunwang@126.com。

功能化电极材料以提高灵敏度和选择性,例如金纳米粒子、碳纳米管、导电聚合物及其复合材料等^[5]。这些材料能够有效促进电子传输并提供丰富的吸附/反应位点,为痕量重金属的检测提供了新的解决思路。然而,这些材料往往存在合成复杂、稳定性不足或成本较高等不足,亟需寻找兼具高效、低成本与环境友好的替代材料。其中 MnO_2 因丰富的晶相结构、较大的比表面积、环境友好性和价格低廉而备受关注。已有研究表明, MnO_2 在电化学传感器中能够提供较多活性位点并表现出良好的催化性能,但其本征电导率较低,限制了在痕量重金属检测中的应用^[6]。为克服这一缺陷,研究者尝试将 MnO_2 纳米颗粒(MnO_2 NPs)与高导电性材料进行复合。其中,石墨烯因二维层状结构、优异的电导率和较大的比表面积,能够显著提高电子传输效率,并为金属离子富集提供更多活性位点^[7]。已有报道表明, MnO_2 /石墨烯复合材料在重金属离子检测、抗坏血酸及多巴胺等电活性物质分析中表现出优异的电化学性能,显示出在痕量检测领域的广阔应用潜力^[8]。

本研究采用简易水热法制备了二氧化锰纳米颗粒/还原氧化石墨烯(MnO_2/rGO)复合材料,并修饰于玻碳电极(GCE)表面,构建了一种可同时测定粉煤灰中痕量 Cd 和 Pb 的电化学传感器($\text{MnO}_2/\text{rGO}/\text{GCE}$)。表征结果显示,粒径约为 5 nm 的 MnO_2 NPs 均匀紧密分布于还原氧化石墨烯(rGO)片层表面,实验探索优化了各实验参数。将 $\text{MnO}_2/\text{rGO}/\text{GCE}$ 应用于粉煤灰样品的检测,结果显示在优化实验条件下,该修饰电极在 0.1 mol/L pH = 4.5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液中能够实现粉煤灰样品中痕量 Cd 和 Pb 高灵敏度检测,且表现出高灵敏度、良好选择性及优异稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

天然石墨片、 KMnO_4 、乙醇、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、Nafion、 H_2O_2 、浓硫酸、 HNO_3 、 HClO_3 、HAc 和 NaAc 等均为分析纯试剂,购自国药集团化学试剂有限公司。铅、镉标准溶液(均为 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)购于国家有色金属及电子材料分析测试中心,氧化石墨烯(GO)采用本实验室改进的 Hummers 法制备,具体方法如文献[9]所述。粉煤灰样品采自郑州新力电力有限公司(标号样品 1)与郑州市郑东新区热电有限公司(标号样品 2)。

所有电化学测试均在上海辰华 CHI852C 电化学工作站上进行。实验采用三电极系统,工作电极、参比电极和对电极分别为 $\text{MnO}_2/\text{rGO}/\text{GCE}$ 、 Ag/AgCl (3 mol/L NaCl)和铂丝电极。采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO 型,荷兰)测定样品晶体结构,X 射线光电子能谱(XPS)采用 PHI-5702 型多功能光电子能谱仪(Physical Electronics Inc., 美国)测试,样品表面形貌采用日本 JEOL JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)进行观察,氮气吸附-脱附等温线在 77 K 条件下使用 ASAP 2420-4MP 型全自动比表面及孔隙度分析仪(Micromeritics Inc., 美国)测定。

1.2 MnO_2/rGO 复合材料的制备

将 0.2 g GO 超声分散于 200 mL 去离子水中制成 1 mg/mL 红棕色 GO 分散液,磁力搅拌下向该悬浮液中加入 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.691 g)和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (2.282 g),搅拌均匀后将上述溶液转移至反应釜,180°C 反应 12 h。反应结束后,用无水乙醇和去离子水洗涤,最后在 120°C 下干燥得到 MnO_2/rGO 复合材料。

1.3 电化学传感器的制备

玻碳电极依次用 0.3 μm 和 0.05 μm Al_2O_3 研磨抛光至镜面,随后用去离子水冲洗,并以 N_2 吹干。分别取 1.0 mg 的 rGO、 MnO_2 NPs 和 MnO_2/rGO 样品超声分散于 1.0 mL 去离子水中。准确量取 5.0 μL 上述不同超声分散的悬浮液滴涂于处理后的 GCE 表面,室温下干燥。随后在修饰电极表面滴加 5.0 μL Nafion(NA)溶液(质量分数 0.5%),室温下自然晾干。

1.4 测试方法

将制备好的 $\text{MnO}_2/\text{rGO}/\text{GCE}$ 浸入搅拌状态下含有 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的溶液中,富集 10 min 后取出,去离子水冲洗干净。然后将电极转移至 pH 为 4.5 的 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲液中,在 -1.0 V 的恒电位下还原 120 s 之后进行 SWASV 测试。为确保电极重现性,在每次富集和溶出测定后,需在搅拌条件下对电极施加 +0.4 V 恒定电位 30 s 进行原位氧化。

1.5 粉煤灰样品的处理及测定

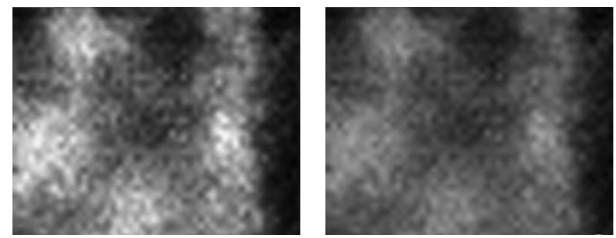
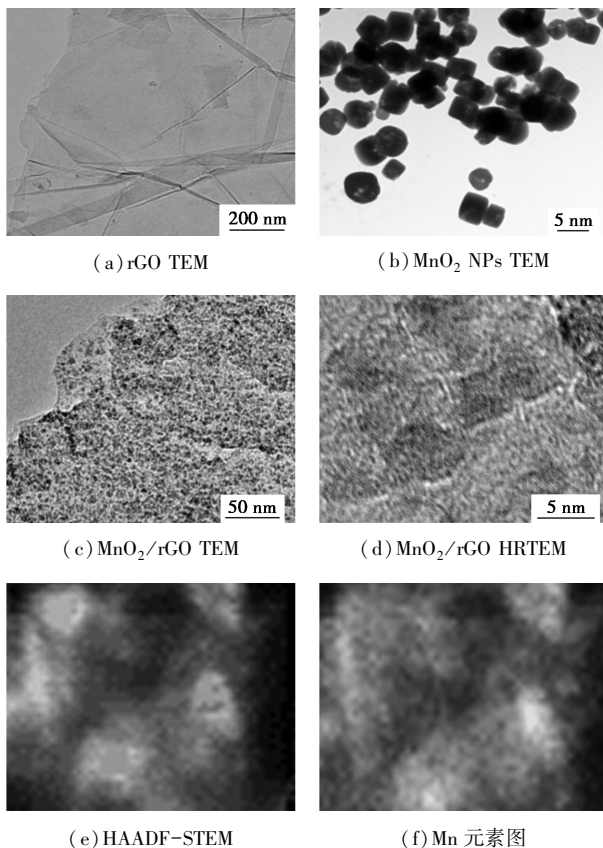
准确称取 0.5 g 充分干燥并经 80 目筛分的粉煤灰样品粉末置于聚四氟乙烯消解罐,加入 8 mL 5 mol/L HNO_3 、2 mL HClO_3 和 2 mL H_2O_2 采用程序升温进行消解。消解完成后赶酸并浓缩至约 1 mL,加入 5 mL 5 mol/L HNO_3 ,将消解液全部转移至 50 mL 容量瓶并用去离子水定容,混合均匀后

进行测定。

2 结果及讨论

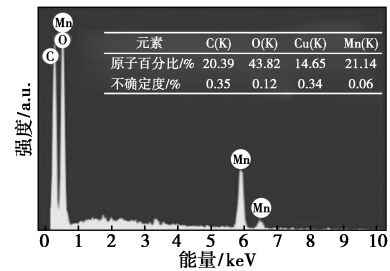
2.1 复合材料形貌、结构及孔隙属性表征

采用透射电镜技术对 rGO、 MnO_2 NPs 和 MnO_2/rGO 形貌进行了表征,结果如图 1 所示。由图 1(a) 可见 rGO 呈现石墨烯典型的单层或数层透明薄片状薄片。图 1(b) 为经水热处理生成的 MnO_2 呈不规则球状,粒径约为 5 nm。 MnO_2/rGO 的 TEM 图像 [图 1(c)] 显示 MnO_2 NPs 均匀负载于薄片状的 rGO 表面,样品中未观察到单独存在的 MnO_2 颗粒或 rGO 片层,表明 MnO_2 NPs 与 rGO 纳米片之间成功实现了复合。高分辨率透射电镜 (HRTEM) 图像 [图 1(d)] 进一步显示 MnO_2 呈不规则球形,平均粒径约为 5 nm,与 MnO_2 的 TEM 图像显示结果一致。根据高角环形暗场-扫描透射电子显微镜 (HAADF-STEM) 对选定区域 [图 1(e)] 扫描获得的 Mn、O、C 元素图分别如图 1(f)~(h) 所示,可见 Mn、O、C 3 种元素分布均匀,明亮均一,表明 MnO_2 在 rGO 上分布均匀致密。能量散射谱 (EDS) 检测 [图 1(i)] 显示 MnO_2/rGO 样品由 C、O、Mn 和 Cu 组成,其中 Cu 源于制备电镜样品的铜网,Mn 和 O 原子比约为 1:2,表明生成产物为 MnO_2 。



(g) O 元素图

(h) C 元素图



(i) EDS 图谱

图 1 样品的 TEM、HRTEM、HAADF-STEM、元素图及 EDS 图谱

为研究 MnO_2/rGO 的化学组成,对样品进行了 XPS 表征。XPS 总谱 [图 2(a)] 显示位于 659.6、536.9、284.6 eV 分别出现 Mn 2p、O 1s、C 1s 特征峰,表明材料中存在 C、O、Mn 元素^[10]。Mn 2p 的高分辨谱图 [图 2(b)] 中,位于 641.73、653.48 eV 处的对称峰分别对应于 Mn 2p_{3/2}、Mn 2p_{1/2} 轨道,进一步证实了 MnO_2/rGO 中 MnO_2 的存在^[11]。为研究 MnO_2/rGO 复合材料的晶体结构,对样品进行了 XRD 测试。如图 2(c) 所示, MnO_2 NPs 在 12.7°、18.1°、28.8°、37.5°、41.9°、49.9°、60.3°、65.1° 处的衍射峰分别与 $\alpha\text{-MnO}_2$ (JCPDS 41-0141) 的 (110)、(200)、(310)、(211)、(301)、(411)、(521)、(002) 晶面对应,并且峰形尖锐,表明所制备的 MnO_2 NPs 结晶度较高^[12]。与 MnO_2 NPs 对比, MnO_2/rGO 复合材料在约 24.3° 出现了一弱 rGO 的 (002) 特征衍射峰,进一步证明了 MnO_2/rGO 复合材料的成功制备^[13]。图 2(d) 给出了 MnO_2/rGO 复合材料的 N_2 吸附-脱附等温线,插图为孔径分布曲线。可以看出,在相对压力 0.15~1.0 P/P_0 区间呈现出典型的 IV 型等温线,并伴随有 H2 型滞后环,表明复合材料中存在大量介孔^[14]。比表面积测定结果显示, MnO_2/rGO 的 BET 比表面积约为 144 m^2/g ,通过 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 分析 [图 2(d) 插图],计算得到复合材料的平均孔径约为 5.24 nm,孔体积约为 0.165 cm^3/g 。这些介孔结构不仅有助于电解质的渗透,还能在重金属离子还原/溶出过程中缓冲体积变化,从而有效提升复合材料的循环稳定性。

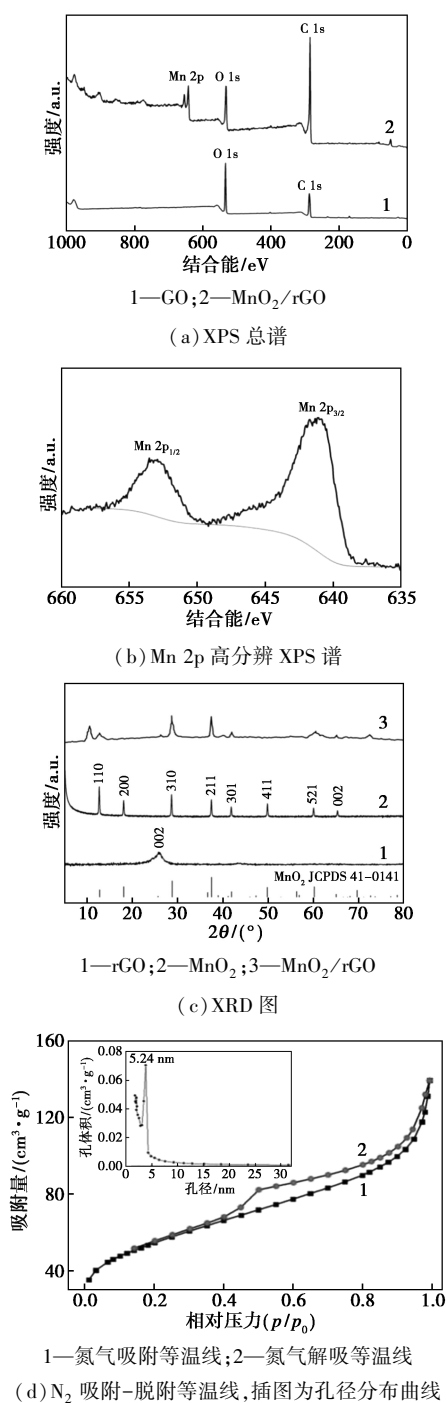
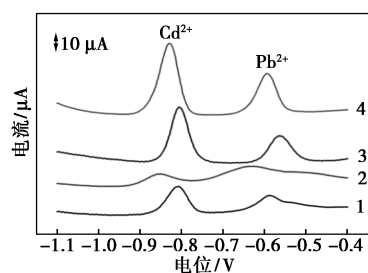


图 2 样品的 XPS、XRD 及 N₂ 吸附-脱附等温线表征

2.2 修饰电极的溶出响应

在 pH 为 4.5, Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 浓度为 20 μg/L 的 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲液中, GCE、MnO₂/GCE、rGO/GCE 和 MnO₂/rGO/GCE 的 SWASV 曲线如图 3 所示。GCE 对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 的溶出响应较弱, 这可归因于电极表面缺乏有效的富集位点, 仅有少量的重金属离子能够到达电极表面进行还原导致^[15]。对于 MnO₂/GCE, 溶出响应进一步减弱, 这是由于

MnO₂ 的绝缘性限制了离子的扩散和还原, 从而导致电极导电性较差^[16]。然而, 当将导电性优异的 rGO 引入后, rGO/GCE 和 MnO₂/rGO/GCE 均表现出明晰的溶出峰, 灵敏度显著提高, 这是因为 rGO 形成独特的三维结构, 优异的导电性和较大的比表面积, 其多孔性为金属离子的吸附和富集提供了更多的活性位点^[17]。其中 MnO₂/rGO/GCE 的溶出响应最为显著, 这是由于 MnO₂ 与 rGO 的协同作用对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 具有良好的选择性吸附作用, 进一步加强了复合膜对重金属离子的捕获能力。

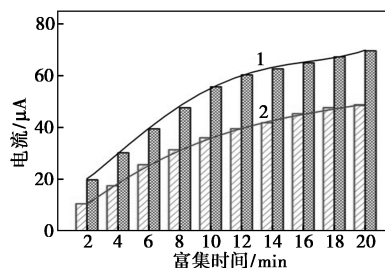


1—GCE; 2—MnO₂/GCE; 3—rGO/GCE; 4—MnO₂/rGO/GCE

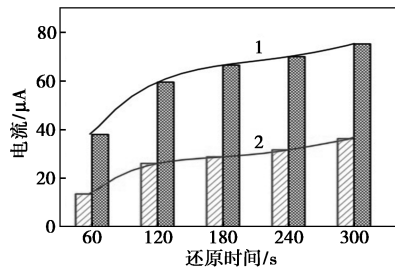
图 3 不同工作电极在 20 μg/L Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 溶液中的 SWASV 曲线图

2.3 实验参数的优化

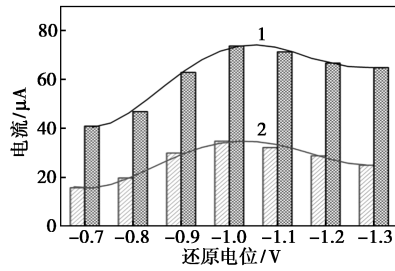
图 4 研究了在 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 浓度均为 20 μg/L、pH=4.5 的 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲液中, 不同富集时间、还原时间和还原电位对 MnO₂/rGO/GCE 溶出峰电流的影响。数据经多项式拟合后, 曲线变化趋势清晰可见。图 4(a)、(b) 分别给出了不同富集时间和还原时间对 Pb²⁺ 和 Cd²⁺ 溶出峰电流的影响。在初始阶段, 溶出峰电流随着富集时间和还原时间的增加而快速上升。经过 10 min 的富集时间以及 120 s 的还原时间后, 曲线趋于平缓, 增幅减小, 因此实验选择最佳富集时间和最佳还原时间分别为 10 min、120 s。图 4(c) 给出了不同还原电位对溶出峰电流的影响, 在 -0.7 ~ -1.3 V 的电位范围内, 溶出峰电流随还原电位的变负而逐渐增大, 达到 -1.0 V 时峰电流最大。因此, -1.0 V 被确定为最佳还原电位。



(a) 富集时间



(b) 还原时间



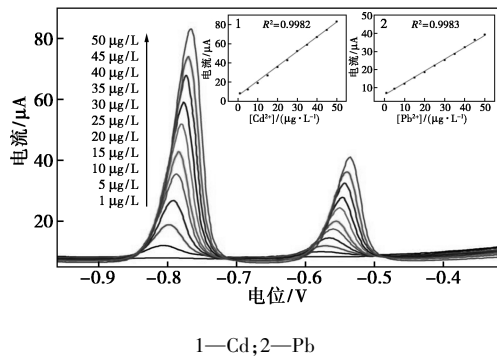
(c) 还原电位

1—Cd; 2—Pb

图 4 MnO₂/rGO/GCE 在 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 浓度均为 20 μg/L 的溶液中不同实验条件对溶出峰电流的影响

2.4 线性检测范围及检出限

优化参数测试条件下,在 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲液中, MnO₂/rGO/GCE 对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 浓度分别为 1、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50 μg/L 时的 SWASV 曲线图 5 所示,内插图 1、2 分别为 Cd²⁺、Pb²⁺ 的溶出峰电流与对应浓度时的线性拟合曲线。明显可见 1~50 μg/L 浓度范围内, Cd²⁺、Pb²⁺ 的溶出峰电流值与浓度均呈现良好的线性关系,利用 Cd²⁺、Pb²⁺ 的溶出峰电流值与对应浓度进行了线性拟合所得线性方程及其回归系数列于表 1。为了测定 Cd²⁺、Pb²⁺ 的检出限,在优化实验参数条件下,对 Cd²⁺、Pb²⁺ 浓度均为 20 μg/L 的样品进行 10 次测量,计算得出 2 种重金属离子测定值的标准偏差分别为



1—Cd; 2—Pb

图 5 MnO₂/rGO/GCE 在 Cd²⁺、Pb²⁺ 不同浓度时的 SWASV 曲线

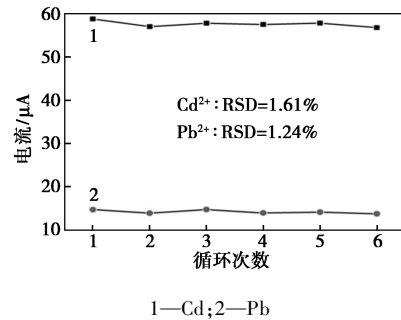
表 1 Cd、Pb 的线性范围及检出限

元素	浓度范围/ (μg·L ⁻¹)	线性回归方程	相关系数 (R ²)	检出限/ (μg·L ⁻¹)
Cd	1.0~50	y=1.5725x+4.4536	0.9982	0.06
Pb	1.0~50	y=0.9853x+5.8652	0.9983	0.04

3.15%、1.31%。因此,在 3 倍噪音条件下 (S/N=3), Cd²⁺、Pb²⁺ 的检出限分别约为 0.06、0.04 μg/L。

2.5 稳定性和重现性测试

图 6 给出了优化参数测试条件下, pH=4.5 的 0.1 mol/L HAc-NaAc 缓冲溶液中, MnO₂/rGO/GCE 在 Cd²⁺、Pb²⁺ 浓度均为 60 μg/L 时重复 6 次测试所得的溶出峰电流值, RSD 为 6 次测试电流值的相对标准差, 具体测试数值如表 2 所示。结果表明, MnO₂/rGO/GCE 在最佳实验条件下对 Pb²⁺、Cd²⁺ 2 种金属离子的溶出曲线具有高度的稳定性与重现性。此外, 根据表 2 的测试数据, 可计算出 6 次重复测量中 Pb²⁺、Cd²⁺ 测试结果的相对标准偏差分别为 1.24%、1.61%, 测试结果再次证明复合电极具有良好的稳定性与重现性。



1—Cd; 2—Pb

图 6 MnO₂/rGO/GCE 在 Cd²⁺、Pb²⁺ 浓度为 60 μg/L 时重复进行 6 次测试所得溶出峰电流值

表 2 6 次测量的溶出峰电流值及对应标准偏差

元素	测试 1	测试 2	测试 3	测试 4	测试 5	测试 6	相对标准偏差
Cd ²⁺	14.71	14.22	14.81	14.51	14.43	14.28	1.61
Pb ²⁺	58.76	56.98	57.78	57.48	57.80	56.75	1.24

2.6 干扰实验

优化实验条件下, 干扰实验通过在含有 20 μg/L Cd²⁺、Pb²⁺ 的标准溶液中加入 100 倍过量的各种潜在干扰离子来进行测定。实验结果表明, 过高浓度的 Na⁺、Zn²⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cr²⁺ 和 Mn²⁺ 离子对 Cd²⁺、Pb²⁺ 的伏安响应无明显变化。

2.7 粉煤灰样品中 Cd 和 Pb 含量的测定

优化实验条件下, 采用 MnO₂/rGO/GCE 对处理后的粉煤灰样品中重金属 Cd、Pb 的含量进行测定,

并将结果与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测量结果进行比较,结果如表 3 所示。根据测试结果可得 1 号样品 Cd、Pb 的含量分别为 0.045、0.175 mg/kg,2 号样品 Cd、Pb 的含量分别为 0.078、0.123 mg/kg。通过对比 MnO₂/rGO/GCE 与 ICP-MS 2 种实验方法的测定结果,Cd、Pb 的含量测试平均误差分别为-6.8%、-9.9%,两者结果吻合度较高,证明该方法具有良好的准确性和可靠性。为进一步验证测量方法的准确性,对 2 份不同粉煤灰样品进行了加标回收率试验。向样品中分别加入 10 μg/L 的 Cd²⁺、Pb²⁺,平行进行 6 次测定,结果如表 3 所示。通过测定,2 份粉煤灰样品中 Cd²⁺ 的回收率分别为 98.60%、98.30%,平均值为 98.45%;Pb²⁺ 的回收率分别为 101.10%、101.80%,平均值为 101.45%。上述实验结果充分表明本研究方法准确度高,能够有效应用于粉煤灰等环境污染物中重金属 Cd、Pb 的测定。

表 3 样品中 Cd²⁺、Pb²⁺ 检测结果及样品回收率测试 (n=6)

样品	金属离子	MnO ₂ /	ICP-MS/ (μg·L ⁻¹)	误差/ %	加标量/ (μg·L ⁻¹)	总测 定值/ (μg·L ⁻¹)	回收 率/%
		rGO/ GCE/ (μg·L ⁻¹)					
1	Cd ²⁺	0.48±0.03	0.51±0.02	-5.88	10.00	10.34	98.60
	Pb ²⁺	1.75±0.06	1.95±0.05	-10.26	10.00	11.86	101.10
2	Cd ²⁺	0.73±0.04	0.79±0.02	-7.59	10.00	10.56	98.30
	Pb ²⁺	1.23±0.05	1.36±0.06	-9.56	10.00	11.41	101.80

3 结论

采用简易水热法成功制备了 MnO₂/rGO 纳米复合材料,并用于构建电化学传感器,实现了对重金属 Cd、Pb 的同时检测。得益于 MnO₂ NPs 与 rGO 之间的协同作用,该复合电极表现出较大的电化学活性面积、更优的电子传输能力以及对 Cd²⁺、Pb²⁺ 的优异选择性吸附活性。所构建的电化学传感器展现出高灵敏度、宽线性范围和良好选择性,在优化实验条件下实现了对粉煤灰样品中痕量重金属 Cd、Pb 的高效检测。该方法不仅限于粉煤灰样品中的痕量重金属检测,还可以扩展至其他环境污染物中重金属离子的分析,在环境监测和环境保护领域展现了较大的应用前景。

参考文献

[1] Nta S A, Onuoha E U, Udom I J, *et al.* Concentration and health risk assessment of heavy metal in roadside soil in Eket, Akwa Ibom

State, Nigeria [J]. *Asian Soil Research Journal*, 2025, 9(2): 122-132.

- [2] Li Y H, Zhang B, Chen D F, *et al.* Determination methods of the risk factors in food based on nanozymes: A review [J]. *Biosensors*, 2022, 13(1): 69.
- [3] 李上上, 王洪梅, 何开雨, 等. MXene 材料在重金属电化学检测应用中的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41(6): 2815-2828.
- [4] Xiao J, Yang X, Zhao S, *et al.* An enzyme-free electrochemical DNA biosensor based on multimeric tetrahedral DNA for rapid detection of trace heavy metal ions [J]. *Microchemical Journal*, 2025, 215: 114380.
- [5] Shrivastava R, Sharma N, Swami S, *et al.* Graphene derived electrochemical sensor for sensing of heavy metal ions: A current overview [J]. *Microchemical Journal*, 2025, 209: 112729.
- [6] Sikaily A E, Ghoniem D G, Ramadan O, *et al.* Highly selective detection of heavy metal ions in food and water using a 5-BHANS@NC/MnO₂-based electrochemical sensor [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2025, 216: 109660.
- [7] Ismaila D, Balla F, Cheikh G, *et al.* Preparations and applications of organic conducting polymers/graphene composites in heavy metal ion sensing: A review [J]. *International Journal of Materials Research*, 2023, 114(2): 79-99.
- [8] Naingolan I, Martina S J, Alva S, *et al.* Sensitivity of chitosan/reduced graphene oxide/manganese dioxide modified electrodes for cholesterol detection using cyclic voltammetry [J]. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2024, 48: 329-336.
- [9] 王艳坤. 四氧化三铁/石墨烯纳米复合材料的静电自组装制备及储锂性能 [J]. *材料导报*, 2021, 35(16): 16008-16014.
- [10] Raskar N D, Dake D V, Mane V A, *et al.* Designing reduced graphene oxide decorated Ni doped δ-MnO₂ nanocomposites for supercapacitor applications [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2024, 178: 108451.
- [11] Phong N H, Vu H X A, Hop N V, *et al.* Simultaneous determination of chloramphenicol and tinidazole by electrochemical analysis using MnO₂/electrochemically reduced graphene oxide modified electrode [J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2023, 8: 100592.
- [12] Raskar N D, Dake D V, Mane V A, *et al.* MXene/tungsten-functionalized graphene oxide nanosheets as conductive platforms for FeNi-Co-doped MnO₂ nanocomposites: Toward high-performance supercapacitor electrodes [J]. *Solid State Sciences*, 2025, 166: 107974.
- [13] Kore A E, Kore E K, Gavande S S, *et al.* Effect of different electrolytes on the efficient performance of δ-MnO₂ electrode for supercapacitor applications [J]. *Materials Science & Engineering B*, 2025, 313: 117992.
- [14] Park Y, Park J H, Ro J C, *et al.* Facile synthesis of FeCo-MnO₂ core-shell nanoparticles as high-frequency microwave absorbers using a two-step method [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 613: 155976.
- [15] Zhao G, Sedki M, Ma S, *et al.* Bismuth subcarbonate decorated reduced graphene oxide nanocomposite for the sensitive stripping voltammetry analysis of Pb²⁺ and Cd²⁺ in water [J]. *Sensors*, 2020, 20(21): 6085.
- [16] 唐晓宁, 刘珺楠, 龚海锋, 等. 石墨烯/二氧化锰复合材料的储能机制及其电化学性能 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(8): 3898-3905.
- [17] Delesma C, Celaya C A, Gallegos A K C, *et al.* Exploring electron transport at the interface of MnO [formula omitted]/carbon nanostructures for energy storage applications: A quantum chemistry approach [J]. *Applied Surface Science*, 2025, 708: 163605. ■