

氧化石墨烯/二氧化铈-镍铝-层状双金属氢氧化物复合材料制备L-半胱氨酸传感器

袁爱国^{1,2}, 李 斌¹, 陈健平², 晋冠平^{1,*}

(1.合肥工业大学化学与化工学院, 安徽 合肥 230009; 2.汕头市佳禾生物科技有限公司, 广东 汕头 515021)

摘 要: 采用尿素水解法一步制备氧化石墨烯/二氧化铈掺杂的镍铝层状双金属氢氧化物复合材料 (graphene oxide/CeO₂-NiAl-layered double hydroxide composite, GO/CeO₂-NiAl-LDHs)。采用红外光谱、X-晶体衍射、场发射扫描电子显微镜和电化学技术表征了材料的结构和性能。GO/CeO₂-NiAl-LDHs为层状结构, 具有良好的电催化活性。利用GO/CeO₂-NiAl-LDHs修饰充蜡石墨电极制备了L-半胱氨酸 (Cys) 传感器, Cys的氧化峰电流和其在 $3 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L的浓度范围内, 呈良好的线性关系, 该传感器可用于实际样品中Cys的检测。

关键词: 氧化石墨烯; 层状双金属氢氧化物; 电化学检测; 半胱氨酸

Preparation of Graphene Oxide/CeO₂-NiAl-Layered Double Hydroxide Composite for Cysteine Sensing

YUAN Aiguo^{1,2}, LI Bin¹, CHEN Jianping², JIN Guanping^{1,*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Shantou City Jiahe Biologic Technology Co. Ltd., Shantou 515021, China)

Abstract: Graphene oxide/CeO₂-NiAl-layered double hydroxide composite (GO/CeO₂-NiAl-LDHs) was prepared using a urea hydrolysis method and characterized by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-Ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and electrochemical techniques. GO/CeO₂-NiAl-LDHs showed good electrochemical activity with an obvious layered structure. A sensor of L-cysteine (Cys) was fabricated using GO/CeO₂-NiAl-LDHs modified paraffin-impregnated graphite electrode (GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE). The oxidation peak currents depending on the concentrations showed a good linear relationship in a range of $3 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-6}$ mol/L. The sensor could be used for Cys sensing in real samples.

Key words: graphene oxide; layered double hydroxide; electrochemical determination; Cys

DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614025

中图分类号: TQ035

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2016) 14-0144-05

引文格式:

袁爱国, 李斌, 陈健平, 等. 氧化石墨烯/二氧化铈-镍铝-层状双金属氢氧化物复合材料制备L-半胱氨酸传感器[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 144-148. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614025. <http://www.spkx.net.cn>

YUAN Aiguo, LI Bin, CHEN Jianping, et al. Preparation of graphene oxide/CeO₂-NiAl-layered double hydroxide composite for cysteine sensing[J]. Food Science, 2016, 37(14): 144-148. (in Chinese with English abstract) DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614025. <http://www.spkx.net.cn>

层状双羟基复合金属氧化物类材料 (layered double hydroxide composite, LDHs) 因其独特的超分子结构和性能, 被广泛被应用在医药、能源、环保催化等领域。其中, Ni、Mn和Co等变价过渡金属因为水滑石类化合物的层板离子时, 具有优良的电活性, 被广泛用于电化学领域, 如传感器修饰电极材料^[1-6]、电容器材料^[7-8]、催化

剂^[9-11]。二氧化铈 (CeO₂) 因化学活性高、氧化还原能力强和配位数多变等特点, 成为一种优良的催化剂和助催化剂^[12]。石墨烯是碳原子紧密堆积成单层二维蜂窝状晶格结构的一种微米级炭质材料, 氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 表面含有大量的一OH、—COOH等亲水基团, 金属离子易于与这些基团形成配合键而被吸附在GO

收稿日期: 2015-11-16

基金项目: 2014广东省协同创新与平台环境建设专项及公益研究与能力建设专项 (第二批, 60)

作者简介: 袁爱国 (1963—), 女, 工程师, 学士, 研究方向为氨基酸生产与分析检验。E-mail: jj.jet@126.com

*通信作者: 晋冠平 (1963—), 女, 教授, 博士, 研究方向为应用化学及电分析化学。E-mail: jgp@hfut.edu.cn

的表面,因此GO可作为插层材料的载体^[13-15]。此外,L-半胱氨酸(L-cysteine, Cys)是构成蛋白质20多种氨基酸中具有活性巯基的氨基酸,它在食品、医药、化妆品、饲料等方面有广泛的用途。灵敏快速地检测Cys具有重要的意义^[16]。

基于过渡金属LDHs、CeO₂和GO三类材料的吸附及催化特性,本研究拟制备一种由此类三元物质组成的复合材料,用于胱氨酸的分析检测。采用尿素水解法,以GO为载体,制备了以碳酸根离子为层间阴离子的GO/CeO₂-NiAl-LDHs复合材料,并将其修饰在充蜡石墨电极上,用于制备测定Cys的传感器。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

胱氨酸片 山西云鹏制药有限公司;鳞片石墨(化学纯) 青岛海达石墨有限公司;高锰酸钾、硫酸、硝酸铝、硝酸镍、硝酸铈、尿素等(均为分析纯) 国药集团上海试剂有限公司;实验试剂均用二次蒸馏水配制。

1.2 仪器与设备

JSM-600场发射扫描电子显微镜 日本电子株式会社;MAGNA-IR750红外光谱仪、Rigaku-D/MAX-rB型X-晶体衍射 美国Nicolet公司;CHI660B电化学工作站 上海辰华仪器公司。

实验采用常规三电极系统,以GO/CeO₂-NiAl-LDHs/石墨电极(graphite electrode, WGE)为工作电极,饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, SCE)为参比电极,铂丝为对电极。所有实验在氮气气氛中和常温条件下进行。

1.3 方法

1.3.1 材料制备

GO采用改性Hummers法^[17]制备。将得到的GO置于50 mL水溶液中,充分搅拌配成含量为1 g/L的悬浮液;依次加入硝酸镍、硝酸铝、硝酸铈和尿素,使其浓度分别为: Ni²⁺ 0.04 mol/L、Al³⁺ 0.016 mol/L、Ce³⁺ 0.004 mol/L、CO(NH₂)₂ 0.24 mol/L;将该混合物置于100 mL圆底烧瓶中,100 °C条件下反应48 h,于80 °C条件下晶化6 h;将产物冷却至室温离心、洗涤,在50 °C条件下真空干燥12 h,得到GO/CeO₂-NiAl-LDHs。

1.3.2 修饰电极制备

将石墨电极在红外灯的照射下充蜡2 h后,依次在P400、P800的金相砂纸上抛光如镜面,将处理后的电极分别在无水乙醇和二次水中超声清洗5 min,晾干后备用。将GO/CeO₂-NiAl-LDHs放入玛瑙研钵中,研磨成均匀的粉末,配成质量浓度为2 g/L的无水乙醇悬浮液;将30 μL悬浮液分5次均匀地滴涂在充蜡石墨电极表面,自然晾干后得到修饰电极:GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE。

2 结果与分析

2.1 材料表征

2.1.1 场发射扫描电子显微镜分析

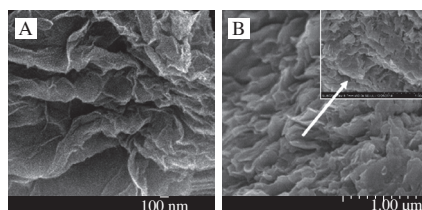


图1 GO (A) 和GO/CeO₂-NiAl-LDHs (B) 的场发射扫描电子显微镜图
Fig. 1 FE-SEM of GO (A) and GO/CeO₂-NiAl-LDHs (B)

图1A中,GO呈现出高度褶皱状的结构;由图1B可见,GO上均匀地附着片状CeO₂-NiAl-LDHs,GO/CeO₂-NiAl-LDHs复合材料整体呈现出均匀的片层状结构。表明以GO为载体,可有效避免石墨烯片层的再聚集,石墨烯作为骨架可稳定复合材料的结构。

2.1.2 X-晶体衍射分析

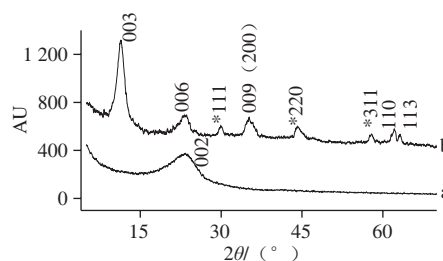


图2 GO (a) 和GO/CeO₂-NiAl-LDHs (b) 的X射线衍射图
Fig. 2 XRD patterns of GO (a) and GO/CeO₂-NiAl-LDHs (b)

由图2可见,曲线a中,24.0 ° (002) 为GO的特征衍射峰^[18]。曲线b中,出现了衍射强度相对较大的11.2 ° (003)、23.5 ° (006)、35.1 ° (009) 的特征衍射峰,表明该材料为晶相单一、晶体结构完整的LDHs层状材料^[19]。62.0 ° (110) 和63.4 ° (113) 的特征衍射峰峰形尖锐,说明该LDHs层板元素排列有序,结构完整^[20];其他2θ≈28 ° (111)、35 ° (200, 和LDHs重叠)、44 ° (220) 和57 ° (311) 的峰为CeO₂的特征衍射峰^[21-22]。此外,和曲线a相比,GO在24.0 ° (002) 的特征衍射峰显著减小,表明GO/CeO₂-NiAl-LDHs中剥离的石墨形态发生改变^[18]。

2.1.3 红外光谱分析

由图3可见,曲线a中,3 440 cm⁻¹为GO中羟基的伸缩振动峰,1 720 cm⁻¹为GO上羧酸或羰基的伸缩振动峰,1 390 cm⁻¹及1 210 cm⁻¹为羧基中C—O的伸缩振动及环氧基的对称伸缩振动峰^[18]。曲线b中,由于羟基伸缩振动和层间水分子伸缩振动的相互叠加,3 440 cm⁻¹

左右显示一个强而宽的吸收峰。 $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 为层间水分子的弯曲振动峰, $1\ 380\text{ cm}^{-1}$ 为LDHs成核过程中层间碳酸根离子的反对称伸缩振动^[23], 975 cm^{-1} 和 712 cm^{-1} 为Al—OH的振动吸收峰^[24]。上述结果表明GO/CeO₂-NiAl-LDHs已形成,LDHs的层间存在着碳酸根离子和水分子。此外 $3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 左右并没有发现无定型和晶态的金属氢氧化物自由羟基伸缩振动吸收峰,说明没有单一金属氢氧化物沉淀形成,而是形成了稳定的LDHs^[25]。

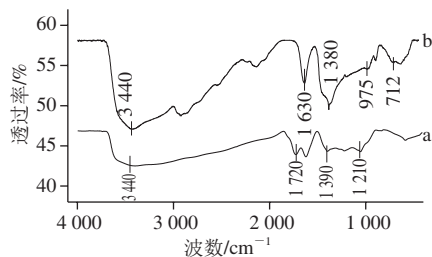


图3 GO (a) 和GO/CeO₂-NiAl-LDHs (b) 的红外光谱图
Fig. 3 FT-IR spectra of GO (a) and GO/CeO₂-NiAl-LDHs (b)

2.1.4 伏安关系分析

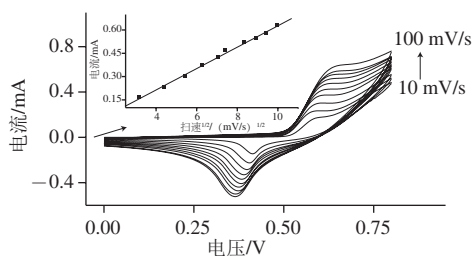


图4 GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE不同扫速的循环伏安图
Fig. 4 CVs of GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE-depending on scan rate

图4为GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE在0.1 mol/L NaOH溶液中,不同扫描速率条件下的循环伏安曲线。所有曲线中均有一对明显的氧化还原峰,这是由于Ni(OH)₂和NiOOH互相转化产生的。插图显示其氧化峰电流与扫速^{1/2}成正比,表明其中Ni(OH)₂的氧化受固相体相中的质子扩散控制^[23]。电化学实验结果表明GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE材料已经形成。

基于上述实验结果,材料的合成机理如下:GO表面含有一OH、—COOH等亲水基团,金属离子与这些基团形成配合键吸附在GO表面。尿素在低温条件下呈中性,不会与吸附了重金属离子的GO反应,随温度升高,尿素分解产生氨和CO₂,前者使溶液的pH值逐步升高,后者溶于水后形成了CO₃²⁻,它作为层间阴离子和镍铝生成了LDHs。Ce⁴⁺尺寸和Ni、Al不匹配,不能与它们形成LDHs,而生成Ce(OH)₃,加热水解为CeO₂,最终产物为GO/CeO₂-NiAl-LDHs。

2.2 Cys在修饰电极上的伏安行为及样品测定

2.2.1 Cys在修饰电极上的伏安行为

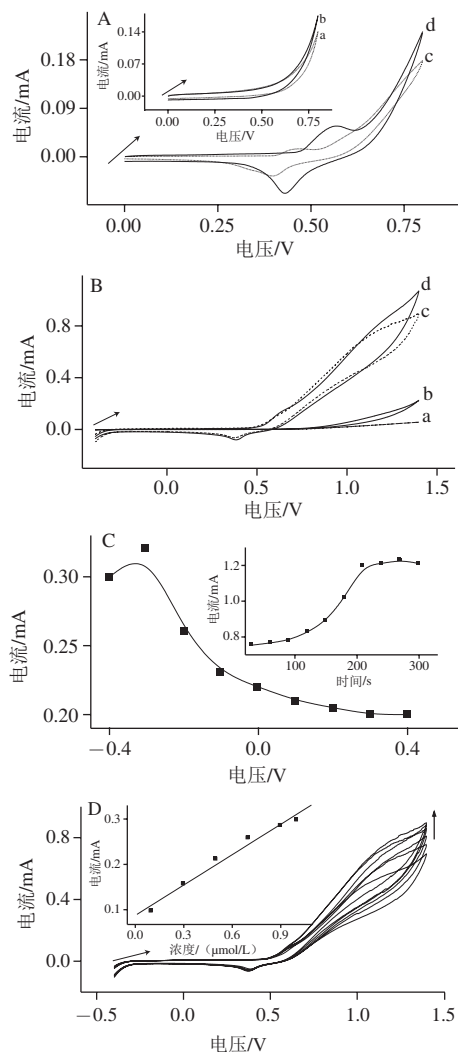


图5 Cys的氧化还原行为
Fig. 5 Electrochemical behaviors and determination of Cys
A. WGE (a)、GO/WGE (b) 和GO/NiAl-LDHs/WGE (c) GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE (d) 在空白0.1 mol/L NaOH溶液中的循环伏安曲线; B. WGE (a)、GO/WGE (b) 和GO/NiAl-LDHs/WGE (c) GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE (d) 在 1×10^{-5} mol/L Cys+0.1 mol/L NaOH溶液中的循环伏安曲线; C.富集电位对Cys氧化峰电流的影响(富集时间120 s)和富集时间对Cys氧化峰电流的影响(插图,富集电位-0.3 V); D.不同浓度Cys的循环伏安曲线和浓度-电流线性关系(插图),富集时间200 s,富集电位-0.3 V,扫速50 mV/s,体系0.1 mol/L NaOH溶液。

如图5A所示,和曲线a相比,曲线b中修饰了石墨烯的电极背景电流增大,曲线c上可见一对可逆的氧化还原峰,由Ni(OH)₂和NiOOH互相转化产生,峰电位差为0.06 V,而在曲线d上,该对氧化还原峰的峰电流明显增大,峰电位差则增大到0.14 V,表明半导体CeO₂的介入,对Ni(OH)₂/NiOOH氧化还原有促进作用,但使其可逆性下降为准可逆过程。如图5B所示,相对于裸电极,

Cys的氧化峰电流(1.2 V)具有不同程度的增高,而Cys在GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE上的氧化峰电流是最高的。可能的原因GO比表面积大,对胱氨酸有富集作用;CeO₂因化学活性高、氧化还原能力强,可催化氧化胱氨酸;NiAl-LDHs/WGE为电活性的层状水滑石结构,可富集和催化氧化胱氨酸。实验结果表明:GO、CeO₂和NiAl-LDHs/WGE对Cys的氧化均具有催化作用,而GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE修饰电极对Cys的氧化呈现叠加的催化作用。这为该修饰电极用于Cys检测提供了依据。

2.2.2 Cys检测条件优化

以 1×10^{-5} mol/L Cys为探针,考察最佳富集电位和富集时间对测定的影响。由图5C可知,富集电位从-0.4 V增大到-0.3 V, Cys的氧化峰电流是增高的,在-0.3 V达最大值,富集电位大于-0.3 V后, Cys的氧化峰电流逐渐下降,最佳富集电位可选择-0.3 V。由图5C插图可见,随富集时间延长, Cys的氧化峰电流逐渐增加,在200 s后达平衡,故最佳富集时间为200 s。在上述最佳条件下,以GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE为工作电极,对Cys进行了测定。从图5D可见,随着Cys浓度升高,氧化峰电流逐渐增加。在 $3 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-6}$ mol/L范围内呈现出良好的线性关系,线性方程为: $i = 0.69 + 0.22c$, $R = 0.99$ 。通过3倍偏差方法计算出Cys的检测限为 7×10^{-8} mol/L。

2.2.3 电极的干扰和稳定性

以 1×10^{-5} mol/L Cys为探针,研究不同可能共存的物质对Cys测定的影响,结果发现1 000倍浓度的K⁺、Na⁺、NH₄⁺, 100倍的维生素B130、泛酸钙、酵母、丙氨酸、精氨酸、谷氨酸、组氨酸和牛血清白蛋白, 10倍的抗坏血酸和尿酸, 5倍的色氨酸和酪氨酸均不干扰Cys的测定。表明该修饰电极对Cys的测定具有良好的选择性。以 1×10^{-5} mol/L Cys为探针,研究GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE的稳定性和重复性,在冰箱保存10 d后, Cys在该电极上的电流响应为初始电流响应的96%,保存30 d后,其电流响应为初始电流响应的88%。每次测定后,将GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE置于0.1 mol/L NaOH溶液中,1.4 V条件下恒电位降解300 s以去除吸附的Cys,其后置于4℃冰箱保存。

2.2.4 样品测定

将GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE用于药品胱氨酸片中Cys的测定。胱氨酸片主要成分:每片含VB 130 mg、泛酸钙 30 mg、酵母50 mg、L-胱氨酸10 mg、对氨基苯甲酸10 mg。预处理:取3瓶胱氨酸药品,每瓶分别称取10粒胱氨酸片,研细后溶于500 mL二次水中,混合超声15 min,在转速10 000 r/min的离心机上,离心10 min后取上层清液,用孔径为0.45 μm的滤网膜过滤,在获得的溶液中,取2.5 mL定溶至250 mL用于Cys测定(近似2 mg/L= 8.32×10^{-6} mol/L)。

表1 溴量法和电化学法Cys含量比较

Table 1 Comparison of bromometry and electrochemistry for Cys determination

样品	溴量法/mg	电化学法/mg	回收率/%
1	20.11	19.86	98.7
2	19.92	20.07	100.7
3	20.05	19.83	98.9

注:检测量为5次测定平均值。表2同。

表2 电化学法测定Cys含量可靠性分析

Table 2 Spike recoveries for Cys

样品	原始值/mg	添加量/mg	检测量/mg	回收率/%
1	19.86	0.24	19.62	97.6
2	20.07	1.22	21.31	100.9
3	19.83	2.40	22.03	99.1

胱氨酸含量测定采用凯氏定氮法^[26],其片剂含量测定用溴量法。为比较本方法的准确性,实验分别采用凯氏定氮法和电化学法测定样品Cys的含量,由表1可见,2种方法检测误差小于2%。其后采用电化学法,将不同体积的Cys标准液直接加入样品液中,通过标准加入法计算出Cys含量。表2显示,测得的1.2 V处, Cys的氧化峰电流差值的回收率均在(100±3)%以内。基于上述测定结果,表明本实验测定方法是可靠的。

3 结论

本研究采用简单的一锅尿素水解法制备了GO/CeO₂-NiAl-LDHs。该材料修饰充蜡石墨电极:GO/CeO₂-NiAl-LDHs/WGE对Cys有明显的电催化氧化作用,该修饰电极被成功用于真实样品中Cys的测定,为Cys的电化学测定提供了一种新的传感器。

参考文献:

- [1] YU X Y, LIU Z G, HUANG X J. Nanostructured metal oxides/hydroxides-based electrochemical sensor for monitoring environmental micropollutants[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2014, 3/4: 28-35. DOI:10.1016/j.teac.2014.07.001.
- [2] LAURA H, MARK E, PATRICK R, et al. Amperometric oxygen sensor based on a platinum nanoparticle-modified polycrystalline boron doped diamond disk electrode[J]. Analytical Chemistry, 2009, 81(3): 1023-1032. DOI:10.1021/ac8020906.
- [3] YI Z, GUANG M Z, LIN T, et al. Electrochemical sensor based on electrodeposited graphene-Au modified electrode and nanoAu carrier a amplified signal strategy for attomolar mercury detection[J]. Analytical Chemistry, 2015, 87(2): 989-996. DOI:10.1021/ac503472p.
- [4] RI Q, XIAO L, ZHANG R, et al. CuNi dendritic material: synthesis, mechanism discussion, and application as glucose sensor[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(17): 4174-4180. DOI:10.1021/cm070638a.
- [5] TING Z, SILK L, JOACHIM K, et al. Effective electrochemistry of human sulfite oxidase immobilized on quantum-dots-modified indium tin oxide electrode[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2015, 7(38): 21487-21494. DOI:10.1021/acsami.5b06665.

- [6] ZHI P, XU G Q. Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al_2O_3 : LDH formation mechanism[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(5): 1055-1062. DOI:10.1021/cm048085g.
- [7] KARTHIKEYAN K, SAMUTHIR A, YUN S L. LiMnBO_3 nanobeads as an innovative anode material for high power lithium ion capacitor applications[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2014, 6(14): 11357-11367. DOI:10.1021/am5019034.
- [8] KULKARNI S B, JAGADALE A D, KUMBHAR V S, et al. Potentiodynamic deposition of composition influenced $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ LDHs thin film electrode for redox supercapacitors[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(10): 4046-4053. DOI:10.1016/j.ijhydene.2013.01.047.
- [9] BALIARSINGH N, PARIDA K M G C, PRADHAN G C. Effects of Co, Ni, Cu, and Zn on photophysical and photocatalytic properties of carbonate intercalated Mn/Cr LDHs for enhanced photodegradation of methyl orange[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(10): 3834-3841. DOI:10.1021/ie403769b.
- [10] MANOJ R, MD H R, MOUNI R, et al. Solvent-adoptable polymer Ni/NiCo alloy nanochains: highly active and versatile catalysts for various organic reactions in both aqueous and nonaqueous media[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2012, 4(2): 878-889. DOI:10.1021/am201549a.
- [11] FRNG J, LIANG Z, SHUITRONG L, et al. Propane dehydrogenation over $\text{Pt}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5(1): 438-447. DOI:10.1021/cs501279v.
- [12] GUZMAN J, CARRETTIN S, CORMA A. Spectroscopic evidence for the supply of reactive oxygen during CO oxidation catalyzed by gold supported on nanocrystalline CeO_2 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(10): 3286-3287. DOI:10.1021/ja043752s.
- [13] ZHAO G, LI J, REN X, et al. Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management[J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45(24): 10454-10462. DOI:10.1021/es203439v.
- [14] SHARMA S K, JASRA R V. Synthesis of 2-ethylhexanal from propylene in a single pot using an ecofriendly multifunctional catalyst synthesized by intercalation of $\text{HRhCO}(\text{TPPTS})_3$ complex in the interlayer space of hydrotalcite[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(5): 2815-2821. DOI:10.1021/ie101536s.
- [15] PINGUI T, XU X G, LIN Y J, et al. Enhancement of the thermo- and photostability of an anionic dye by intercalation in a zinc-aluminum layered double hydroxide host[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(8): 2478-2483. DOI:10.1021/ie0710420.
- [16] WANG W H, OLEKSANDR R, XU X Y, et al. Detection of homocysteine and cysteine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(45): 15949-15958. DOI:10.1021/ja054962n.
- [17] HUMMERS W S J, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339-1339. DOI:10.1021/ja01539a017.
- [18] NIU Y L, LI R Y, LI Z J, et al. High-performance supercapacitors materials prepared via in situ growth of NiAl -layered double hydroxide nanoflakes on well-activated graphene nanosheets[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 94: 360-366. DOI:10.1016/j.electacta.2012.09.084.
- [19] LEROUX F, MEDDAR L, MAILHOT B. Characterization and photooxidative behaviour of nanocomposites formed with polystyrene and LDHs organo-modified by monomer surfactant[J]. *Polymer*, 2005, 46(11): 3571-3578. DOI:10.1016/j.polymer.2005.03.044.
- [20] RADHA A V, KAMATH P V, SHIVAKUMARA C. Mechanism of the anion exchange reactions of the layered double hydroxides (LDHs) of Ca and Mg with $\text{Al}(\text{OH})_3$ [J]. *Solid State Sciences*, 2005, 7(10): 1180-1187. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2005.05.004.
- [21] XU Q H, XU D M, GUAN M Y. $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ composite with enhanced gas sensing performance[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 177: 1134-1141. DOI:10.1016/j.snb.2012.12.029.
- [22] ZHANG T, LI Q, XIAO H. Enhanced fluoride removal from water by non-thermal plasma modified $\text{CeO}_2/\text{Mg-Fe}$ layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2013, 72: 117-123. DOI:10.1016/j.clay.2012.12.003.
- [23] WEI J, WANG J, SONG Y, et al. Synthesis of self-assembled layered double hydroxides/carbon composites by in situ solvothermal method and their application in capacitors[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 196: 175-181. DOI:10.1016/j.jssc.2012.06.009.
- [24] SAKR A E, ZAKI T, SABER O, et al. Synthesis of Zn-Al LDHs intercalated with urea derived anions for capturing carbon dioxide from natural gas[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013, 44(6): 957-962. DOI:10.1016/j.jtice.2013.02.003.
- [25] LIU B H, YU S H, CHEN S F, et al. Hexamethylenetetramine directed synthesis and properties of a new family of α -nickel hydroxide organic-inorganic hybrid materials with high chemical stability[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(9): 4039-4046. DOI:10.1021/jp055970t.
- [26] 王万岭. 比色法测定胱氨酸片的含量[J]. *中国生化药物杂志*, 2000, 21(6): 293-294. DOI:10.3969/j.issn.1005-1678.2000.06.009.