

石墨烯纳米复合材料在电化学检测中的应用

李 静, 姜梦媛, 田 亮, 苏梦杰, 于春梅*

南通大学公共卫生学院, 江苏 南通
Email: *cmyu@ntu.edu.cn

收稿日期: 2021年7月25日; 录用日期: 2021年8月9日; 发布日期: 2021年8月25日

摘 要

电化学传感器操作简单、制作方便、灵敏度高、检测限低, 在生物技术、临床检测、医药工业等领域具有重要的研究前景。石墨烯纳米复合材料是由石墨烯与一些活性材料特异结合形成的新型材料。因其具有小尺寸效应且大表面积、优异的电催化活性以及将不同功能的材料整合成良好的整体并表现协同效应的优点, 被广泛应用于电化学传感器研究。石墨烯纳米复合材料所制备的电化学传感器也为研究物质的化学本质提供了重要的信息。本文简要介绍了石墨烯纳米复合材料电化学传感器的分类、发展史和在实际样品检测中的应用, 综述了近年来各类石墨烯纳米复合材料在电化学传感器方面的研究进展。

关键词

电化学传感器, 石墨烯, 纳米复合材料

Application of Graphene Nanocomposite in the Electrochemical Detection

Jing Li, Mengyuan Jiang, Liang Tian, Mengjie Su, Chunmei Yu*

School of Public Health, Nantong University, Nantong Jiangsu
Email: *cmyu@ntu.edu.cn

Received: Jul. 25th, 2021; accepted: Aug. 9th, 2021; published: Aug. 25th, 2021

Abstract

The electrochemical sensor has the advantages of simple operation, easy manufacture, high sensitivity and low detection limit. It has an important research prospect in the fields of biotechnology, clinical detection and the pharmaceutical industry. Graphene nanocomposite is a new type of material formed by the specific combination of graphene and some active materials. Due to its small

*通讯作者。

文章引用: 李静, 姜梦媛, 田亮, 苏梦杰, 于春梅. 石墨烯纳米复合材料在电化学检测中的应用[J]. 分析化学进展, 2021, 11(3): 153-160. DOI: 10.12677/aac.2021.113017

size effect, large specific surface area and excellent electrocatalytic activity, graphene nanocomposite can also form a good whole with integrated materials with different functions, showing the advantage of synergistic effect, so they are widely used in the research of electrochemical sensors. The electrochemical sensor prepared by graphene nanocomposite materials also provides important information for studying the chemical nature of substances. In this paper, the classification, development history and application of graphene nanocomposite electrochemical sensors in biological sample detection are briefly introduced, and the research progress of various graphene nanocomposite electrochemical sensors in recent years is summarized.

Keywords

Electrochemical Sensor, Graphene, Nanocomposite

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

电荷转移是生命运动的基本过程之一。电化学方法在生命科学中的应用为生物分子在生命体内的功能研究提供了有效而独特的物理化学观点,并为常规生物检测提供了丰富的信息。自20世纪50年代起,电化学传感器被开发和应用于各种场合的电化学检测,其工作原理是使待测物质组成一个化学电池,通过电流电位等电信号实现对待测物质的分析,反应电信号反馈到电化学工作站后转化成电子信息,经过相应的软件或数据分析得出被检测物质各方面的具体或宏观的信息[1][2]。电化学生物传感器结合了生物学、电化学、生物信息学等技术的研究方法,有操作简单、灵敏度高、检测限低以及可微型化等优点。

在实际应用中,提高工作电极面积是电化学检测的难点之一。石墨烯纳米复合材料可以提供高表面积来增强电子动力学,提高质量传输速率[3],使传感器整体结构微小化,并改善精确度和灵敏度,不仅提升了传感器制作的工艺水准,增强了生物分子的分析效率[4],还丰富了电化学传感器的应用领域,也增加了实际应用和商业化的可能性。本文简要介绍了石墨烯纳米复合材料电化学传感器在电化学传感器方面的研究进展。

2. 石墨烯纳米复合材料概述

石墨烯是由碳原子经过 sp^2 杂化轨道,从而形成一种由苯六元环为基本结构单元的极稳定的新型二维原子晶体。2004年,Novoselov等[5]第一次通过微机械剥离法获得石墨烯薄片层,进一步制备出在外界环境中稳定存在的单层石墨烯。因为石墨烯显示出优异的性能,例如比表面积大,室温下的电子迁移率高,导热率高,机械强度高[6],被广泛用作电化学传感器。纳米材料是指三维空间中有一维及以上处于纳米尺度的范围,或者由它们作为基本单元构成的材料。在纳米量级的范围(1~100 nm)内,材料体现量子尺寸效应、宏观量子隧道效应、体积效应、表面效应和介电限域效应五大效应,这些效应能够引起材料特性发生巨大改变[7],可以提高材料的综合性能。石墨烯的苯环共轭结构非常稳定,片层表面呈惰性状态,并且片层之间范德华力较强,容易产生团聚,难溶于水及常用的有机溶剂,这就限制了石墨烯的进一步研究和应用。因此,许多研究将石墨烯纳米材料官能化或者将石墨烯与其他功能材料复合,通过不同组分间的协同作用进一步提高石墨烯的电催化活性。

石墨烯纳米复合材料是指石墨烯与一种或一种以上理化性质不同的物质组合成的多相材料。通常复

合材料中存在一种连续相的基体, 另一种或多种分散相作为增强材料, 发挥各组分的特征, 充分弥补了单一材料的缺点和不足, 产生了单一材料所不具备的新性能。纳米复合材料具有普通复合材料的共同特点, 即可综合发挥各组分间协同效能及性能的可设计性。此外, 纳米复合材料还具有独特的性能: ① 纳米材料对有机聚合物的复合修饰可在发挥无机材料增强效果的同时增强韧性, 这是有机聚合物纳米复合材料最显著的效果之一。② 纳米复合材料以纳米级平均分散在复合材料中, 即使没有官能团也可以达到具体功能的目的, 比如光电转换、高效催化剂、紫外光屏蔽等。③ 纳米材料加入的有机聚合物复合材料有更高的强度和弹性模量, 加入很少量即可使聚合物的强度、刚度、韧性和阻隔性得到明显地提高。④ 能显著地提高复合材料的耐热性及稳定性, 层状无机纳米材料可在二维方向上阻隔气体的渗透, 所以具有良好的阻隔性能。

3. 石墨烯纳米复合材料电化学传感器

石墨烯纳米复合材料电化学传感器可以在复杂的混合物中与某些特定物质相结合, 通过分析电化学信号研究被测物质的电化学性能进而了解生物特性, 因其具有微元化、多层次等特点, 可以满足实际检测中复杂信息的采集与处理要求, 所以具有更好的检测限和灵敏度。石墨烯纳米复合材料中引入的其他纳米材料包括金属(氧化物)纳米颗粒, 高分子聚合物和无机物等[8] [9] [10], 复合材料的性质取决于每组分的物理性质和界面状态, 对不同检测物质能产生特异的电催化效果, 因此, 组分选择以及制备方法对于电化学传感器的应用效果至关重要。

3.1. 石墨烯——金属氧化物纳米复合材料电化学传感器

石墨烯以其优异的物理、化学性质被认为是一种理想电极材料, 它不仅可以单独作为优异的导电性和导热性材料, 巨大比表面积还可以使其成为优良的载体材料, 还可以与其他材料复合得到复合材料增强体。与传统电极材料相比, 金属氧化物颗粒与石墨烯薄片具有协同效应, 它们的结合可以改善复合电极材料的性能。石墨烯与掺杂元素之间的协同效应体现在掺杂原子的石墨烯能产生丰富的活性位点, 增强了复合材料的电催化活性, 同时增强了电极的灵敏度。Fan 等[11]将 Mn_3O_4 纳米颗粒固定在石墨烯薄片上, Mn_3O_4 纳米颗粒的生长和氧化石墨烯的还原同时发生, 六角形片状 Mn_3O_4 纳米颗粒均匀分散在石墨烯薄片上, 所制备的 Mn_3O_4 /石墨烯复合材料可作为高性能超级电容器的电极材料。Aparna 等[12]成功合成了 $\text{Au-Cu}_2\text{O/rGO}$ 纳米复合材料, 以水合肼为还原剂, 采用一步还原法制备纳米复合材料, 复合材料中的各组分依次转化为还原态。采用循环伏安法考察了传感器对多巴胺氧化的电催化活性, 由于纳米复合材料中有大量的活性催化位点, 对电化学反应产生协同效应以及表面粗糙度的增加导致多巴胺的电流响应增强。张海燕等[13]以氧化石墨烯薄膜为模板, 将 Ni^{2+} 离子吸附在氧化石墨烯薄膜中, 然后在氮气中煅烧形成 NiO 基材料, 在空气中煅烧去除碳基模板, 最后成功制备出纳米粒子组装的 NiO 纳米片, 用于制备非酶电化学葡萄糖传感器。研究报道 NiO 的纳米结构尺寸极大地影响了电极的灵敏度, 诸如 NiO 纳米片或纳米球之类的 3D 结构对于非酶法葡萄糖检测具有良好的电催化性能。这是因为 NiO 纳米纤维的加入可以改善石墨烯修饰电极的电荷转移性能, 电荷转移电阻的数据证明了 NiO 和还原氧化石墨烯在修饰电极表面的协同效应[14]。

3.2. 石墨烯——导电高分子纳米复合材料电化学传感器

与传统的金属导电材料相比, 导电高分子具有密度低, 工艺简单, 环境稳定性强, 可成膜、电阻率可调范围大等许多独特性能, 这使得导电高分子潜在的应用范围非常广泛, 在电子器件、超级电容器、柔性电极、显示器件等方面具有巨大的应用潜力[15]。导电高分子的电导率会随着浓度、气体、温度、湿

度、杂质等因素的变化而改变,利用这一特性可将导电高分子作为某些气体或者物质浓度等的敏感传感器材料。石墨烯/导电高分子复合材料在实际应用中有巨大的优势,纳米尺寸的导电高分子可以减小扩散距离,增强电活性区域,从而进一步增强纳米复合材料的比电容等性质[16]。目前,最常见的制备石墨烯/导电高分子复合材料的方法有:1)将预聚合的导电高分子和石墨烯共混;2)在有石墨烯或者氧化石墨烯的条件下与聚合物单体原位聚合,再通过适当的方法还原氧化石墨烯。Xu等[17]通过将氧化石墨烯的还原反应与苯胺的氧化聚合偶联,一步制备了导电聚合物/石墨烯复合材料。通过溶解聚苯胺可以得到自由的还原氧化石墨烯,氧化还原过程中, $sp^2\sim sp^3$ 杂化碳比增加,氧化碳种类减少,XRD峰出现,热稳定性提高,合成的RGO-PANI复合材料表现出良好的电化学性能,在电容储能方面具有潜在的应用前景。Wang等[18]合成了高性能的氧化石墨烯掺杂聚苯胺纳米复合材料,在聚苯胺中加入少量氧化石墨烯可以显著提高聚苯胺的电化学性能,通过对实验条件的进一步优化,该复合材料有望获得最大的电容和最大的循环寿命,具有良好的应用潜力。

3.3. 石墨烯——无机物纳米复合材料电化学传感器

近几十年来,对无机纳米材料的合成,尺寸,形貌和晶形可控调节等方面的研究已成为热点,所得材料可以用于光学、电化学、储能等领域。为了提高纳米材料的性能,将不同种类或相的纳米材料进行组合形成纳米复合材料,从而获得具有所需性能的材料,这已经成为研究的新方向。石墨烯由于其独特的结构,物理和化学性质,已经成为制备复合材料的理想基底材料,可以在其表面均匀地负载上各种纳米材料,从而制备出具有独特性能的石墨烯复合材料。二维纳米结构材料包括无机纳米片和石墨烯纳米片,利用石墨烯和无机材料的杂化材料,可以在传统纳米结构和二维分子结构之间建立有效的联系。将石墨烯与无机材料结合使用的一个重要特点是可以获得一种适用于电化学储能器件的有效二维框架,当限制在纳米尺度时,石墨烯表现出显著的高电子导电性,这导致了高效的传输现象[19]。此外,在石墨烯片内形成的有序二维层状结构打开了层间空间,并提供了潜在的快速离子输运通道。Liu课题组[20]是用钛酸四丁酯、氢氧化锂作前驱体,利用溶胶-凝胶法成功的制备出钛酸锂纳米颗粒,并将其与石墨烯结合,合成出钛酸锂-石墨烯复合材料。钛酸锂材料自身存在着电子电导和离子电导较低,在大电流充放电时容量衰减快、倍率性能较差等问题,石墨烯优异的电性能和倍率特性一定程度上弥补了钛酸锂电子导电性差的缺陷,改善其性能。Ma[21]等制备了3D多孔MXene/还原氧化石墨烯杂化膜,MXene是一种新型的二维材料,具有亲水性、金属导电性和丰富的表面化学性质,然而MXene薄膜电极的离子输运较差,导致表面反应性损失很大,这明显抑制了MXene材料潜力的充分开发。氧化石墨烯的加入使致密堆积的MXene薄片转变为3D多孔结构,有效促进了电解质离子在膜电极中的扩散,同时MXene薄片赋予了杂化膜高电导率,由于快速电子电导率和离子电导率的协同效应,杂化膜电极表现出优异的速率能力和优良的循环性能。

4. 石墨烯纳米复合材料电化学传感器的应用

4.1. 食品、药品的检测

食品、药品种类繁多,它们由有机成分,复杂的基质和多种干扰物质组成。针对食物和药品的检测主要体现在功能物质,有毒残留物或污染物,这些成分的含量通常非常低。因此,对食品和药品的实际检测中,除了必要的定性检测,还需要精确的定量检测。常用的食品药品检测技术包括色谱检测技术[22]、PCR技术[23]、酶联免疫吸附法[24]等。这些传统方法存在操作复杂,成本高昂的缺陷。相应的,石墨烯纳米复合材料电化学传感器具有广泛的电化学检测和食品药品快速定量分析的能力。Guo等[25]以氧化石墨烯、 $H AuCl_4$ 为原料采用一步电化学还原的方法合成了石墨烯/金纳米(Graphene-Au)复合材料,该复合材

料具有极强的稳定性, 由于石墨烯和金纳米粒子二者之间的协同作用, G-Au 复合材料对沙丁胺醇有极好的电催化效果。Zhang 等[26]采用氧化石墨烯覆盖的 MnO_2 空心球纳米复合材料修饰电极, 制备了具有高催化活性、大比表面积和分层结构的传感器, 实现了核黄素的超灵敏检测, 该传感器具有较高的重复性和良好的稳定性, 已成功应用于复杂食品基质中的核黄素定量。

4.2. 生理样品中生物分子的检测

生物体内活性物质的检测和分析, 对获取生命过程中的生物及化学信息、了解生物分子的结构与功能、阐释生命活动的机制以及疾病的诊断都具有重要的意义。在生命科学、临床诊断、环境监控等不同的领域都有各自的需求。传统的检测方法包括荧光光谱法[27]、高效液相色谱法[28]、比色法[29]等。石墨烯纳米复合材料电化学传感器因其良好的生物相容性和优异的电催化活性, 还拥有体积小、响应时间短、所需样品量少的优点而广泛受到研究者的关注。Yang 课题组[30]通过一步水热合成法制备了硫化铜还原氧化石墨烯(CuS/rGO)纳米复合材料, 在优化的实验条件下此材料可以在中性环境中催化还原过氧化氢, 并且有很宽的线性范围。Xu 等[31]在 PDDA 修饰的玻碳电极表面通过静电自组装一层功能化的石墨烯膜并在其表面电沉积一层铜纳米离子, 最后得到 $\text{Cu/PMO}_{12}\text{-GR}$ 纳米复合材料。由于结合了各组分的优点, 该复合材料对葡萄糖的氧化有明显的催化作用且有较宽的线性范围和较低检测限。Liu 等[32]将柠檬酸处理过的石墨烯滴到玻碳电极表面得到 GR/GCE, 再通过电化学沉积上一层 NiO-CuO 纳米粒子得到 NiO-CuO/GR/GCE 。该修饰电极利用方波伏安法可以实现对多巴胺、对乙酰氨基酚、色氨酸的同时检测, 且具有较好的重现性, 较高的稳定性和较宽的线性范围。

4.3. 重金属检测

近几十年来, 随着中国经济的快速发展和城市工业化的深入, 人类向环境中排放了大量的废水, 废气和废渣, 使我国的环境问题日益严重。特别是重金属及其化合物对生物的生存环境造成了极大的损害。水环境的重金属污染已成为危害最大的水污染问题之一, 水中的重金属离子通过食物链逐步被放大和富集, 最后进入在人体中, 它与人体中的蛋白质和酶相互作用使它们失活, 或在人体某些器官中积累而引起慢性中毒, 严重损害人体健康。因此开发一种能够简便、快捷、精确的重金属检测方法成为一种必需。目前, 用于重金属检测的方法多种多样。传统的方法包括原子吸收光谱法[33]、电感耦合等离子体原子发射光谱法[34]、紫外-可见分光光度法[35]等。这些检测技术可以准确地检测样品中的重金属离子, 但用于检测的仪器价格昂贵, 专业技术要求高, 耗时长, 便携性差。纳米复合电化学传感器具有灵敏度高、操作简单、成本低、分析速度快等优点, 近年来被广泛应用于重金属的检测。Borthakur 研究组[36]在多孔还原氧化石墨烯薄片上合成了 CoS 纳米粒子, 并成功地用作过氧化物酶模拟体系, 用于 Hg(II) 的比色检测。Xie 等[37]成功制备了一种新型石墨烯/ CeO_2 杂化纳米复合材料, 可用于修饰电极同时测定 Cd(II) 、 Pb(II) 、 Cu(II) 和 Hg(II) , 具有较高的催化效率和灵敏度。

4.4. 细胞行为研究

细胞是有机体结构与生命活动的基本单位, 细胞的组成和结构直接影响细胞的状态和功能, 对细胞的组分分析和实时监测有助于了解细胞的生理行为及其机制。细胞行为的研究有益于探究生命活动的规律, 同时为疾病的诊治、药物的功效研究、药物副作用的控制提供科学理论和实验依据, 在食品、医药、生物养殖领域具有重要的意义。电化学传感器主要通过细胞的电荷转移研究在细胞内活性物质的定性检测、细胞电泳、细胞免疫分析、肿瘤和癌症标志物检测的临床诊断[38] [39]。石墨烯纳米复合材料电化学传感器具有特异性检测、低成本和实时监测的优点并且易于将检测装置微小化。有研究组开发了一种新颖的电化学细胞传感器, 采用快速简便的电化学共还原技术制备石墨烯-三维纳米结构金纳米复合材料

(G-3D Au)用于人骨肉瘤 143B 细胞的检测[40]。Li 等[41]通过一步电聚合技术在氧化铟锡(ITO)电极表面制备了一种新型氧化石墨烯掺杂聚吡咯(GO/PPy)纳米界面,用于电化学阻抗检测细胞粘附和增殖。制备的 GO/PPy 纳米复合材料为 A549 细胞的粘附和增殖提供了生物相容性基质,具有制备简单、成本低、多参数检测等优点,在细胞学研究中具有潜在的应用前景。

5. 总结与展望

纳米技术的发展为电化学生物传感器的研究提供了新的方向和思路,本文报道的通过不同材料方法修饰石墨烯纳米复合材料针对检测物质的准确性,灵敏度和重现性等研究难点,为石墨烯纳米复合材料电化学传感器在物质检测中发挥更大的作用提供帮助。虽然相关工作已经取得了一些创新性的研究成果,但仍可以从以下方面进一步地完善和深入研究:

1) 石墨烯是只有一个原子层厚度的蜂窝状二维材料,由碳原子的 sp^2 杂化方式形成,其特殊的结构在电子转移过程中所起到的具体作用尚不明确;

2) 石墨烯与其他纳米材料结合时,转移至衬底会出现一定的破损从而影响石墨烯的性能,而在器件上直接沉积石墨烯时无法控制石墨烯的质量与层数,需要进一步研究和探讨;

3) 石墨烯纳米复合材料在电化学传感中显著增强电催化活性的机制尚不清楚,需要通过进一步实验以及先进的表征技术等方法来深入研究。

参考文献

- [1] 布莱恩 R. 埃金斯. 化学传感器与生物传感器[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] Miao, P. and Tang, Y. G. (2020) Cascade Toehold-Mediated Strand Displacement Reaction for Ultrasensitive Detection of Exosomal MicroRNA. *CCS Chemistry*, **2**, 2331-2339. <https://doi.org/10.31635/ccschem.020.20200458>
- [3] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [4] Han, D., Han, T., Shan, C., *et al.* (2010) Simultaneous Determination of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid with Chitosan-Graphene Modified Electrode. *Electroanalysis*, **22**, 2001-2008. <https://doi.org/10.1002/elan.201000094>
- [5] Novoselov, K.S. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [6] Sattar, T. (2019) Current Review on Synthesis, Composites and Multifunctional Properties of Graphene. *Topics in Current Chemistry*, **377**, 10. <https://doi.org/10.1007/s41061-019-0235-6>
- [7] 高春华. 纳米材料的基本效应及其应用[J]. 江苏理工大学学报(自然科学版), 2001, 22(6): 47-51.
- [8] Dong, P.Y., Wang, Y.H., Guo, L.N., *et al.* (2012) A Facile One-Step Solvothermal Synthesis of Graphene/Rod-Shaped TiO_2 Nanocomposite and Its Improved Photocatalytic Activity. *Nanoscale*, **4**, 4641-4649. <https://doi.org/10.1039/c2nr31231j>
- [9] Jin, X., Adpakpang, K., Kim, I.Y., *et al.* (2015) An Effective Way to Optimize the Functionality of Graphene-Based Nanocomposite: Use of the Colloidal Mixture of Graphene and Inorganic Nanosheets. *Scientific Reports*, **4**, Article ID: 11057. <https://doi.org/10.1038/srep11057>
- [10] Cho, S., Lee, J.S., Jun, J., *et al.* (2014) Fabrication of Water-Dispersible and Highly Conductive PSS-Doped PANI/Graphene Nanocomposites Using a High-Molecular Weight PSS Dopant and Their Application in H_2S Detection. *Nanoscale*, **6**, 15181-15195. <https://doi.org/10.1039/C4NR04413D>
- [11] Fan, Y.F., Zhang, X.D., Liu, Y.S., *et al.* (2013) One-Pot Hydrothermal Synthesis of Mn_3O_4 /Graphene Nanocomposite for Supercapacitors. *Materials Letters*, **95**, 153-156. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.110>
- [12] Aparna, T.K., Sivasubramanian, R. and Dar, M.A. (2018) One-Pot Synthesis of Au- Cu_2O /RGO Nanocomposite Based Electrochemical Sensor for Selective and Simultaneous Detection of Dopamine and Uric Acid. *Journal of Alloys and Compounds*, **741**, 1130-1141. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.205>
- [13] Zhang, H.Y. and Liu, S. (2017) Nanoparticles-Assembled NiO Nanosheets Templated by Graphene Oxide Film for Highly Sensitive Non-Enzymatic Glucose Sensing. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **238**, 788-794. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.07.126>

- [14] Zhang, Y.Q., Wang, Y.Z., Jia, J.B., *et al.* (2012) Nonenzymatic Glucose Sensor Based on Graphene Oxide and Electrospun NiO Nanofibers. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **171**, 580-587. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.05.037>
- [15] Das, T.K. and Prusty, S. (2012) Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **51**, 1487-1500. <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.710697>
- [16] Yan, J., Wei, T., Shao, B., *et al.* (2010) Preparation of a Graphene Nanosheet/Polyaniline Composite with High Specific Capacitance. *Carbon*, **48**, 487-493. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.09.066>
- [17] Xu, L.Q., Liu, Y.L., Neoh, K.G., *et al.* (2011) Reduction of Graphene Oxide by Aniline with Its Concomitant Oxidative Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*, **32**, 684-688. <https://doi.org/10.1002/marc.201000765>
- [18] Wang, H., Hao, Q., Yang, X., *et al.* (2010) Effect of Graphene Oxide on the Properties of Its Composite with Polyaniline. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2**, 821-828. <https://doi.org/10.1021/am900588s>
- [19] Jin, X.Y., Gu, T.H., Kwon, N.H., *et al.* (2021) Synergetic Advantages of Atomically Coupled 2D Inorganic and Graphene Nanosheets as Versatile Building Blocks for Diverse Functional Nanohybrids. *Advanced Materials*, Article ID: 2005922. <https://doi.org/10.1002/adma.202005922>
- [20] 刘春英, 柳云骐, 张珂, 等. 溶胶-凝胶法合成钛酸锂及石墨烯的掺杂改性[J]. 电源技术, 2013, 37(1): 28-31.
- [21] Ma, Z.Y., Zhou, X.F., Deng, W., *et al.* (2018) 3D Porous MXene (Ti₃C₂)/Reduced Graphene Oxide Hybrid Films for Advanced Lithium Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 3634-3643. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b17386>
- [22] Önal, A. (2011) Overview on Liquid Chromatographic Analysis of Tetracycline Residues in Food Matrices. *Food Chemistry*, **127**, 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.01.002>
- [23] O'Grady, J., Rutledge, M., Sedano-Balbás, S., *et al.* (2009) Rapid Detection of *Listeria Monocytogenes* in Food Using Culture Enrichment Combined with Real-Time PCR. *Food Microbiology*, **26**, 4-7. <https://doi.org/10.1016/j.fm.2008.08.009>
- [24] Asensio, L., González, I., García, T., *et al.* (2008) Determination of Food Authenticity by Enzyme-Linked Immunosorbent Assay (ELISA). *Food Control*, **19**, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2007.02.010>
- [25] Guo, X.C. (2017) One Step Electrodeposition of Graphene-Au Nanocomposites for Highly Sensitive Electrochemical Detection of Salbutamol. *International Journal of Electrochemical Science*, **2017**, 861-875. <https://doi.org/10.20964/2017.02.29>
- [26] Zhang, L.Y., Liu, X., Luo, L.Y., *et al.* (2021) A High-Performance Voltammetric Methodology for the Ultra-Sensitive Detection of Riboflavin in Food Matrices Based on Graphene Oxide-Covered Hollow MnO₂ Spheres. *Food Chemistry*, **352**, Article ID: 129368. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129368>
- [27] Lu, L. (2018) Recent Advances in Synthesis of Three-Dimensional Porous Graphene and Its Applications in Construction of Electrochemical (Bio)Sensors for Small Biomolecules Detection. *Biosensors and Bioelectronics*, **110**, 180-192. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.03.060>
- [28] Zhao, J., Gao, F., Fu, Y., *et al.* (2002) Biomolecule Separation Using Large Pore Mesoporous SBA-15 as a Substrate in High Performance Liquid Chromatography. *Chemical Communications*, **2002**, 752-753. <https://doi.org/10.1039/b110637f>
- [29] Chen, X., Chen, J., Wang, F., *et al.* (2012) Determination of Glucose and Uric Acid with Bienzyme Colorimetry on Microfluidic Paper-Based Analysis Devices. *Biosensors and Bioelectronics*, **35**, 363-368. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2012.03.018>
- [30] Yang, Y.J., Li, W. and Wu, X. (2014) Copper Sulfide Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for Detection of Hydrazine and Hydrogen Peroxide at Low Potential in Neutral Medium. *Electrochimica Acta*, **123**, 260-267. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.01.046>
- [31] Xu, J., Cao, X., Xia, J., *et al.* (2016) Phosphomolybdic Acid Functionalized Graphene Loading Copper Nanoparticles Modified Electrodes for Non-Enzymatic Electrochemical Sensing of Glucose. *Analytica Chimica Acta*, **934**, 44. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.06.033>
- [32] Liu, B., Ouyang, X., Ding, Y., *et al.* (2016) Electrochemical Preparation of Nickel and Copper Oxides-Decorated Graphene Composite for Simultaneous Determination of Dopamine, Acetaminophen and Tryptophan. *Talanta*, **146**, 114-121. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.08.034>
- [33] 陈刚. 原子吸收光谱法测定水样中铝的含量[J]. 建筑工程技术与设计, 2015(15): 1878.
- [34] Caroli, S., Forte, G., Lamiceli, A.L., *et al.* (1999) Determination of Essential and Potentially Toxic Trace Elements in Honey by Inductively Coupled Plasma-Based Techniques. *Talanta*, **50**, 327-336. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00025-9)
- [35] 刘娜娜, 魏俊富, 王会才, 刘凯, 于水娟. 阴离子纤维微柱-紫外分光光度法快速富集检测水中痕量 Cr(VI) [J]. 离子交换与吸附, 2015, 31(2): 131-141.

-
- [36] Borthakur, P., Darabdhara, G., Das, M.R., *et al.* (2017) Solvothermal Synthesis of CoS/Reduced Porous Graphene Oxide Nanocomposite for Selective Colorimetric Detection of Hg(II) Ion in Aqueous Medium. *Sensors and Actuators B-Chemical*, **244**, 684-692. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.12.148>
- [37] Xie, Y.L., Zhao, S.Q., Ye, H.L., *et al.* (2015) Graphene/CeO₂ Hybrid Materials for the Simultaneous Electrochemical Detection of Cadmium(II), Lead (II), Copper(II), And Mercury(II). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **757**, 235-242. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.09.043>
- [38] 刘艳, 傅英姿, 牛卫芬. 电化学免疫传感器中生物活性物质的固定方法研究进展[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2011, 39(4): 97-100.
- [39] Cong, C., Bian, K.X., Zhang, X.W., *et al.* (2020) Sensitive Measurement of Tumor Markers Somatostatin Receptors Using an Octreotide-Directed Pt Nano-Flakes Driven Electrochemical Sensor. *Talanta*, **208**, Article ID: 120286. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120286>
- [40] Wu, Z.Y., Chen, J.Y., Zhu, X., *et al.* (2018) Sensitive Electrochemical Cytosensor for Highly Specific Detection of Osteosarcoma 143B Cells Based on Graphene-3D Gold Nanocomposites. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **824**, 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.07.034>
- [41] Li, Y. and Yu, C. (2016) One-Step Electrosynthesis of Graphene Oxide-Doped Polypyrrole Nanocomposite as a Nanointerface for Electrochemical Impedance Detection of Cell Adhesion and Proliferation Using Two Approaches. *Journal of Nanomaterials*, **2016**, Article ID: 8932908. <https://doi.org/10.1155/2016/8932908>