



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/eng](http://www.elsevier.com/locate/eng)



Research  
Water Pollution Control—Article

## 基于金纳米/介孔氧化镍/泡沫镍纳米复合材料的微型电极用于地下水重金属检测

薛博元<sup>a,#</sup>, 杨倩<sup>a,#</sup>, 夏楷东<sup>a,b,#</sup>, 李志宏<sup>b</sup>, 陈宇徽<sup>c</sup>, 张大奕<sup>d,\*</sup>, 周小红<sup>a,e,\*</sup>

<sup>a</sup> State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China

<sup>b</sup> National Key Laboratory of Science and Technology on Micro/Nano Fabrication, Institute of Microelectronics, Peking University, Beijing 100871, China

<sup>c</sup> Shenzhen Key Laboratory of Photonic Devices and Sensing Systems for Internet of Things, Guangdong and Hong Kong Joint Research Centre for Optical Fiber Sensors, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China

<sup>d</sup> College of New Energy and Environment, Jilin University, Changchun 130021, China

<sup>e</sup> The Research Institute of Environmental Innovation (Suzhou), Tsinghua University, Suzhou 215000, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 27 January 2022

Revised 4 May 2022

Accepted 14 June 2022

Available online 5 July 2022

#### 关键词

金纳米颗粒  
介孔氧化镍  
微型电极  
重金属离子  
地下水  
方波伏安法

### 摘要

Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>等重金属是地下水中持久性污染物之一。对这些金属进行频繁监测需要高效、灵敏、经济、可靠的方法。文中提出了一种基于纳米复合材料的微型电极,利用方波伏安电化学分析技术同时检测Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>。文中还提出一种简便的原位水热煅烧法,无需黏合剂即可直接在三维泡沫镍上生长介孔氧化镍,然后用电化学方法在泡沫镍中嵌入金纳米颗粒(AuNP)。介孔氧化镍和AuNP之间低势垒欧姆接触的精心设计,有助于介孔氧化镍内靶标介导的纳米通道限域电子转移。因此,该方法可以同时准确测定重金属Pb<sup>2+</sup>(检测限为0.020 mg·L<sup>-1</sup>,检测范围为2.0~16.0 mg·L<sup>-1</sup>)和Cu<sup>2+</sup>(检测限为0.013 mg·L<sup>-1</sup>,检测范围为0.4~12.8 mg·L<sup>-1</sup>)。此外,地下水中的其他重金属离子和常见干扰离子对电极性能的影响微乎其微,地下水样品加标回收率在96.3%±2.1%和109.4%±0.6%之间。此电极结构紧凑、形状灵活、功耗低,而且可以远程操作,这为现场检测地下水中的重金属开辟了新的技术路径,进而展示了在环境监测领域进行革新的潜力。

© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>等重金属污染源于大规模采矿活动、制造业以及工业废物的随意排放。这些污染给地下水环境造成了严重破坏[1]。地下水中高浓度的重金属离子对全球数百万人的健康造成危害,对于以地下水为主要饮用水源的发展中国家的弱势社区影响尤为严重。由于工业生产、农业种植、海水入侵、石油泄漏等频繁的人类活动,地下水

环境呈现显著的多样性和复杂性,这使得地下水源中重金属检测变得十分困难[2]。目前已有多种重金属仪器分析技术,包括原子吸附光谱法(AAS)[3–4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)[5–6]和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)[7–8]。然而,这些技术相对复杂,依赖于精密仪器和专业操作人员,限制了其在某些应用场景中的使用。因此,迫切需要开发高效、灵敏、经济、可靠且可对地下水进行现场监测的检测技术,这是一项长期艰巨的挑战。

\* Corresponding authors.

E-mail addresses: zhangdayi@tsinghua.org.cn (D. Zhang), xhzhou@mail.tsinghua.edu.cn (X. Zhou).

# These authors contributed equally to this work.

2095-8099/© 2022 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: *Engineering*, 2023, 27(8): 199–208

引用本文: Boyuan Xue, Qian Yang, Kaidong Xia, Zhihong Li, George Y. Chen, Dayi Zhang, Xiaohong Zhou. An AuNPs/Mesoporous NiO/Nickel Foam Nanocomposite as a Miniaturized Electrode for Heavy Metal Detection in Groundwater. *Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.06.005>

最近, 用于测定一系列重金属的各种光学和电学传感器设计研发取得了巨大进步, 包括比色法[9]、荧光法[10]、场效应晶体管[11]和电化学传感器[12]。传感器具有操作简便、响应迅速、成本低廉和灵敏度高等优点, 是传统仪器分析技术的有益补充。此外, 采用电化学分析技术的电化学传感器还具有多项固有优势, 如稳定性高、不易受样本浑浊的影响等[13]。最近, 随着材料科学和合成表征工具的快速发展, 涌现出越来越多的新型纳米材料。基于纳米材料的重金属传感装置具有易于微型化、检测性能优异等优点, 有望为医疗诊断、食品安全和环境监测等多个领域带来变革。其中, 原子级厚度(一般小于5 nm)的二维(2D)纳米片层材料, 如石墨烯、六方氮化硼、金属(氢)氧化物和过渡金属二硫化物等, 因其优异的物理、化学、光学和电学特性而备受传感领域研究人员的青睐[14]。在众多不同类型的二维纳米片中, 二维金属氧化物纳米片因其优异的结晶度、更合适的德拜长度、高比表面积和电子空间限域效应而受到广泛关注[15]。二维氧化镍(NiO)纳米片是一种P型半导体, 具有八面体晶体结构和3.6~4.2 eV的带隙[16]。八面体结构中Ni<sup>2+</sup>和Ni<sup>3+</sup>之间的氧化还原电子转移赋予了氧化镍优于其他金属氧化物的电催化特性[17]。其等电点约为11~12, 高于其他二维片状氧化物(如ZnO、ZrO<sub>2</sub>和TiO<sub>2</sub>) [18]。然而, 由于载流子传输效率较低, 导致其电导率性能和检测灵敏度较低, 这成为限制这种材料广泛应用的重要瓶颈[19]。

具有均匀介孔结构的二维氧化镍纳米片可有效提高材料比表面积和导电性, 同时进一步提升二维金属氧化物纳米片的电化学和形态学优势。凭借显著增加的比表面积、电化学活性位点和双极板效应, 二维介孔氧化镍纳米片成为超级电容器和锂离子电池等储能领域的优秀电极材料[20-21]。然而, 由于材料处理和运用方面的困难, 将二维介孔氧化镍纳米片作为电化学传感材料存在困难。例如, 二维介孔氧化物纳米片在合成后一般需要与辅助材料(如黏合剂)混合, 然后被涂覆在电极基底上并干燥, 这大大影响了电极的导电性[22]。此外, 使用表面活性剂或结构导向剂通常会导致纳米片聚集或形成花状微球, 从而降低电极的比表面积并减少电极的活性位点[23]。有研究者提出了一种无黏合剂的原位制备法, 即在电极基底上预先合成前驱体结构, 然后再获得二维纳米片结构[24]。然而, 这种方法需要在合成前驱体时添加化学试剂, 会导致与电极基底的接触不稳定。虽然在二维氧化物纳米片上形成均匀分布的介孔结构可以改善其物理和化学性质, 从而在一定程度上提高电子传输性能, 但氧化物材料本身导电性较差, 极大地限制了它们在构建阻抗型或电流型电化学

传感器方面的应用[25]。

有研究发现纳米贵金属材料, 如金纳米颗粒(AuNP), 其功函数大于氧化镍电子亲和能和带隙能的总和, 能够提供与电活性氧化镍类似的晶格, 生成外延界面, 从而形成低势垒欧姆接触和小肖特基势垒[21]。受这些现象的启发, 本文介绍了一种基于AuNP电沉积介孔氧化镍/泡沫镍的微型电极, 可同时检测Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>。在该平台中, 我们采用了一种简单的原位水热煅烧法, 在不添加化学试剂的情况下, 即可在泡沫镍上直接生长出无黏合剂的介孔氧化镍。此外, 我们还利用电沉积反应创新性地在电极中添加了AuNP, 通过低电阻金属/半导体欧姆接触克服了氧化镍电极导电率低和检测灵敏度低的不足。除了成本低廉、操作简单(无需预处理)外, 该电极经过优化运行参数后可测定不同类型地下水中的Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>检测限低至0.020 mg·L<sup>-1</sup>, Cu<sup>2+</sup>检测限低至0.013 mg·L<sup>-1</sup>。

## 2. 材料和方法

### 2.1. 材料和试剂

Pb<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>和其他干扰离子(K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cr<sup>6+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Hg<sup>+</sup>和Cd<sup>2+</sup>)的标准溶液购自阿拉丁生化科技股份有限公司(中国)。盐酸(HCl, 36%)、浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 98%)和氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>)购自Sigma-Aldrich有限公司(中国)。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)-K30和电解质系列(HAC、NaAC、K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]和K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·3H<sub>2</sub>O)购自国药集团化学试剂北京有限公司。磷酸盐缓冲溶液(PBS, 0.1 mol·L<sup>-1</sup>, pH 7)由0.1 mol·L<sup>-1</sup>的Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O和0.1 mol·L<sup>-1</sup>的NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O储备液混合配制而成[V(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O): V(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) = 81:19]。所有试剂均为分析纯, 使用超纯水(Milli-Q; Millipore, 美国; 18.2 MΩ·cm<sup>-1</sup>)配制, 无需进一步纯化。

泡沫镍(厚度为1.5 mm, 孔隙密度为110个·in<sup>-1</sup>, 面密度为380 g·m<sup>-2</sup>)购自太原锂源锂电科技中心。

### 2.2. 仪器

使用Rigaku D/Max-2400 X射线衍射仪进行X射线衍射(XRD), 参数设置为40 kV管电压、60 mA管电流和5°~110°扫描角度范围。将获得的元素峰相关数据与衍射物质标准对比卡[粉末衍射标准联合委员会(JCPDS)]进行对比。

使用美国Thermo Scientific Escalab 250Xi型光电子能谱仪进行X射线光电子能谱分析(XPS), X射线光斑波

长参数为 500  $\mu\text{m}$ 。所有 XPS 光谱均通过 284.8 eV 的 C 1s 线校正。

使用德国蔡司 GEMINISEM 550 扫描电子显微镜 (SEM) 进行场发射扫描电子显微分析, 采用 Inlens 成像模式, 加速电压为 15 kV, 真空度为  $1 \times 10^{-7}$  Pa。

使用蔡司 GEMINISEM 550 X 射线能谱分析仪 (INCA ENERGY 型, Oxford 仪器公司, 英国) 进行能量色散 X 射线光谱分析 (EDS)。

使用美国 FEI Tecnai G2 F20 场发射透射电子显微镜 (TEM) 进行场发射透射电子显微分析、高分辨率 TEM (HRTEM) 和选区电子衍射 (SAED)。加速电压设定为 200 kV, 灯丝电压设定为 3.7 kV。高分辨率晶格尺寸由 Gatan 数字显微照相软件 (2.3 版) 进行测量。为便于观察, 将一小部分 AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍纳米复合材料放入适量的无水乙醇中进行超声处理, 以去除泡沫镍中的纳米结构 AuNP/介孔氧化镍复合材料或介孔氧化镍纳米片。然后, 将超声处理过的无水乙醇溶液滴在硅片上, 置于碳膜上进行检测。

使用日本 Microtrac BELSORP-Max 分析仪收集氮气吸附-脱附等温线数据, 并使用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型模拟孔径分布。

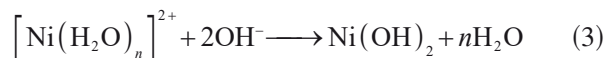
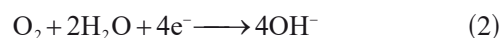
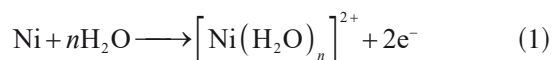
使用 Thermo Scientific SOE-129 光谱仪进行电感耦合等离子体-光发射光谱分析 (ICP-OES)。

### 2.3. 制备基于纳米复合材料的微型电极

考虑到无黏合剂电极在传感和储能方面的优异性能 [22,26], 我们提出一种简便的原位水热煅烧法, 可直接在泡沫镍上形成无黏合剂的介孔氧化镍, 然后在介孔氧化镍/泡沫镍复合材料上电化学沉积 AuNP (图 1)。具体而言, 原位水热煅烧法先在水热条件下, 通过原位氧化泡沫

镍, 在超纯水 (不含镍和其他添加剂) 中合成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片, 然后利用高温煅烧将  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  薄片转化为介孔氧化镍纳米片, 从而实现在泡沫镍上直接生长介孔 NiO 纳米片。

首先, 我们提出了一种简单方便的原位水热反应法在泡沫镍上直接生长  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  纳米片 (图 1 中的步骤 I), 即在超纯水 (不含镍和其他添加剂) 中将镍原位氧化生成  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  纳米片, 这与我们之前的研究 [26] 类似。简而言之, 将泡沫镍切割成  $3.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$  的小块, 在 20% 的盐酸中彻底超声处理 10 min, 然后静置 2 h 以去除表面氧化杂质层。然后, 用无水乙醇和超纯水超声清理泡沫镍以去除吸附的盐酸。最后, 将泡沫镍在  $70^\circ\text{C}$  的烘箱中恒温干燥 2 h, 然后储存在室温环境中。接下来, 将一部分泡沫镍浸入装有 75% 超纯水的聚四氟乙烯不锈钢水热高压釜 (50 mL) 的内腔中, 然后将水热高压釜密封, 并在  $110^\circ\text{C}$  的恒温鼓风机中放置 24 h。自然冷却至室温后, 取出样品, 随后在  $70^\circ\text{C}$  的温度下干燥。水热处理法涉及的反应方程式如下:



接下来, 为了在泡沫镍上形成介孔氧化镍纳米片 (图 1 中的步骤 II), 需要将制备好的  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  纳米片/泡沫镍切割成  $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$  的小块, 放入坩埚釜中。在没有任何保护气或封闭坩埚盖的马弗炉中, 以  $8^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速度将  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  纳米片/泡沫镍加热至  $350^\circ\text{C}$  并保持 30 min, 然后自然冷却至室温。高温煅烧过程的反应方程式如下:

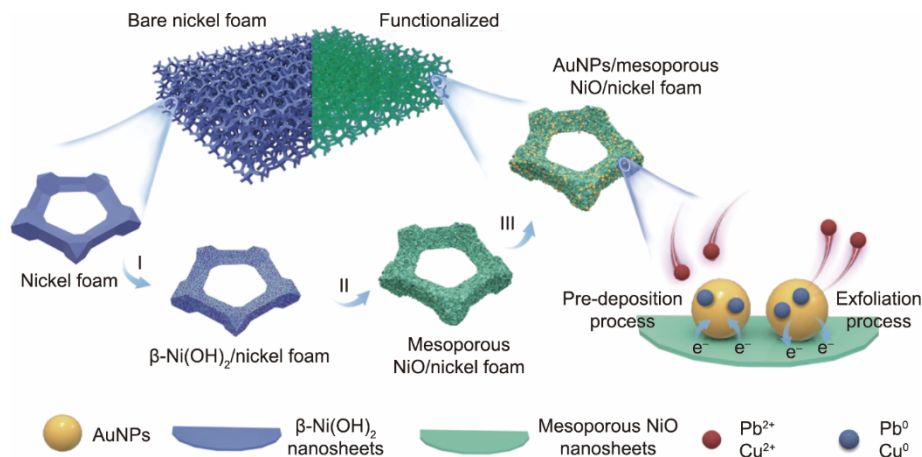
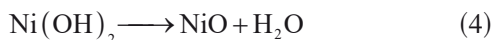
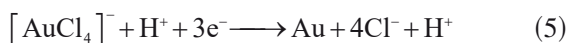


图 1. 纳米复合材料电极的制备和重金属离子检测原理示意图。步骤 I: 无黏合剂的  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  纳米片/泡沫镍; 步骤 II: 介孔氧化镍/泡沫镍; 步骤 III: AuNPs/介孔氧化镍/泡沫镍纳米复合电极。



最后, 为了制备基于纳米复合材料的电极 (图1中的步骤III), 将制备好的介孔氧化镍/泡沫镍电极切割成  $0.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$  的小块, 去除电极夹接触区, 将剩余的  $0.5 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  大小作为电沉积 AuNP 的最佳区域 (附录A中的图S1)。电沉积过程在三电极系统下进行, 即以 AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极为工作电极, 以铂片电极为对电极, 以负载饱和和氯化钾的 Ag/AgCl 为参比电极。电解液为 50 mL 的  $\text{HAuCl}_4$  ( $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 水溶液, 电沉积电位设定为  $-0.2 \text{ V}$ , 电沉积时间设定为 120 s, 电沉积温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。随后, 用超纯水仔细清洗电极, 用氮气干燥, 并在干燥的室温下保存直至使用。反应方程式如下所示:



## 2.4. 传感机制

本文使用方波伏安法 (SWV) 这一电化学分析技术来测定  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ , 测定过程可分为预沉积和剥离两个主要步骤 (图1)。在预沉积过程中, 电解液中的正价重金属离子 ( $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ ) 首先扩散到工作电极 (阴极) 表面获得电子, 从而在恒定电位下被还原为零价态金属。在预沉积后, 零价态金属由阳极方向的恒定方波电压扫描被再氧化。在快速氧化过程中, 可以观察到较高的溶解电流峰, 并且溶出电流的峰值电位是不同类型重金属离子数量的函数。用 SWV 法检测到的特定电位下的电流信号与目标金属离子浓度成正比。

利用上述三电极体系进行基于 SWV 的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  电化学检测。检测参数如下: 扫描电位范围为  $-0.8 \sim 0.6 \text{ V}$ , 振幅为  $25 \text{ mV}$ , 电位增量为  $8 \text{ mV}$ , 方波频率为  $25 \text{ Hz}$ , 灵敏度为  $10^{-2}$ 。电解液为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的乙酸-乙酸钠缓冲液 ( $\text{pH} 4.6$ ), 预沉积电位为  $-0.9 \text{ V}$ , 沉积时间为  $300 \text{ s}$ 。在每个阶段, SWV 测试后重金属剥离的剥离电位为  $0.6 \text{ V}$ , 剥离时间为  $200 \text{ s}$ 。所有测试均在室温下使用 CHI600C 电化学工作站进行, 控制软件版本为 CHI1140C (中国)。误差线为重复三次实验数据的标准偏差。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 纳米复合材料电极的表征

从图1中步骤I和步骤II前后电极的 SEM 图像 [图2 (a) 和 (b), 插图为放大图像] 可以看出, 经过无镍盐和无添加剂的简单水热处理后, 泡沫镍上完全覆盖了具有均匀介孔分布的二维氧化镍纳米片。氧化镍纳米片上均匀分

布的介孔结构尺寸小于  $15 \text{ nm}$  [图2 (b) 中的插图]。值得注意的是, 水热生长时间是影响电极形态的一个关键问题, 我们对其进行了深入研究和优化 (附录A中的图S2)。图2 (c) 清晰地表明, 在图1中的步骤III之后, 均匀分散的 AuNP 成功地电化学沉积在介孔氧化镍纳米片的表面, 并且没有破坏介孔氧化镍/泡沫镍电极上纳米片丛林的原始网络结构。值得一提的是, 实验人员在 SEM 分析之前进行了超声波处理 ( $< 5 \text{ s}$ ), 这可能促成了 AuNP 在表面上的均匀分布。然而, 六方紧密堆积 (HCP) 氧化镍纳米片晶体结构、介孔结构和 AuNP 晶体结构并未受到影响, 这说明电极的纳米结构形态具有极佳的稳定性。对泡沫镍、介孔氧化镍/泡沫镍和 AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍的表面进行 XRD 分析 [图2 (d)], XRD 图谱证实, 峰值出现在  $2\theta = 38.20^\circ$ 、 $44.40^\circ$ 、 $64.60^\circ$ 、 $77.50^\circ$  和  $98.10^\circ$  处 (以三角形表示), 与金 (JCPDS, No. 04-0784) 的 (111)、(200)、(220)、(311) 和 (400) 晶面一致 [27]。

如图2 (e) 所示, 循环伏安法 (CV) 揭示了纳米复合材料电极的电化学行为。CV 过程使用上述三电极体系进行, 扫描速率设定为  $49 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电解液为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的中性 PBS 缓冲溶液, 其中含有  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。与水热反应前的泡沫镍相比 [图2 (e) 中的曲线1],  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  纳米片/泡沫镍形成后的氧化还原电流增加 [图2 (e) 中的曲线2], 说明丰富的二维  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  纳米片支持  $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}(\text{OH})$  的转化, 从而增强电子转移特性, 产生了更强的氧化还原电流。然而, 由于二维  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  纳米片的导电率较低, 改善系数受限。当  $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$  纳米片/泡沫镍电极经过高温煅烧形成介孔氧化镍/泡沫镍时, 氧化还原电流信号明显升高 [图2 (e) 中的曲线3], 原因可能是: ①介孔结构的形成扩大了电极的比表面积; ②存在大量的缺氧空位, 相当于高浓度的氧化镍空穴掺杂 [28]。在介孔氧化镍/泡沫镍上进一步电沉积 AuNP 后, 氧化还原峰值电流继续增大 [图2 (e) 中的曲线4]。出现这一现象的可能原因是: ①电极比表面积进一步增大; ②介孔氧化镍纳米片与 AuNP 之间形成了低势垒欧姆接触 [29]。不同扫描速率下的 CV 值 (附录A中的图S3) 以及经 Sevcik 方程证实的有效表面积 (附录A中的注释S1和图S4), 也展示了电极处于不同制备步骤时的电化学和物理特性的变化。

选取电极同一区域, 运用 TEM、HRTEM 和 SAED 进一步研究了 AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍的形貌特性。如 TEM 所示 [图3 (a)], AuNP 随机分布在介孔氧化镍纳米片层的表面, 从而促进密切的相互作用。AuNP 在介孔氧化镍纳米片上的均匀分布可归因于以下几点: ①电解液中

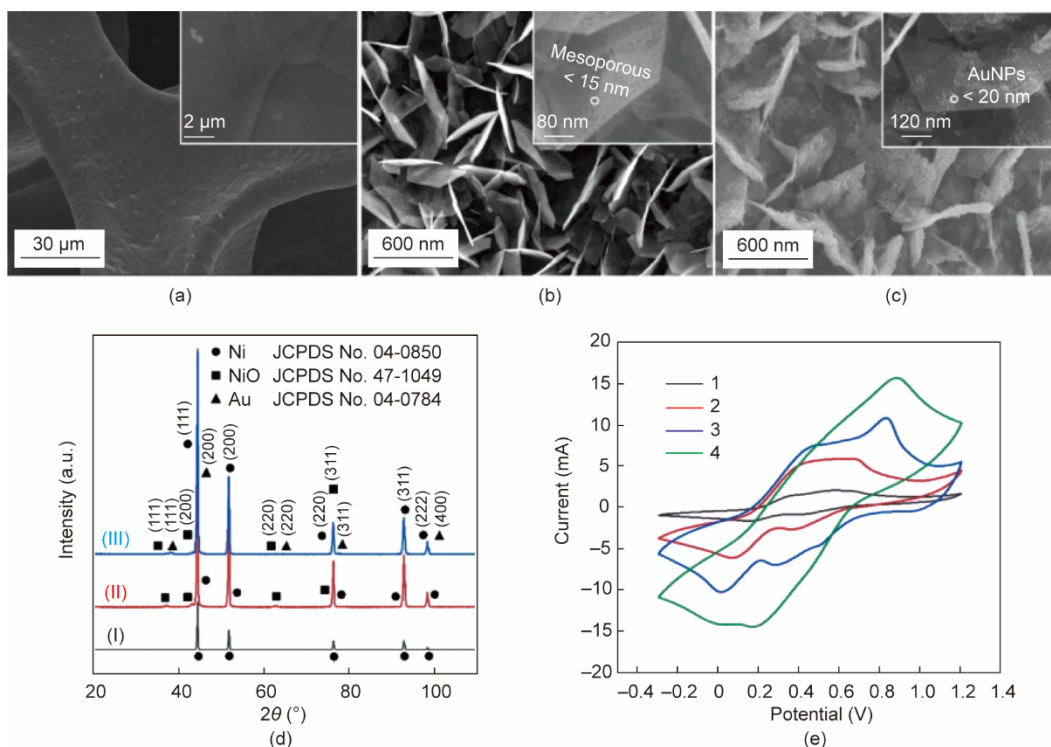


图2. AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极在不同制备阶段的物理和化学表征。(a) 泡沫镍；(b) 介孔氧化镍/泡沫镍；(c) AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍的SEM图像；(d) AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍纳米复合材料电极的XRD光谱 (I. 泡沫镍；II. 介孔氧化镍/泡沫镍；III. AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍)；(e) AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极在不同制备阶段的循环伏安 (CV) 曲线[1. 泡沫镍；2.  $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> 纳米片/泡沫镍；3. 介孔氧化镍/泡沫镍；4. AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍]。

混入了中等链长的PVP-K30以提高纳米颗粒的形成速率，避免颗粒聚集形成金膜；②二维无序介孔氧化镍纳米片从物理上阻止了AuNP重新聚集；③铂片电极作为AuNP附着处的对电极，有助于电沉积，因为金(4.08 Å)和铂(3.92 Å)的半径和晶格差异可高达4.08% [30]。电极的HRTEM图像[图3 (b)]进一步证实，阴暗区清晰可见0.24 nm和0.204 nm的晶格条纹，这与金(JCPDS, No. 04-0784)的(111)和(200)晶面指数非常吻合。同时，明亮区0.24 nm和0.21 nm的晶格条纹与绿镍矿(JCPDS, No. 47-1049)的(111)和(200)晶面指数一致[31]。此外，两个存在明显亮点的衍射环表明相应的纳米结构具有良好的结晶性，并与金(220)和绿镍矿(200)的晶面指数相对应[图3 (b)中的插图]，这与图2 (d)中的XRD图谱一致。

为了进一步研究不同制备步骤下AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极的表面结构，研究者进行了氮气吸附-解吸试验(附录A中的图S5)，并采用Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法分析等温线，以测定孔径分布。介孔氧化镍/泡沫镍和AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极的等温线构象显示，两者都属于IV型等温线(Brunauer分类)，具有H3型回滞环[国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分类]，如图S5中的插图所示，说明电极材料具有大比表面积和介

孔结构。介孔氧化镍/泡沫镍的孔径分布为2~130 nm(中心为2~10 nm)[图S5 (a)]。电沉积后，AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍的孔径变为2~150 nm(中心为10~50 nm)[图S5 (b)]。出现该现象是因为AuNP的沉积覆盖了部分介孔，形成了三维网络结构，最终扩大了孔径分布范围。

EDS进一步显示，除了电极表面大量的镍(氧化镍和泡沫镍)外，还检测到明显的金(AuNP)特征峰[图3 (c)]。图3 (d)中的XPS全谱显示了C、Ni、Au和O在不同结合能下的峰。C 1s峰可以用样本使用和储存过程中的碳污染来解释[32]。Ni峰[图3 (e)]显示了856.5 eV和873.8 eV的两个特征结合能，结合能隙为17.3 eV，分别对应Ni 2p<sub>3/2</sub>和Ni 2p<sub>1/2</sub>峰[24]。主峰与861.4 eV和880.5 eV的两个宽峰同时出现，分别对应Ni 2p<sub>3/2</sub>和Ni 2p<sub>1/2</sub>卫星峰。这些现象与电极基底上存在HCP结构的氧化镍纳米片一致。此外，结合能84.94 eV和88.59 eV处有两个特征峰[图3 (f)]，结合能隙为3.65 eV，对应Au<sup>0</sup>峰[33]。如图3 (g)所示，O 1s的特征光谱在530.1 eV和531.8 eV处出现特征峰。531.8 eV处的峰代表氧化镍中的Ni-O键，而530.1 eV处的峰表示由于电极的高比表面积结构而松散束缚于电极表面的吸收氧[25]。

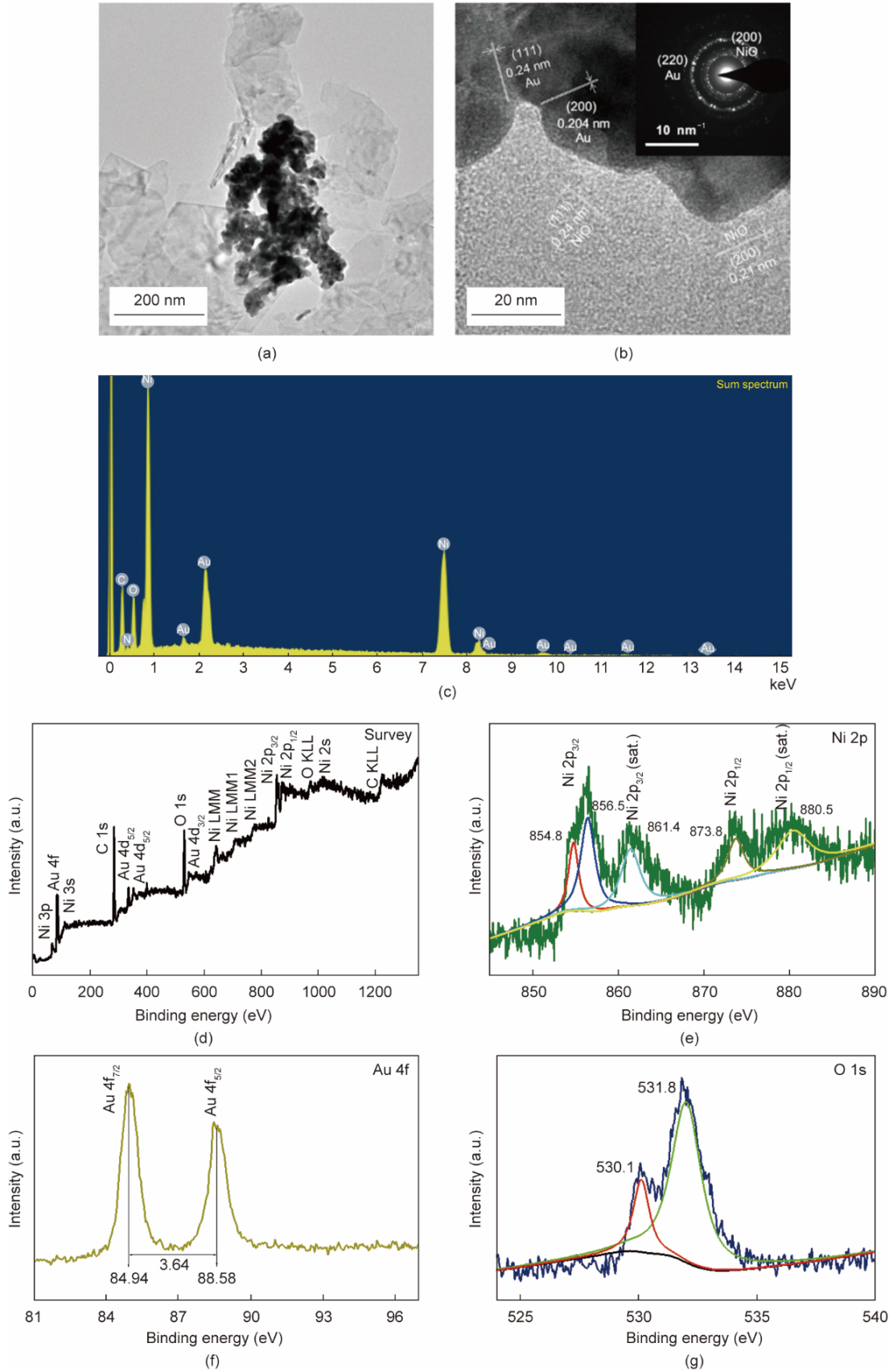


图3. AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极的表面表征。AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极的TEM (a)、HRTEM (b) 和 (b) 中 SAED 图像的插图；(c) HR-TEM 区域的 EDS 光谱；AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极的 XPS 光谱：(d) 全光谱；(e) Ni 2p；(f) Au 4f；(g) O 1s。

### 3.2. 重金属离子的电化学检测

表征 AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  响应能力的方式是测试该电极对电解液中不同浓度  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的 SWV 响应电流信号。如图 4 (a) 所示, 随着  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  浓度的增加, 相应的 SWV 电流信号也随之增强。 $\text{Pb}^{2+}$  产生的峰值电流信号电位范围为  $-0.5 \sim -0.4 \text{ V}$ , 而  $\text{Cu}^{2+}$  产生的峰值电流信号电位范围为  $0.1 \sim 0.3 \text{ V}$  [34–35]。将峰值电流信号与浓度拟合后, 可得电极对  $\text{Pb}^{2+}$  的定量范围约为  $2.0 \sim 16.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  [图 4 (b)], 对  $\text{Cu}^{2+}$  的定量范围约为  $0.4 \sim 12.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  [图 4 (c)]。在信噪比 ( $S/N$ ) = 3 的要求下, 计算得出  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的检测限 (LOD) 分别为  $0.020 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.013 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。随着导电性能提高[图 2 (c) 中的曲

线 4], 对目标分析物的检测灵敏度也随之提高, 这得益于介孔氧化镍和 AuNP 之间的低势垒欧姆接触 (图 5) 以及电极设计中受纳米通道约束的电子转移。

详言之, 当半导体和金属的能带水平具有相当大的费米能级差异时, 尽管研究表明复合电阻可以通过半导体和金属的协同效应来调节, 但还是会出现无效导电的整流接触[36]。由于带隙排列, 只有当半导体的总费米能级和导带能之和小于或等于金属的功函数, 使得带隙对齐时, 才能补偿导电性差的整流接触[37]。对于 P 型半导体, 其功函数必须小于金属的功函数 ( $\Phi_s < \Phi_m$ ) 才能形成低势垒欧姆接触[38–39]。如图 5 所示, AuNP 的功函数高达  $5.10 \text{ eV}$  [40], 可与 P 型氧化镍半导体形成低势垒欧姆接

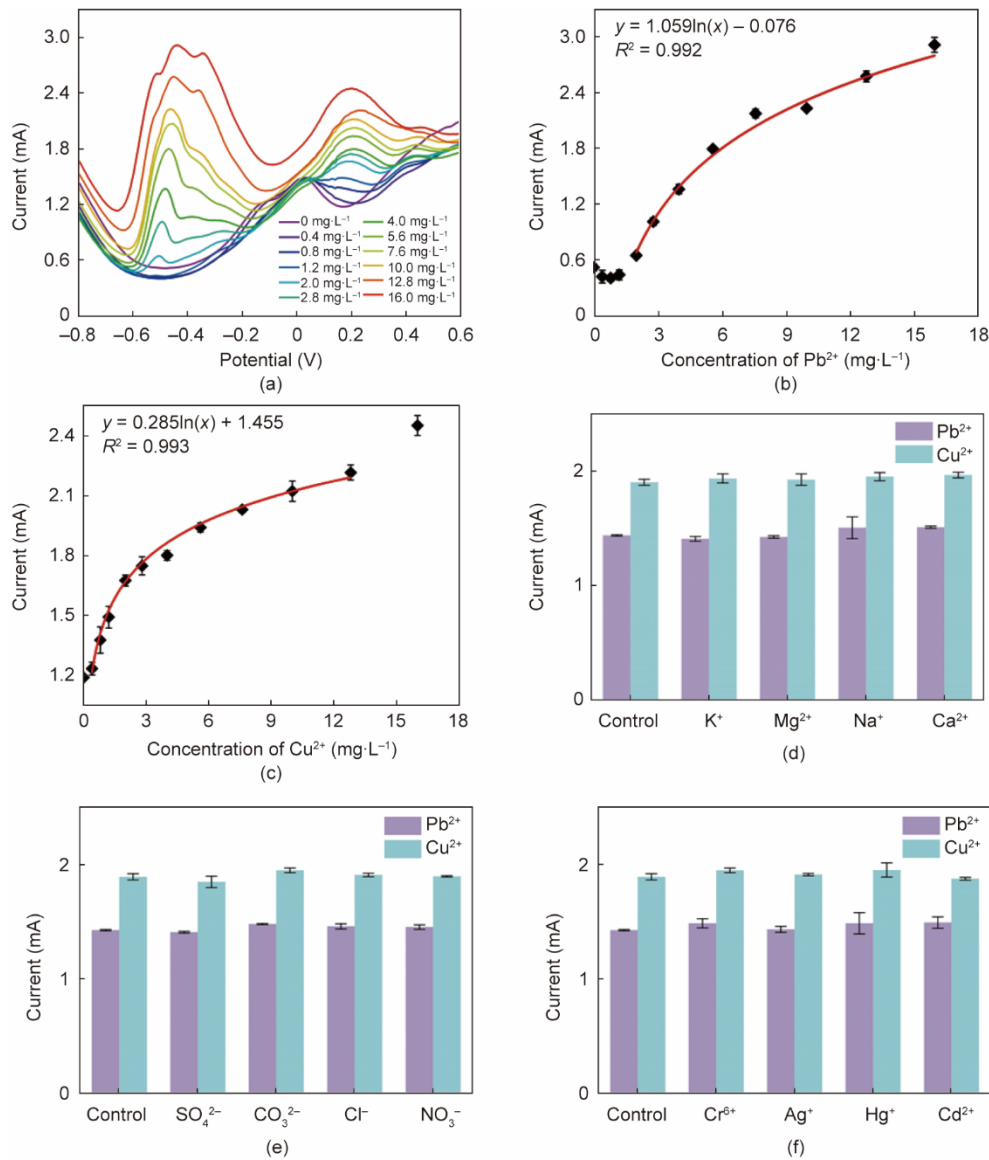


图 4. AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极检测  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  的性能。(a) 电极对电解液中不同浓度  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的 SWV 响应电流信号比较; 电极在  $0 \sim 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内检测  $\text{Pb}^{2+}$  (b) 和  $\text{Cu}^{2+}$  (c) 的校正曲线 ( $n = 3$ ); 采用该方法检测存在其他干扰离子时电极对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  ( $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的选择性 ( $n = 3$ ): (d) 阳离子 ( $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), (e) 阴离子 ( $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), (f) 其他重金属离子 ( $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

触。如果氧化镍的费米能级为 1.40 eV，导带能小于 3.52 eV，则功函数可小于 4.92 eV [41]。因此，氧化镍被推测为最适合与 AuNP 建立欧姆接触的金属氧化物（附录 A 中的表 S1），这使得 AuNP/氧化镍纳米复合结构除了具有优异的导电性能外，还具有快速的电子转移路径[37]。如 TEM 和 HRTEM [图 3 (a) 和 (b)]所示，尽管二维氧化镍纳米片没有完全铺满 AuNP，但氧化镍和 AuNP 之间的低势垒欧姆接触实现了具有高导电性的三维纳米级电极，在部分脱节的氧化镍纳米片结构之间起桥梁作用[29]。

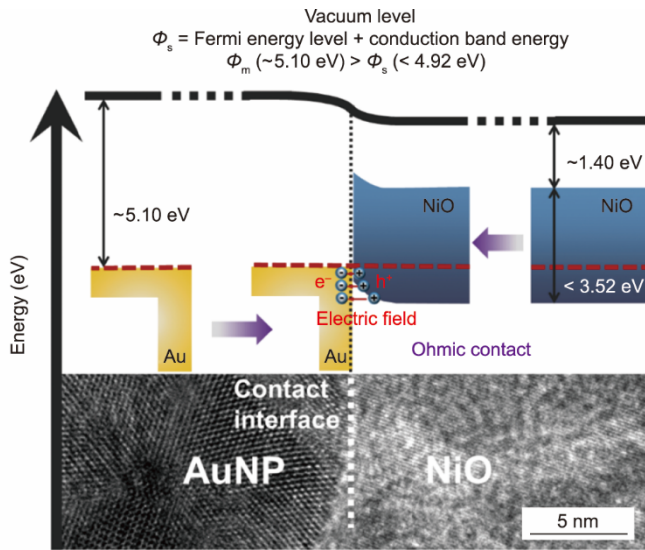


图 5. 能带匹配后 AuNP 与氧化镍纳米片半导体之间的欧姆接触示意图。对于 P 型半导体而言，功函数是费米能级和导带能之和。注意，下方插入的 TEM 图像说明了 AuNP 与氧化镍纳米片半导体之间的结构接触。

在使用 AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极同时检测  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  时，实验加入了各种干扰离子（包括  $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^+$  和  $\text{Cd}^{2+}$ ）以评估电极的选择性[图 4 (d) ~ (f)]。  $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  是地下水中常见的阳离子； $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  是地下水中常见的阴离子； $\text{Cr}^{6+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^+$  和  $\text{Cd}^{2+}$  是地下水中常见的重金属形态[42–43]。添加干扰离子后，电极对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的电流响应几乎保持不变（与对照组的相对标准差为  $\pm 5\%$ ），而且在其他 SWV 扫描电位下没有发现与干扰离子相对应的溶解电流峰。我们将这种良好的选择性归功于氧化镍纳米片的大比表面积及其介孔结构中大量的独立反应空间。因此， $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  易于接触电极表面进行恒定的电位还原，有效避免了与复杂地下水环境中的其他重金属离子络合。这种良好的稳定性和选择性可能也与电极结构的高稳定性有关。原位水热法制备的氧化镍前驱体结构牢固地沉积在泡沫镍上，高温煅烧制备的介孔氧化镍纳米片通过沉积 AuNP 形成了稳定的核

壳状结构，有效提高了电极表面的形态稳定性。值得注意的是，以往的研究表明，检测到的离子的峰值电流信号的位置受工作电极材料的影响很大[44–45]。综上，我们将电极对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的良好选择性归功于本研究制备的 AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍纳米复合材料的独特特性。

为了评估 AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极检测实际地下水样本中  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的能力，我们从内蒙古赤峰采集了 1 号和 2 号地下水样本，从北京采集了 3 号地下水样本。1 号和 2 号样本采自高铅粉尘危险废物处理厂（东经  $120^\circ 02' 42.8''$ 、北纬  $41^\circ 48' 54.6''$ ），年处理量约为  $3 \times 10^4$  t。含水层由细砂层和砾石层组成，地下水位在地下 11.0~18.0 m 之间，不同季节有所波动。据报道，在日常运行过程中，倾倒场的高铅粉尘可能会污染表层土壤，然后通过降雨和渗透进入地下水。3 号样本取自清华大学校园（东经  $116^\circ 20' 4.8''$ 、北纬  $39^\circ 59' 53.1''$ ）。含水层由砂层和砾石层组成，地下水经过加工处理之后为清华大学提供自来水。测定前，先使用  $0.1\ \mu\text{m}$  的尼龙注射过滤器去除水样中潜在的微生物和大颗粒悬浮物，然后使用阳离子交换树脂（Dionex On Guard II-H 色谱柱，Thermo Fisher Scientific，美国）进行预处理。最后，用乙酸-乙酸钠缓冲液将水样 pH 值调节到 4.6，并在水样中添加两种不同标准浓度（ $2\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  和  $4\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$ ，以进行后续 SWV 分析（表 1）。 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的回收率分别为 98.7%~109.4% 和 96.3%~106.0%。所有回收率的变异系数均低于 3.0%，表明该电极在地下水环境中具有良好的稳定性。此外，该结果与 ICP-OES 测定的结果吻合，证明了该技术在地下水环境中同时检测  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的实用潜力和应用前景。介孔结构和金属/半导体欧姆接触使此电极具有优异的电化学性能，从而实现重金属离子浓度的准确快速检测。考虑到电极结构微型化，该技术有望与便携式阻抗分析装置结合，对地下水中的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  进行现场或在线定量检测。

AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极对重金属检测范围广，灵敏度、稳定性高，重复性好，性能与其他已报道的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  测定电极相比具有竞争优势（附录 A 中的表 S2）。电极在制备时采用原位水热煅烧法直接生长介孔氧化镍，并采用电沉积法将 AuNP 嵌入氧化镍，与其他已报道电极相比，具有成本低廉、制备简便的优点，此外，还能够同时检测不同类型的重金属离子。

与其他二维纳米片材料类似，二维氧化镍具有出色的化学和结构稳定性，且其比表面积大、等电点高，具有潜在的表面改性能力。因此，介孔氧化镍纳米片可作为连接和固定低等电点生物大分子（如核酸）的良好平台，表现出了极佳的吸附稳定性[46]。此外，本研究通过在介孔氧



表1 三种地下水样本中Pb<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>的测定结果( $n = 3$ )

Sample	Spiked (mg·L <sup>-1</sup> )	Found		Found		Recovery		Coefficient variation	
		(ICP-OES) (mg·L <sup>-1</sup> )		(this work) (mg·L <sup>-1</sup> )		(this work) (%)		(this work) (%)	
		Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>
1	0	< LOD		< LOD		—		—	
	2.0	1.89	1.99	2.066 ± 0.028	1.995 ± 0.017	103.3	99.8	1.4	0.9
	4.0	3.96	3.85	4.039 ± 0.082	3.865 ± 0.056	101.0	96.6	2.0	1.4
2	0	< LOD		< LOD		—		—	
	2.0	1.99	2.09	2.147 ± 0.012	2.120 ± 0.038	109.4	106.0	0.5	1.9
	4.0	3.94	3.90	4.059 ± 0.101	3.852 ± 0.084	101.5	96.3	2.4	2.1
3	0	< LOD		< LOD		—		—	
	2.0	2.09	1.98	2.172 ± 0.015	1.972 ± 0.022	108.6	98.6	0.7	1.1
	4.0	3.87	3.83	3.947 ± 0.073	3.853 ± 0.086	98.7	96.3	1.8	2.1

化镍和 AuNP 之间形成低势垒欧姆接触，解决了氧化镍纳米片导电性差的问题。总而言之，AuNP/介孔氧化镍/泡沫镍电极不仅有望在电化学传感领域发挥重要作用，而且具有向生物传感领域推广应用的潜力。

## 4. 结论

本文提出了一种基于 AuNPs/介孔氧化镍/泡沫镍电极上的纳米通道电子转移效应的新型电化学传感平台，用于检测地下水中的重金属。该制备工艺具有潜在经济性，且易于大规模制造。除了介孔纳米复合材料的大比表面积之外，在泡沫镍上原位形成的二维氧化镍纳米片以及氧化镍纳米片与 AuNP 之间的低势垒欧姆接触，使得该技术检测灵敏度极高。为了测试该电极作为通用型电化学检测平台的应用潜力，我们在复杂、多变量的样本基质中用其检测 Pb<sup>2+</sup>（检测限为 0.020 mg·L<sup>-1</sup>，检测范围为 2.0~16.0 mg·L<sup>-1</sup>）和 Cu<sup>2+</sup>（检测限为 0.013 mg·L<sup>-1</sup>，检测范围为 0.4~12.8 mg·L<sup>-1</sup>），得到了令人满意的选择性和高灵敏度。此外，得益于微型化、能耗低、性能好等特点，该电极可广泛应用于水环境实时在线分析、污水处理过程检测、水污染应急预警等领域。

## 致谢

本研究得到了国家重点研发计划项目(2019YFC18048 02)的支持。

## Compliance with ethics guidelines

Boyuan Xue, Qian Yang, Kaidong Xia, Zhihong Li,

George Y. Chen, Dayi Zhang, and Xiaohong Zhou declare that they have no conflicts of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.06.005>.

## References

- [1] Herdan J, Feeney R, Kounaves SP, Flannery AF, Storment CW, Kovacs GTA, et al. Field evaluation of an electrochemical probe for *in situ* screening of heavy metals in groundwater. *Environ Sci Technol* 1998;32(1):131–6.
- [2] Wang Z, Su Q, Wang S, Gao Z, Liu J. Spatial distribution and health risk assessment of dissolved heavy metals in groundwater of eastern China coastal zone. *Environ Pollut* 2021;290:118016.
- [3] Pyle SM, Nocerino JM, Deming SN, Palasota JA, Palasota JM, Miller EL, et al. Comparison of AAS, ICP-AES, PSA, and XRF in determining lead and cadmium in soil. *Environ Sci Technol* 1996;30(1):204–13.
- [4] Radu T, Diamond D. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. *J Hazard Mater* 2009;171(1–3):1168–71.
- [5] Li S, Hu B, Jiang Z, Liang P, Li X, Xia L. Selective separation of La<sup>3+</sup> and lanthanum organic complexes with nanometer-sized titanium dioxide and their detection by using fluorination-assisted electrothermal vaporization ICP-AES with *in-situ* matrix removal. *Environ Sci Technol* 2004;38(7):2248–51.
- [6] Cindrić IJ, Zeiner M, Kröppel M, Stinger G. Comparison of sample preparation methods for the ICP-AES determination of minor and major elements in clarified apple juices. *Microchem J* 2011;99(2):364–9.
- [7] Lenz M, Floor GH, Winkel LHE, Román-Ross G, Corvini PFX. Online preconcentration-IC-ICP-MS for selenium quantification and speciation at ultratrace levels. *Environ Sci Technol* 2012;46(21):11988–94.
- [8] Dai B, Cao M, Fang G, Liu B, Dong X, Pan M, et al. Schiff base-chitosan grafted multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase extraction adsorbent for determination of heavy metal by ICP-MS. *J Hazard Mater* 2012; 219–220:103–10.
- [9] Idros N, Chu D. Triple-indicator-based multidimensional colorimetric sensing platform for heavy metal ion detections. *ACS Sens* 2018;3(9):1756–64.
- [10] Wu W, Chen A, Tong L, Qing Z, Langone KP, Bernier WE, et al. Facile synthesis of fluorescent conjugated polyelectrolytes using polydentate sulfonate as highly selective and sensitive copper(II) sensors. *ACS Sens* 2017; 2(9): 1337–44.
- [11] Patil PD, Ghosh S, Wasala M, Lei S, Vajtai R, Ajayan PM, et al. Gate-induced

- metal-insulator transition in 2D van der waals layers of copper indium selenide based field-effect transistors. *ACS Nano* 2019;13(11):13413–20.
- [12] Ding R, Cheong YH, Ahamed A, Lisak G. Heavy metals detection with paperbased electrochemical sensors. *Anal Chem* 2021;93(4):1880–8.
- [13] Hambly B, Guzinski M, Perez F, Pendley B, Lindner E. Deposition of EDOT decorated hollow nanocapsules into PEDOT films for optical and electrochemical sensing. *ACS Appl Nano Mater* 2020;3(7):6328–35.
- [14] Shen J, Zhu Y, Jiang H, Li C. 2D nanosheets-based novel architectures: synthesis, assembly and applications. *Nano Today* 2016;11(4):483–520.
- [15] Peng L, Xiong P, Ma L, Yuan Y, Zhu Y, Chen D, et al. Holey two-dimensional transition metal oxide nanosheets for efficient energy storage. *Nat Commun* 2017;8(1).
- [16] Tyagi M, Tomar M, Gupta V. Influence of hole mobility on the response characteristics of p-type nickel oxide thin film based glucose biosensor. *Anal Chim Acta* 2012;726:93–101.
- [17] Li S, Xia N, Lv X, Zhao M, Yuan B, Pang H. A facile one-step electrochemical synthesis of graphene/NiO nanocomposites as efficient electrocatalyst for glucose and methanol. *Sens Actuators B Chem* 2014;190:809–17.
- [18] Chen Z, Cao G, Gan L, Dai H, Xu N, Zang M, et al. Highly dispersed platinum on honeycomb-like NiO@Ni film as a synergistic electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *ACS Catal* 2018;8(9):8866–72.
- [19] Zhang C, Qian L, Zhang K, Yuan S, Xiao J, Wang S. Hierarchical porous NiNiO core-shells with superior conductivity for electrochemical pseudocapacitors and glucose sensors. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2015; 3(19):10519–25.
- [20] Cheng G, Yang W, Dong C, Kou T, Bai Q, Wang H, et al. Ultrathin mesoporous NiO nanosheet-anchored 3D nickel foam as an advanced electrode for supercapacitors. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2015;3(33):17469–78.
- [21] Wang X, Qiao L, Sun X, Li X, Hu D, Zhang Q, et al. Mesoporous NiO nanosheet networks as high performance anodes for Li ion batteries. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2013;1(13):4173.
- [22] Tian H, Zhu S, Xu F, Mao W, Wei H, Mai Y, et al. Growth of 2D mesoporous polyaniline with controlled pore structures on ultrathin MoS<sub>2</sub> nanosheets by block copolymer self-assembly in solution. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017; 9(50):43975–82.
- [23] Liu L, Li Y, Yuan S, Ge M, Ren M, Sun C, et al. Nanosheet-based NiO microspheres: controlled solvothermal synthesis and lithium storage performances. *J Phys Chem C* 2010;114(1):251–5.
- [24] Xia K, Yang C, Chen Y, Tian L, Su Y, Wang J, et al. In situ fabrication of Ni(OH)<sub>2</sub> flakes on Ni foam through electrochemical corrosion as high sensitive and stable binder-free electrode for glucose sensing. *Sens Actuators B Chem* 2017;240:979–87.
- [25] Liu P, Ran J, Xia B, Xi S, Gao D, Wang J. Bifunctional oxygen electrocatalyst of mesoporous Ni/NiO nanosheets for flexible rechargeable Zn-Air batteries. *Nano-Micro Lett* 2020;12(1):68.
- [26] Xia K, Li Z, Zhou X. Ultrasensitive detection of a variety of analytical targets based on a functionalized low-resistance AuNPs/b-Ni(OH)<sub>2</sub> nanosheets/Ni foam sensing platform. *Adv Funct Mater* 2019;29(39):1904922.
- [27] Bindhu MR, Umadevi M. Antibacterial activities of green synthesized gold nanoparticles. *Mater Lett* 2014;120:122–5.
- [28] Nguyen DH, El-Safty SA. Synthesis of mesoporous NiO nanosheets for the detection of toxic NO<sub>2</sub> gas. *Chemistry* 2011;17(46):12896–901.
- [29] Kim SI, Thiyagarajan P, Jang JH. Great improvement in pseudocapacitor properties of nickel hydroxide via simple gold deposition. *Nanoscale* 2014; 6(20):11646–52.
- [30] Wang D, Li Y. Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications. *Adv Mater* 2011;23(9):1044–60.
- [31] Wang L, Lou Z, Wang R, Fei T, Zhang T. Ring-like PdO-decorated NiO with lamellar structures and their application in gas sensor. *Sens Actuators B Chem* 2012;171–2:1180–5.
- [32] Li L, Xu J, Lei J, Zhang J, McLarnon F, Wei Z, et al. A one-step, cost-effective green method to in situ fabricate Ni(OH)<sub>2</sub> hexagonal platelets on Ni foam as binder-free supercapacitor electrode materials. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain* 2015;3(5):1953–60.
- [33] Ma L, Hu Y, Chen R, Zhu G, Chen T, Lv H, et al. Self-assembled ultrathin NiCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanoflakes grown on Ni foam as high-performance flexible electrodes for hydrogen evolution reaction in alkaline solution. *Nano Energy* 2016; 24: 139–47.
- [34] Pramanik G, Humpolickova J, Valenta J, Kundu P, Bals S, Bour P, et al. Gold nanoclusters with bright near-infrared photoluminescence. *Nanoscale* 2018; 10(8):3792–8.
- [35] Gao W, Nyein HYY, Shahpar Z, Fahad HM, Chen K, Emaminejad S, et al. Wearable microsensor array for multiplexed heavy metal monitoring of body fluids. *ACS Sens* 2016;1(7):866–74.
- [36] Cheng B, Zhou L, Lu L, Liu J, Dong X, Xi F, et al. Simultaneous label-free and pretreatment-free detection of heavy metal ions in complex samples using electrodes decorated with vertically ordered silica nanochannels. *Sens Actuators B Chem* 2018;259:364–71.
- [37] Connelly D, Faulkner C, Clifton PA, Grupp DE. Fermi-level depinning for lowbarrier Schottky source/drain transistors. *Appl Phys Lett* 2006; 88(1): 012105.
- [38] Tan Y, Xue X, Peng Q, Zhao H, Wang T, Li Y. Controllable fabrication and electrical performance of single crystalline Cu<sub>2</sub>O nanowires with high aspect ratios. *Nano Lett* 2007;7(12):3723–8.
- [39] Kim S, Kim S, Jung K, Kim J, Jang J. Ideal nanoporous gold based supercapacitors with theoretical capacitance and high energy/power density. *Nano Energy* 2016;24:17–24.
- [40] Michaelson HB. The work function of the elements and its periodicity. *J Appl Phys* 1977;48(11):4729–33.
- [41] Wu H, Wang L. A study of nickel monoxide (NiO), nickel dioxide (ONiO), and Ni(O<sub>2</sub>) complex by anion photoelectron spectroscopy. *J Chem Phys* 1997;107(1): 16–21.
- [42] Wang Z, Sim A, Urban JJ, Mi B. Removal and recovery of heavy metal ions by two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanosheets: performance and mechanisms. *Environ Sci Technol* 2018;52(17):9741–8.
- [43] Fan C, Chen L, Jiang R, Ye J, Li H, Shi Y, et al. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for electrochemical determination of trace Hg(II), Pb(II), Cu(II), and glucose. *ACS Appl Nano Mater* 2021;4(4):4026–36.
- [44] Sang S, Li D, Zhang H, Sun Y, Jian A, Zhang Q, et al. Facile synthesis of AgNPs on reduced graphene oxide for highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions. *RSC Adv* 2017;7(35):21618–24.
- [45] Deshmukh MA, Celiesiute R, Ramanaviciene A, Shirsat MD, Ramanavicius A. EDTA\_PANI/SWCNTs nanocomposite modified electrode for electrochemical determination of copper(II), lead(II) and mercury(II) ions. *Electrochim Acta* 2018;259:930–8.
- [46] Mohan S, Srivastava P, Maheshwari SN, Sundar S, Prakash R. Nano-structured nickel oxide based DNA biosensor for detection of visceral leishmaniasis (Kalaazar). *Analyst* 2011;136(13):2845–51.