

Synthesis of Poly(3,4-Ethelenedioxythio-Phene)/ Graphitic Carbon Nitride Electrochemical Sensor for Heavy Metal Ion Determination

Wei Wu¹, Tursun Abdiryim²

¹Key Laboratory of Petroleum and Gas Fine Chemicals, Educational Ministry of China, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang

²Key Laboratory of Functional Polymers, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang

Email: wu10001300@163.com

Received: May 28th, 2019; accepted: Jun. 11th, 2019; published: Jun. 18th, 2019

Abstract

In this paper, poly(3,4-ethelenedioxythiophene)/graphitic carbon nitride (PEDOT/g-C₃N₄) composites were prepared by chemical oxidation polymerization. The obtained composite was analysed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet-visible absorption spectroscopy (UV-vis), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). Electrochemical determination of heavy metal ions (Cd²⁺ and Pb²⁺) was carried out by differential pulse voltammetry (DPV) on composite-modified glass carbon electrodes. The results showed that PEDOT/g-C₃N₄/GCE exhibited the wide linear responses for Cd²⁺ and Pb²⁺, ranging from 0.1 - 3.6 μM and 0.1 - 2.8 μM with detection limits (S/N = 3) of 0.0384 μM and 0.00641 μM, respectively. The experimental results showed that PEDOT/g-C₃N₄ can be used to detect heavy metal ions (Cd²⁺ and Pb²⁺).

Keywords

PEDOT, g-C₃N₄, Heavy Metal Ion, DPV

聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/石墨相氮化碳电化学传感器的合成及对重金属离子的检测

吴 伟¹, 吐尔逊·阿不都热依木²

¹新疆大学化学化工学院, 石油天然气教育部重点实验室, 新疆 乌鲁木齐

²新疆大学, 功能高分子重点实验室, 新疆 乌鲁木齐

文章引用: 吴伟, 吐尔逊·阿不都热依木. 聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/石墨相氮化碳电化学传感器的合成及对重金属离子的检测[J]. 材料科学, 2019, 9(6): 580-588. DOI: 10.12677/ms.2019.96074

Email: wu10001300@163.com

收稿日期: 2019年5月28日; 录用日期: 2019年6月11日; 发布日期: 2019年6月18日

摘要

本文通过化学氧化法制备得到了聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/石墨相氮化碳(PEDOT/g-C₃N₄)材料。通过傅里叶红外光谱(FT-IR), 紫外可见吸收光谱(UV-vis), X射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM)对所得到的复合物进行结构表征和形貌分析, 并采用微分脉冲伏安法对复合物修饰的玻碳电极进行重金属(Cd²⁺和Pb²⁺)的电化学测定。实验结果表明, 复合物修饰的玻碳电极对Cd²⁺和Pb²⁺的具有较好的响应, 其检测线性范围分别是0.1~3.6 μM和0.1~2.8 μM, 其检测极限(S/N = 3)分别为0.0384 μM和0.00641 μM。实验结果表明, PEDOT/g-C₃N₄可用于重金属离子(Cd²⁺和Pb²⁺)的检测。

关键词

PEDOT, g-C₃N₄, 重金属离子, DPV

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

近年来, 重金属的广泛使用, 如 Cd²⁺和 Pb²⁺, 已造成严重的环境污染和健康问题[1]。因此, 对重金属污染的防范与治理早已成为了各家环境学家重点研究课题之一。同时, 选择一种抗干扰、快速、灵敏、选择性好、重复性高的检测方法也是各国科学家重点关注的问题之一[2]。随着现代电化学分析及技术的不断发展, 电化学检测法相较于传统的光谱法和色谱法, 因为其经济适用、检测准确灵敏而逐渐受到了实验室分析人员的青睐[3]。在各类电化学检测手段当中, 微分脉冲伏安法(DPV)因其测量电流为法拉第电流, 受干扰程度最小, 所以在实验室中广泛运用。近年来, 基于无机纳米材料、有机纳米材料和生物材料等新兴纳米和生物材料的电极修饰材料为测量重金属开辟了新的分析途径[4]。PEDOT 具有良好的电化学稳定性和较高的导电性, 是目前应用最广泛的导电聚合物之一。由于其独特的 π 共轭系统、较高的电导率、方便加工和容易成膜的特点[5], PEDOT 在许多领域都有较为广泛的运用, 如能源储存、离子感应、电致变色、和生物传感器等[6]。g-C₃N₄ 是由氮取代的石墨六原子环单元组成的二维结构。由于其丰富的氮活性位点和独特的优越催化活性, 已成为光催化、电致发光、生物传感的重要组成材料[7]。众所周知, 氮等杂原子的掺杂会极大地改变碳材料骨架的电子结构, 提高电化学性能。例如, 掺杂 N 的石墨烯具有良好的催化性能, 主要是因为 sp² 杂化类吡啶氮原子的孤对电子与石墨烯层的偶联作用。虽然 g-C₃N₄ 具有类似于吡啶类氮的 N 原子, 但 g-C₃N₄ 的电导率较差, 使其潜在的电化学催化性能大大降低。因此, g-C₃N₄ 纳米片通常要与具有更高导电性的材料结合, 如石墨烯或 CPs 等[8]。本文采用化学氧化法制备了 PEDOT 聚合物和 PEDOT/g-C₃N₄ 复合物应用于同时检测 Cd²⁺和 Pb²⁺。因为 PEDOT 高效的电荷转移能力、良好的可加工性以及主链中含有可吸附重金属的硫原子, 将它与表面含有大量-NH 和-NH₂ 基团的 g-C₃N₄ 进行复合后, 可得到对重金属离子更为敏感的复合材料。因而在电化学检测重金属离子方面具

有一定的实际应用价值。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂及测试设备

3,4-乙撑二氧噻吩(EDOT) 99%百灵威科技有限公司; 无水三氯化铁 98%上海阿拉丁化学有限公司; 尿素分析纯上海阿拉丁化学有限公司; 醋酸钠(NaAc)分析纯天津致远化学试剂有限公司; 醋酸镉分析纯天津致远化学试剂有限公司; 醋酸铅分析纯天津致远化学试剂有限公司; 冰醋酸(HAc)分析纯天津致远化学试剂有限公司; 铁氰化钾分析纯天津致远化学试剂有限公司; 氯化钾分析纯天津致远化学试剂有限公司; 氯仿分析纯天津致远化学试剂有限公司; 无水乙醇分析纯天津致远化学试剂有限公司。用 NaAc 和 HAc 制备了 0.1 M 的 ABS 缓冲液(pH = 4.5)。

红外光谱分析: 德国 BRUKER EQUINOX-55 型傅立叶红外光谱仪, 扫描波数范围为 400~4000 cm^{-1} 。紫外可见吸收光谱(UV-vis)分析: 美国 UNICO UV-4802 型紫外 - 可见光谱仪。X-射线粉末衍射测试: 德国 BRUKER AXS D8 型 X 射线衍射仪, Cu-K α 辐射($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)为辐射源, 扫描范围为 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 。扫描电镜(SEM)分析: 日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(5 KV)。透射电镜(TEM)分析: 日本 HITACHI 公司 H-600 型透射电子显微镜(100 KV)。电化学性能测试: 上海辰华仪器有限公司电化学工作站 CHI 660C 化学工作站。

2.2. g-C₃N₄ 的合成

首先, 在坩埚中加入 10 克尿素, 放入马弗炉, 以每分钟 10°C 的升温速率加热至 500°C, 随后保温 2 小时, 再以每分钟 10°C 的升温速率, 加热到 550°C, 再额外保温 2 小时。最后, 将坩埚冷却到室温, 得到黄色固体粉末, 用无水乙醇和蒸馏水洗涤后, 在烘箱中 60°C 干燥, 得到 g-C₃N₄。

2.3. PEDOT/g-C₃N₄ 的合成

首先, 将 EDOT (0.3 g, 1 mmol) 和加入 30 mL 氯仿中, 随后加入一定量的 g-C₃N₄ 并超声分散 30 分钟。另取无水氯化铁(0.65 g, 4 mmol) 加入到 5 mL 氯仿中, 同时超声 30 分钟。然后, 将两者超声完的反应液混合在一起, 室温条件下搅拌 24 小时。最后, 反应产物为一个黑色固体, 过滤, 依次用氯仿, 蒸馏水和无水乙醇洗涤直至滤液无色, 然后在真空条件下 60°C 干燥 24 小时, 得到 PEDOT/g-C₃N₄。以同样的方法, 在不加入 g-C₃N₄ 的情况下, 得到 PEDOT 纯聚合物。

2.4. 电化学性能测试

首先是对玻碳电极(GCE)表面的清洁处理, 将 GCE 在麝皮上进行抛光处理, 所用的研磨剂为不同粒径大小的三氧化二铝(1.0, 0.3, 0.05 μm)浆料。然后将抛光好的电极分别用超纯水、浓硝酸、异丙醇依次超声洗涤, 最后将电极放入 40°C 烘箱烘干备用。

修饰电极的制备通常分为悬浮液的制备和滴涂两个步骤。首先称取 1 mg 复合材料溶于 4 mL 异丙醇和超纯水的混合液中(1:1), 超声处理 30 min 得到悬浮液。随后用十微升进样器吸取 5 微升悬浮液滴涂到处理好的电极表面, 在室温下干燥。

循环伏安测试和微分脉冲测试均是在 CHI 660C 电化学工作站上进行。三电极体系由对电极(Pt)、参比电极(SCE)、工作电极(GCEs)组成。循环伏安法是在 5 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-}和 0.1M KCl (50 mL, 体积比 1:1)的混合溶液中进行, 扫描量程为: -0.2~0.8 V; 扫描速率为: 50 ms。微分脉冲伏安法检测重金属离子是在 PH = 4.5 的 ABS 缓冲溶液中进行, 电位范围是从 -1.2 V 增加到 -0.2 V, 脉冲宽度为 50 ms, 脉冲周期为 100 ms。

3. 实验结果及讨论

3.1. 红外光谱分析

图 1 是 $g\text{-C}_3\text{N}_4$, PEDOT 和 PEDOT/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料的红外光谱图。在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的光谱中, 813 cm^{-1} 处的谱带被确定为平面三嗪环模式的弯曲振动。出现在 890 cm^{-1} 处的弱峰可归因于交联七嗪的变形模式 [9]。杂环中 C-N 和 C=N 的伸缩振动导致特征峰在 $1230\sim 1650\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现 [10]。出现在 $3000\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 区域的宽振动峰是由芳香族 N-H 键和未缩合氨基(-NH₂)的伸缩振动引起的 [11]。对于二元复合材料, 如图所示, 复合材料的主要振动带类似于 PEDOT。在 1515 cm^{-1} 和 1320 cm^{-1} 处的特征峰分别是典型的 C-C 不对称伸缩振动和环间伸缩振动。约 $12,091, 139$ 和 1088 cm^{-1} 的峰是乙二氧基中的 C-O-C 弯曲振动 [12]。约 $974, 918, 833$ 和 693 cm^{-1} 处的谱带是噻吩环中 C-S-C 键的特征振动峰 [13]。然而, 在 PEDOT/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合物中没有对应于 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰。原因可能是 PEDOT 的特征峰覆盖并接近 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的特征峰。

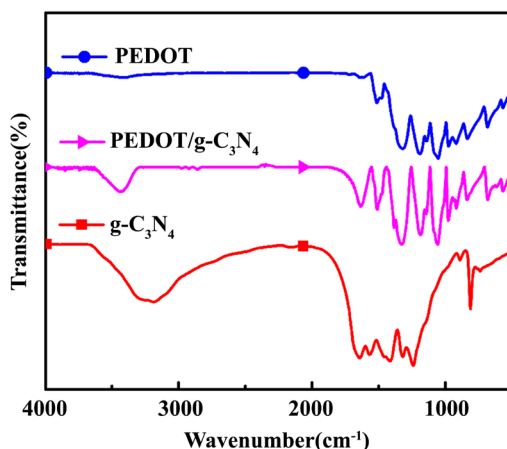


Figure 1. FTIR spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, PEDOT, PEDOT/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$
图 1. $g\text{-C}_3\text{N}_4$, PEDOT, PEDOT/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的红外光谱图

3.2. 紫外光谱分析

$g\text{-C}_3\text{N}_4$, PEDOT 和 PEDOT/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 复合材料的紫外 - 可见光谱如图 2 所示。从图中可以看出, $g\text{-C}_3\text{N}_4$

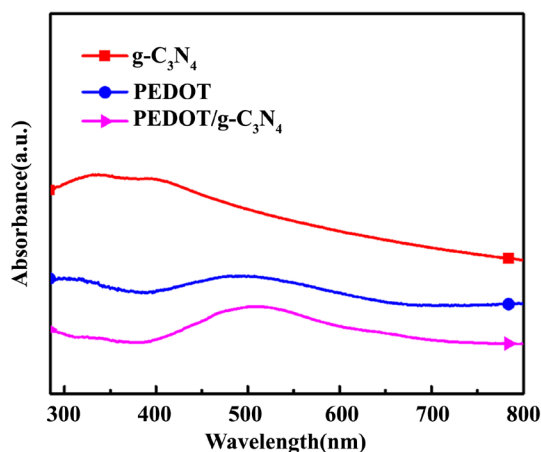


Figure 2. UV-vis spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$, PEDOT, PEDOT/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$
图 2. $g\text{-C}_3\text{N}_4$, PEDOT, PEDOT/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的紫外光谱图

的吸收峰出现在了 270 至 430 nm 处, 它们是碳氮化物的特征吸收峰。PEDOT 和 PEDOT/g-C₃N₄ 的吸收带出现在大约 400~600 nm 处可归因于聚合物共轭主链长度[14], 并且它们被指定为噻吩环的 π - π 跃迁产生的吸收峰。此外, PEDOT/g-C₃N₄ 在 600~667 nm 处的吸收峰归属于 PEDOT 的极化子和/或双极化子带[15], 这表明 PEDOT 和 g-C₃N₄ 之间具有一定 π - π 相互作用。

3.3. XRD 分析

图 3 显示了 g-C₃N₄, PEDOT 和 PEDOT/g-C₃N₄ 复合材料的 XRD 谱图。在图中, g-C₃N₄ 的衍射峰为 27.3°, 这可以归结于石墨材料的(002)的衍射面上, 是作为石墨结构的典型平面结构。PEDOT 和 PEDOT/g-C₃N₄ 的 XRD 图谱在约 $2\theta = 26.2^\circ$ 处也显示出特征峰, 这是由于 PEDOT 分子间 π - π 堆积作用造成的。此外, 由于 FeCl₄⁻ 在 PEDOT 和 PEDOT/g-C₃N₄ 中的掺杂, 该使得 FeCl₄⁻ 尖锐的衍射峰也出现在 $2\theta \approx 33^\circ, 35^\circ, 49^\circ$ 和 54° 等处[16]。

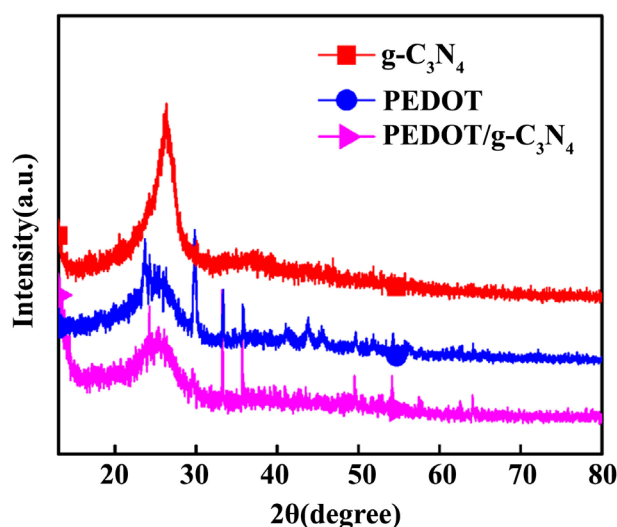


Figure 3. XRD patterns of g-C₃N₄, PEDOT, PEDOT/g-C₃N₄
图 3. g-C₃N₄, PEDOT, PEDOT/g-C₃N₄ 的 XRD 图

3.4. 形貌分析

图 4 和图 5 分别为 g-C₃N₄, PEDOT, PEDOT/g-C₃N₄ 的 SEM 和 TEM 图像。如图所示, g-C₃N₄ 表现出超薄的无规则叠层片状结构, PEDOT 则显示出无规则的团状结构。对于二元复合物, 则同样为无规则的团状结构。在图 5(c) 中, 可以发现无规则的 PEDOT 包裹着薄片状的 g-C₃N₄。

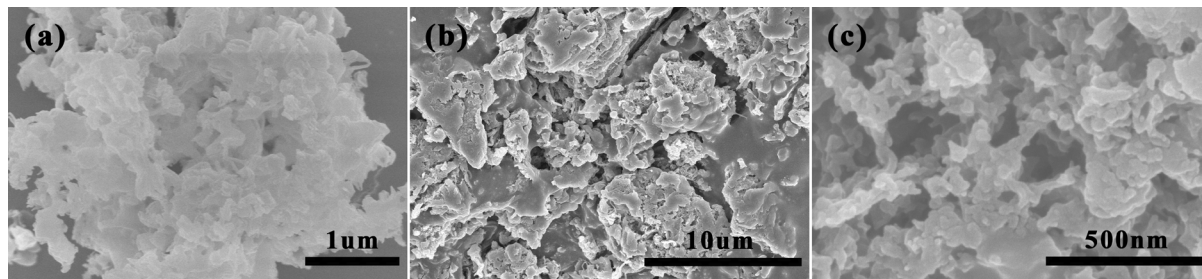


Figure 4. SEM images of (a) g-C₃N₄ (b) PEDOT (c) PEDOT/g-C₃N₄
图 4. (a) g-C₃N₄ (b) PEDOT (c) PEDOT/g-C₃N₄ 的扫描电镜图

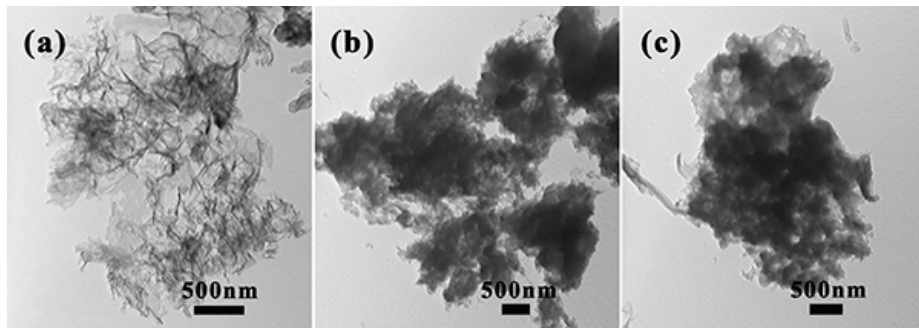


Figure 5. TEM images of (a) g-C₃N₄ (b) PEDOT (c) PEDOT/g-C₃N₄

图 5. (a) g-C₃N₄ (b) PEDOT (c) PEDOT/g-C₃N₄ 的透射电镜图

3.5. 电化学性能测试

为了研究 g-C₃N₄, PEDOT, PEDOT/g-C₃N₄ 的电化学活性, 在 5 mM [Fe(CN)₆]^{3-/4-} 和 0.1 M KCl (50 mL, 体积比 1:1) 的混合溶液中对不同的改性 GCE 进行循环伏安测试, 如图 6 所示。从图中可以看出 PEDOT/g-C₃N₄ 复合改性的 GCE 表现出比其他 GCE 更强的峰值电流, 说明该比例的复合物具有较快的电子转移能力。这可以解释为加入 g-C₃N₄ 得到的二元复合材料, 具有更好的 π - π 叠加效应并且不会造成材料导电性下降。

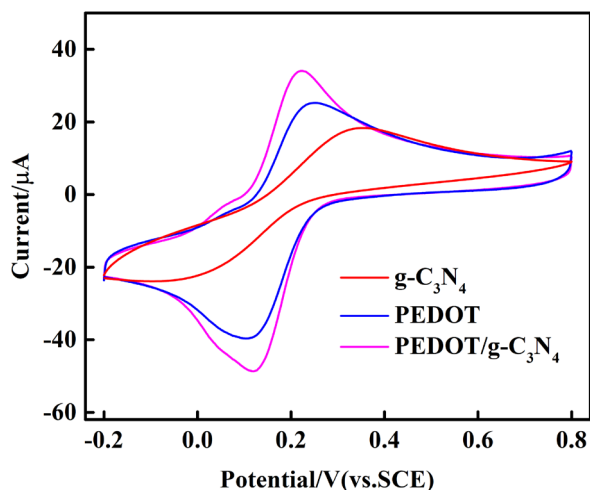


Figure 6. CV measured with g-C₃N₄, PEDOT, PEDOT/g-C₃N₄ composite-modified glassy carbon electrode (GCE) in a solution of 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} containing 0.1 M KCl

图 6. g-C₃N₄, PEDOT, PEDOT/g-C₃N₄ 在 5 mM Fe(CN)₆^{3-/4-} 和 0.1 M KCl 中的循环伏安图

图 7 为不同改性 GCEs 在 0.1 M ABS (PH = 4.5) 溶液中 2 μ M Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的 DPV 曲线。如图所示, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的特征峰之间的距离足够宽, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的峰位分别约为 -0.81 V 和 -0.58 V。如图所示, PEDOT/g-C₃N₄ 复合物改性 GCE 的溶出电流值的最高, 主要原因是 PEDOT/g-C₃N₄ 二元复合物发挥了各组分的协同作用, 增强了复合材料的电化学性能, 在一定程度上提高了溶出电流值。

为了系统地研究 PEDOT/g-C₃N₄ 的电化学检测性能, 采用 DPV 作为检测手段, 在最优的参数设置下, 研究了 PEDOT/g-C₃N₄ 在 0.1 M ABS (pH = 4.5) 中对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的电化学检测性能。如图 8 所示, 从图中可以发现 PEDOT/g-C₃N₄ 对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 均具有较好的线性检测范围, 其中在 -0.8 V 附近出现的电流峰是 Cd²⁺ 的电流峰, -0.6 V 附近的电流峰是 Pb²⁺ 的电流峰, 并且这两个电流峰的位置没有相互叠加。

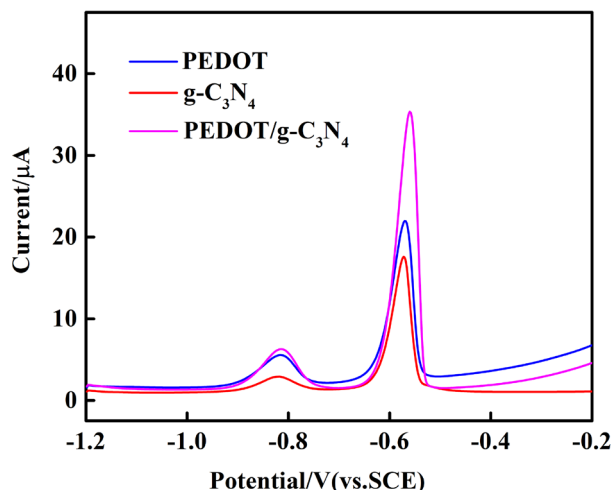


Figure 7. DPV of g-C₃N₄, PEDOT, PEDOT/g-C₃N₄ composite-modified GCE in 0.1M ABS (pH = 4.5) containing 2 μM of Cd²⁺ and Pb²⁺

图 7. g-C₃N₄, PEDOT, PEDOT/g-C₃N₄ 修饰的 GCE 同时检测 Cd²⁺和 Pb²⁺ (2 μM) DPV 的曲线图

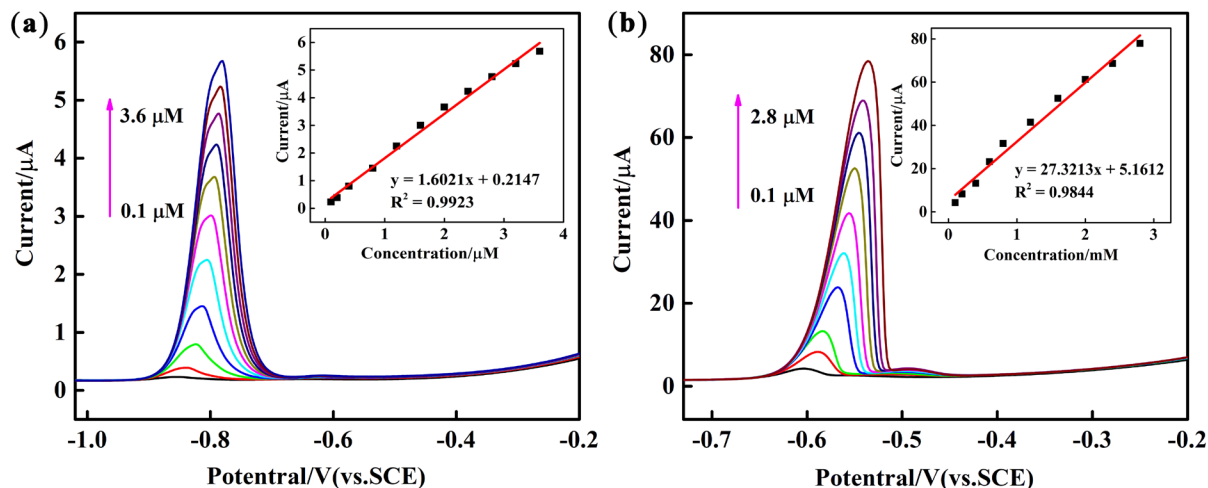


Figure 8. DPV response of the PEDOT/g-C₃N₄ composite-modified GCE for the individual analysis of (a) Cd²⁺ over a concentration range of 0.1 - 3.6 μM; (b) Pb²⁺ over a concentration range of 0.1 - 2.8 μM. The inset shows their linear equations as well as correlation coefficient

图 8. PEDOT/g-C₃N₄ 对 Cd²⁺和 Pb²⁺的单独检测的 DPV 曲线图; (a) Cd²⁺, 线性范围是 0.1~3.6 μM; (b) Pb²⁺, 线性范围是 0.1~2.8 μM; 插图为其各自的浓度 - 电流曲线图

说明 PEDOT/g-C₃N₄ 具有能够同时测定 Cd²⁺和 Pb²⁺的可能性。在图 8 的插图中, 可以看出检测 Cd²⁺的线性浓度范围为 0.1~3.6 μM, 相应的线性方程为 $y(\mu A) = 1.6021x + 0.2147$ ($R^2 = 0.9923$); 检测 Pb²⁺的线性浓度范围为 0.1~2.8 μM。相对应的线性方程为 $y(\mu A) = 27.3213x + 5.1612$ ($R^2 = 0.9844$)。其中 $y(\mu A)$ 代表阳极溶出的电流值, x 代表加入 Cd²⁺和 Pb²⁺的量(μM)。Cd²⁺和 Pb²⁺的最低检测限(LOD)分别为 0.0384 μM 和 0.00641 μM (S/N = 3)。

为了同时测定 Cd²⁺和 Pb²⁺, 在相同的实验条件下, 研究了 PEDOT/g-C₃N₄ 在 0.1 M ABS (pH = 4.5)对同时检测 Cd²⁺和 Pb²⁺的线性关系。图 9 为 PEDOT/g-C₃N₄ 检测 Cd²⁺和 Pb²⁺的 DPV 曲线图以及 Cd²⁺和 Pb²⁺的检测线性方程和相关系数。从图中可以得知, Cd²⁺和 Pb²⁺的线性范围为 0.1~2.8 μM, Cd²⁺和 Pb²⁺的检出限为 0.0547 μM 和 0.00794 μM。说明 PEDOT/g-C₃N₄ 在一定浓度范围内, 也可以对 Cd²⁺和 Pb²⁺同时检测。

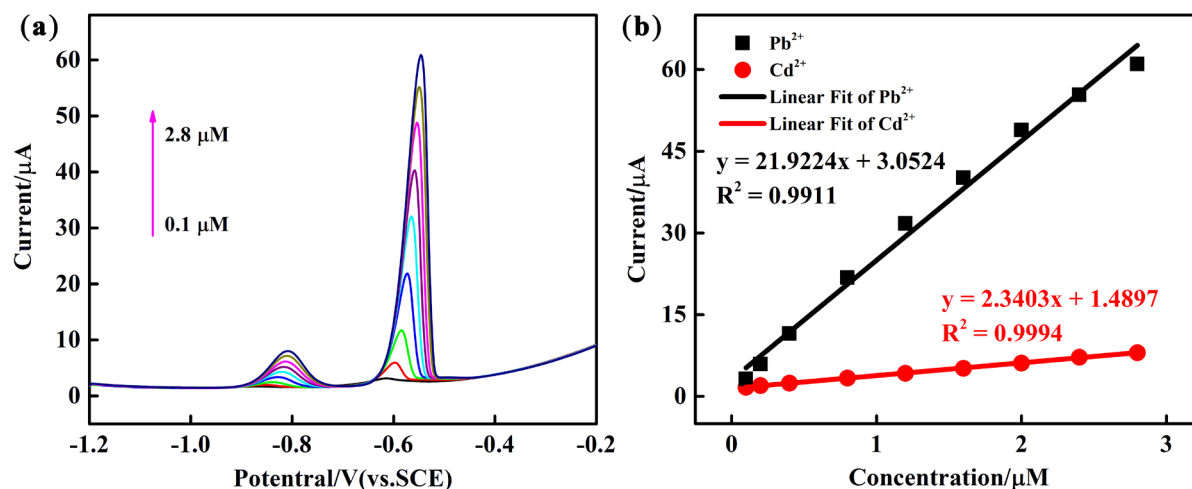


Figure 9. (a) DPV response of the PEDOT/10wt%g-C₃N₄ composite-modified GCE for the simultaneous analysis of Cd²⁺ and Pb²⁺ over a concentration range of 0.1 - 2.8 μM; (b) the respective calibration curves of Cd²⁺ and Pb²⁺

图 9. (a) PEDOT/10wt%g-C₃N₄ 改性电极对 Cd²⁺ (0.1~2.8 μM) 和 Pb²⁺ (0.1~2.8 μM) 同时检测的 DPV 曲线图; (b) 检测 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 分别对应的浓度 - 电流曲线图

对 PEDOT/g-C₃N₄ 修饰的电极进行离子干扰研究, 从图 10(a) 可以看出, 在 1 μM Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 分析标准溶液中, 加入浓度为 5 倍检测标准液的干扰金属阳离子如 Zn²⁺, Ni²⁺, Na⁺, Mn²⁺, Li⁺, K⁺。结果表明, PEDOT/g-C₃N₄ 修饰的电极对部分金属具有较好的抗干扰能力, 其检测 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的峰值电流略有变化, 误差低于 ±10%。图 10(b) 可以看出, 复合物修饰电极在 7 天内具有较好的循环稳定性, 对于同时检测 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 具有一定的实际应用价值。

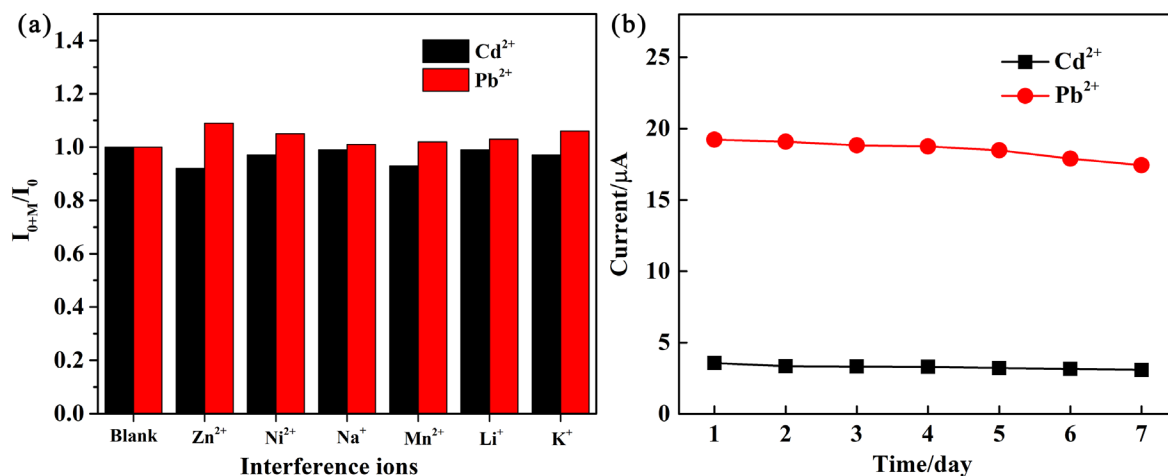


Figure 10. Interference of (a) metal ions (10-fold concentration) on the peak currents of Cd²⁺ and Pb²⁺ simultaneous detection; (b) Stability curves of PEDOT/g-C₃N₄/GCE

图 10. (a) PEDOT/g-C₃N₄ 改性电极的离子干扰图; (b) PEDOT/g-C₃N₄ 改性电极的循环寿命图

4. 结论

本文采用化学氧化法制备了 PEDOT/g-C₃N₄ 复合材料, 通过各种表征手段对其进行了结构分析同时应用于对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的电化学测定。结果表明, g-C₃N₄ 作为复合相的加入增加了活性位点(-NH)和(-NH₂), 增强了复合材料对 Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的吸附能力; 同时 PEDOT 与 g-C₃N₄ 之间相互的 π - π 作用, 提高了复合材

料的导电性, 发挥出了各自组分的协同效应。最后的性能表明: 复合材料对 Cd^{2+} 的线性检测浓度范围为 0.1~3.6 μM ; Pb^{2+} 的线性浓度范围为 0.1~2.8 μM ; Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的最低检测限(LOD)分别为 0.0384 μM 和 0.00641 μM (S/N = 3)。PEDOT/g- C_3N_4 复合材料有望在环境检测重金属离子方面有所发展。

基金项目

感谢国家自然科学基金(No. 21564014)。

参考文献

- [1] Aragay, G. and Merkoçi, A. (2012) Nanomaterials Application in Electrochemical Detection of Heavy Metals. *Electrochimica Acta*, **84**, 49-61. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.044>
- [2] Che, D. and Ray, A.K. (2001) Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, **56**, 1561-1570. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00383-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00383-3)
- [3] Bakker, E. and Qin, Y. (2006) Electrochemical Sensors. *Analytical Chemistry*, **78**, 3965-3984. <https://doi.org/10.1021/ac060637m>
- [4] Li, C., Xu, J., Wu, Y., Zhang, Y., Zhang, C., Lei, W. and Hao, Q. (2018) g- C_3N_4 Nanofibers Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Modified Electrode for Simultaneous Determination of Ascorbic Acid and Acetaminophen. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **824**, 52-59. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.07.025>
- [5] Perepichka, I.F., et al. (2002) Hydrophilic Oligo(oxyethylene)-Derivatized Poly(3,4-ethylenedioxythiophenes): Cation-Responsive Optoelectrochemical Properties and Solid-State Chromism. *Chemistry of Materials*, **14**, 449-457. <https://doi.org/10.1021/cm010756c>
- [6] Mouffouk, F. and Higgins, S.J. (2006) A Biotin-Functionalised Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Coated Microelectrode Which Responds Electrochemically to Avidin Binding. *Electrochemistry Communications*, **8**, 15-20. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.10.009>
- [7] Tian, J., Liu, Q., Ge, C., Xing, Z., Asiri, A.M., Al-Youbi, A.O. and Sun, X. (2013) Ultrathin Graphitic Carbon Nitride Nanosheets: A Low-Cost, Green, and Highly Efficient Electrocatalyst toward the Reduction of Hydrogen Peroxide and Its Glucose Biosensing Application. *Nanoscale*, **5**, 8921-8924. <https://doi.org/10.1039/c3nr02031b>
- [8] Gu, H., Zhou, T. and Shi, G. (2015) Synthesis of Graphene Supported Graphene-Like C_3N_4 Metal-Free Layered Nanosheets for Enhanced Electrochemical Performance and Their Biosensing for Biomolecules. *Talanta*, **132**, 871-876. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.09.042>
- [9] Bojdys, M.J., Jens-Oliver, M., Markus, A. and Arne, T. (2010) Ionothermal Synthesis of Crystalline, Condensed, Graphitic Carbon Nitride. *Chemistry—A European Journal*, **14**, 8177-8182. <https://doi.org/10.1002/chem.200800190>
- [10] Martha, S., Nashim, A. and Parida, K.M. (2013) Facile Synthesis of Highly Active gC 3 N 4 for Efficient Hydrogen Production under Visible Light. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 7816-7824. <https://doi.org/10.1039/c3ta10851a>
- [11] Zhou, X., Bei, J., Li, L., Feng, P., Wang, H., Hao, Y. and Fang, Y. (2012) A Carbon Nitride/ TiO_2 Nanotube Array Heterojunction Visible-Light Photocatalyst: Synthesis, Characterization, and Photoelectrochemical Properties. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 17900-17905. <https://doi.org/10.1039/c2jm32686h>
- [12] Eren, E., Celik, G., Uygun, A., Tabačiarová, J. and Omastová, M. (2012) Synthesis of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Titanium Dioxide Nanocomposites in the Presence of Surfactants and Their Properties. *Synthetic Metals*, **162**, 1451-1458. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.06.014>
- [13] Yang, Y., Jiang, Y., Xu, J. and Yu, J. (2007) Conducting Polymeric Nanoparticles Synthesized in Reverse Micelles and Their Gas Sensitivity Based on Quartz Crystal Microbalance. *Polymer*, **48**, 4459-4465. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.005>
- [14] Yang, L., Jamal, R., Liu, F., Wang, Y. and Abdiryim, T. (2017) Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence. *RSC Advances*, **7**, 8625-8626. <https://doi.org/10.1039/C7RA90008B>
- [15] Xu, J.M., Chan, H.S.O., Ng, S.C. and Chung, T.S. (2002) Polymers Synthesized from (3-alkylthio)thiophenes by the FeCl_3 Oxidation Method. *Synthetic Metals*, **132**, 63-69. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00214-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00214-X)
- [16] Pomerantz, M., Chaloner-Gill, B., Harding, L.O., Tseng, J.J. and Pomerantz, W.J. (1993) Poly(2,3-dihexylthieno[3,4-b]pyrazine). A New Processable Low Band-Gap Polyheterocycle. *Cheminform*, **24**, 1672-1673.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org