

Doi:10.20062/j.cnki.CN37-1453/N.2024.02.010

# 基于氧功能化石墨烯的电化学传感器研究进展

赵艺淇,朱锦秋,袁柏青,徐春荧,张升晓

(鲁东大学 化学与材料科学学院,山东 烟台 264039)

**摘要:**石墨烯因其出色的导电性能以及独特的物理和化学属性,在电化学传感器领域获得了广泛应用。虽然氧化石墨烯引入的含氧官能团会降低其导电性,但越来越多的研究表明,这些官能团在提高电催化活性、增强抗污染能力及促进功能化等方面发挥关键作用,这些特性对于电化学传感器的性能至关重要。本文全面综述了近年来基于含氧官能团的单层及多层石墨烯碳结构(统称为氧功能化石墨烯,GO)在电化学传感应用领域的进展。介绍了GO在电催化、抗污染、功能化等方面的基础性质,包括结构、表面官能团种类、导电性、亲疏水性、与生物分子的相互作用以及电化学窗口等;深入探讨了这些性质如何综合影响电催化活性、防污染和功能化的性能和机理;对基于GO的电化学传感器应用进行了分类讨论;展望了GO在电化学传感领域的未来发展。基于GO的电化学传感器在生物样品分析、活体检测和可穿戴设备方面将展现出巨大的应用潜力。

**关键词:**氧功能化石墨烯;防污染;功能化;电催化;电化学传感

**中图分类号:**0647.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1673-8020(2024)02-0178-09

在电化学传感器领域,石墨烯基材料展现出了独一无二的优势,包括高的灵敏度、低的检测限以及优异的稳定性,为快速、准确地检测环境污染物、生物分子等提供了可能<sup>[1]</sup>。然而,石墨烯在用于实际生物样品分析时,生物分子会污染石墨烯表面,导致灵敏度和准确性的降低<sup>[2]</sup>。

氧功能化石墨烯(GO),包括单层和多层的含氧基团的石墨烯碳结构<sup>[3-4]</sup>,通过在石墨烯表面引入含氧官能团<sup>[5]</sup>,不仅成功克服了石墨烯的一些局限性,而且还赋予了材料新的性能和功能。这些含氧官能团,如羧基、羟基和环氧基,能够显著提高GO的亲水性<sup>[6]</sup>,增强其与目标分析物的相互作用<sup>[7]</sup>,从而在电催化活性、防污染和功能化等方面展现出了独特的优势。电催化活性、防污染和功能化与GO结构、表面官能团种类、导电性、亲疏水性、与生物分子的相互作用以及电化学窗口等基本性质息息相关,并且这些性质之间相互影响制约。

## 1 GO的性质

### 1.1 GO结构及表面官能团

在20世纪50年代,Hummers和Offeman介绍了一种可扩展的氧化石墨合成方法,现被广泛称为Hummers方法<sup>[4]</sup>。几十年来,众多引人注目的GO模型被提出,包括从Hofmann、Ruess、Scholtz-Boehm和Nakajima-Matsuo到最近的LerfKlinowski和Dékány模型<sup>[8]</sup>。Lerf等<sup>[9]</sup>研究了不同反应性的石墨氧化物衍生物,提出了包括非氧化芳族区域、六元脂环、C—OH、环氧基团和C=C键的结构模型,边缘含有—OH和—COOH基团。Gao等<sup>[10]</sup>通过添加乳糖醇至氧化石墨边缘,观察到表面的叔醇酯。Brisebois和Siaj<sup>[11]</sup>提出了碳氧比为2的GO纳米片的结构描述,在同一个单一框架中整合了所有可能的官能

收稿日期:2023-12-11;修回日期:2024-03-10

基金项目:国家自然科学基金(22272068);山东省自然科学基金(ZR2020MB058)

通信作者简介:袁柏青(1981—),男,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为电分析。E-mail:bqyuan@ldu.edu.cn

张升晓(1977—),男,副教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为环境分析。E-mail:lduzsx@ldu.edu.cn

团,该框架由 74 个碳原子、38 个氧原子、29 个氢原子和 1 个硫原子组成。如图 1 所示,该结构包含了碳空位、硫酸酯、碳自由基、C—H 键和烯丙醇。这些氧官能团增强了亲水性,有利于 GO 在水中的分散,从而导致电化学传感界面的均匀和稳定性<sup>[6]</sup>。

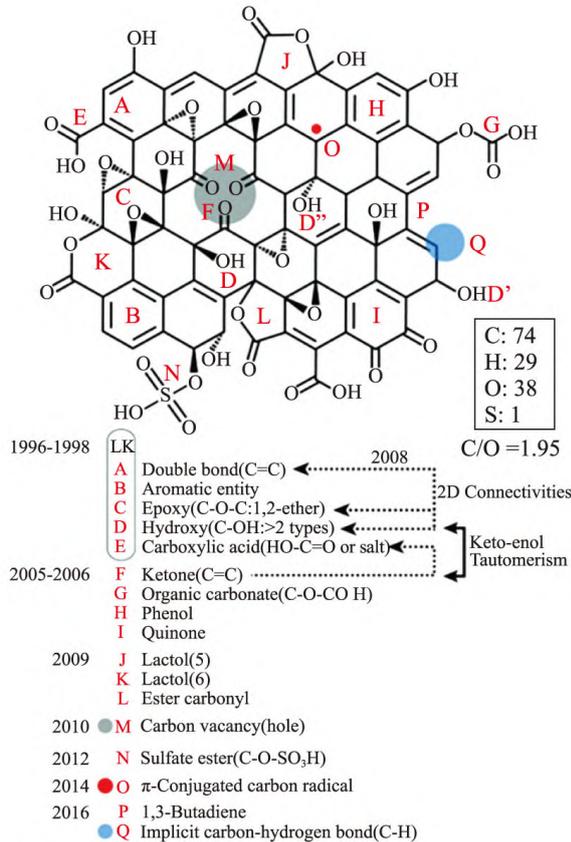


图 1 C、O 原子数比为 2 的 GO 纳米片的结构图<sup>[11]</sup>

Fig. 1 Structural account of a nanosheet of graphene oxide (GONs) with a C, O atomic number ratio of 2<sup>[11]</sup>

## 1.2 亲水/疏水性质

GO 由于边缘的可电离—COOH 基团而在水或有机溶剂中展现出比石墨烯更强的分散性,被长期视为亲水性材料。然而,基面的未氧化石墨烯纳米结构形成多芳香族岛,其疏水  $\pi$  共轭区域通过相差校正透射电子显微镜 (TEM) 可直观观察到,这揭示了 GO 的两亲性本质。作为一种分层表面活性剂,该分子的亲疏水性基团从头到尾自始至终呈线性排列<sup>[12]</sup>。Konios 等<sup>[12]</sup>通过比较原始 GO 和 rGO 在 18 种不同溶剂中的溶解度/分散性,探讨了在还原过程中去除含氧基团如何影响其分散质量。GO 的羧基和羟基可在广泛的 pH

值范围内去质子化,从而形成带负电的表面<sup>[13]</sup>。因此,GO 可以通过静电和/或氢键作用轻松地在电极基底上进行修饰。

## 1.3 导电性

在纯石墨烯中,电子可以在其二维平面内自由移动,这赋予了石墨烯高度的导电性。然而,当氧官能团引入时,这些官能团会破坏石墨烯原有的  $sp^2$  杂化碳网络,引入局部的  $sp^3$  杂化结构,从而降低电子的移动性和材料的整体导电性。尽管如此,GO 的导电性仍可通过温和还原的方法<sup>[12]</sup>得到显著改善,将其转化为部分还原氧化石墨烯 (rGO)。还原过程中,某些有用官能团保留,而部分含氧官能团被去除,石墨烯的  $sp^2$  碳网络得以部分恢复,进而提高材料的导电性。rGO 通过恢复  $sp^2$  碳网络而成为一种良好的导体,其导电性比 GO 高 4~6 个数量级<sup>[14]</sup>。GO 低的导电性对于电化学传感是一个不利的因素。

## 1.4 与生物分子的相互作用

GO 被广泛用于生物传感和药物输送,其表面的官能团充当了各种活性物质(如蛋白质、肽、药物和其他感兴趣的分子)的有效锚定位点<sup>[15]</sup>。GO 与蛋白质、酶、肽、细菌、细胞和核酸等外部物质的连接取决于其表面丰富的氧官能团提供的大量反应位点。在人体血液中,由于范德华力、疏水性、静电和  $\pi$ - $\pi$  堆叠相互作用较弱,使得非共价吸附更常见。rGO 和 GO 的  $sp^2$  杂化蜂窝碳晶格具有疏水性,这使其能够与蛋白质的疏水区域发生相互作用,具体取决于蛋白质的几何形状<sup>[16-17]</sup>。 $\pi$ -电子丰富的 GO 基表面为实现  $\pi$ - $\pi$  堆叠相互作用提供了有利条件。此外,还存在介导 GO 成键的范德华相互作用,尽管在 GO 上的静电相互作用更为明显。然而,在表面非功能化区域增加的情况下,范德华相互作用和静电相互作用都在 rGO 上的蛋白质吸附中发挥着主要作用<sup>[18]</sup>。

## 1.5 电化学窗口

通过化学、热处理或电化学方式,GO 可还原为 rGO。不同氧化方法产生不同的氧化程度和含氧官能团,影响 GO 的电化学特性。大部分含氧官能团在电化学过程中是具有电活性的<sup>[19]</sup>,能在低电位下还原,在超过 1.0 V 电位时可能氧化形

成新的氧官能团,GO 显示强烈的阴极电流,表示含氧团能被还原或移除。设计阴极区工作的电化学装置时,需考虑 GO 的电化学活性范围限制。研究发现,用高锰酸盐制得的 GO 在施加正电位时,其氧官能团的还原可逆,展示了不同寻常的化学可逆性<sup>[19]</sup>。化学修饰的石墨烯含有在相对较温和的负电位下可还原的官能团。对于电化学设备而言,使用电化学还原的石墨烯可能是有益的,因为其事先还原完全去除了电化学可还原的含氧官能团,从而得到一个在阴极区域具有较大电化学窗口的非常稳定的石墨烯材料<sup>[20]</sup>。Qiu 等<sup>[21]</sup>发现石墨烯纳米带由于材料固有的可逆化学性质而显示出一个减少的阳极电位窗口。然而,非还原的材料,即 GO,不存在同样的问题,因为所呈现的氧官能团已经被氧化了。

## 2 GO 电化学传感器的三个关键问题

### 2.1 电催化活性

在依赖电化学氧化或还原的无酶电化学传感中,电极界面的电催化活性是最重要的指标之一。在非均相高效的非金属催化剂中,特定的氧官能团是碳材料催化的关键活性位点, $\pi$  共轭的 GO 体系具有出色的协同催化效果,电催化范围不断扩大<sup>[22]</sup>。虽然去除含氧官能团可以增加 2D 材料的导电性,但最近发现残留的含氧官能团在促进电催化反应中扮演了一个重要的角色。例如,轻度还原的氧化石墨烯(GO)含有高浓度的环氧或环醚基团,不论是位于它们的基面还是边缘,都表现出了卓越的活性、高选择性和稳定性,用于从氧气中电化学生成  $H_2O_2$ <sup>[23-24]</sup>。此外,与醌/儿茶酚基团或羧酸边缘位点相关的碳缺陷在碱性条件下,对于掺氮的 rGO 来说,比其他含氧官能团在促进  $2e^-$ -ORR 过氧化物形成活性中起着更关键的作用<sup>[25]</sup>。残留在石墨烯上的含氧官能团还增强了谷胱甘肽<sup>[26]</sup>、二羟基苯异构体、L-蛋氨酸<sup>[27]</sup>和抗坏血酸<sup>[28]</sup>的电催化氧化,以及多酚<sup>[29]</sup>的还原。

### 2.2 防污染

随着纳米材料的发展,抗污染策略得到了很大丰富。GO 其表面暴露出高密度的含氧官能团,因其高亲水性、电荷特性和抗菌特性,被认为

是一种非常有用的抗污染材料<sup>[30]</sup>。GO 的亲水性能有效地通过形成表面水结构来抑制生物污染物的粘附,而 GO 的抗菌活性归因于其缺陷密度相关的氧化应激,以及细菌细胞与 GO 锋利边缘的边缘介导的物理相互作用。Qin<sup>[31]</sup>提出了一种基于 GO 材料的简单表面改性策略,以提高聚合物膜钙离子选择性电极的环境兼容性,同时不影响传感器的性能。与对照传感器相比,他提出的 GO 涂层传感器显示出显著改善的抗污染性能,包括抗附着和细菌灭活,从而减少了细菌细胞的附着和抑制了生物膜的形成。Yuan 等<sup>[32]</sup>发现浸泡在牛血清蛋白(BSA)溶液中的 GO 电极的电流约为纯 GO 电极的 25 倍,表明电极表面形成的 BSA 涂层促进了电子和质量的传递。GO 与 BSA 发生多重相互作用(如  $\pi$ - $\pi$  堆叠、静电作用、氢键和亲/疏水作用等),形成许多有序微通道。这一特殊的有序界面微通道不仅能阻止生物大分子接近于电极表面,还能加速小分子扩散到电极表面。几个研究小组分别研究了 GO 与人血清蛋白之间的相互作用<sup>[33-36]</sup>。Liu 等<sup>[33]</sup>通过 QCM-D 研究发现,溶液化学影响人血清白蛋白(HSA)在 GO 上的吸附。在中性 pH 下,提高离子强度强化了 HSA 与 GO 的结合,形成更紧密的 HSA 层,这表明了静电相互作用在调控 HSA-GO 相互作用中的重要性。Loh 和 Lim<sup>[36]</sup>证明了 GO 和血浆蛋白之间的分子相互作用显著依赖于 GO 纳米片的横向大小分布和平均横向大小,它们的细微变化可能显著影响 GO 蛋白的相互作用,因此,提出 GO 纳米片与血浆蛋白之间存在大小依赖的分子相互作用。综上所述,GO 与生物大分子之间的相互作用具有复杂性,其能够与生物大分子形成强作用力的报道与其能抑制生物大分子和有机物黏附的报道似乎存在矛盾。然而,这两种情况实际上反映了 GO 在不同条件下或与不同物质相互作用时的多样化性质。GO 表面的含氧官能团(如羧基、羟基等)可以与生物大分子(如蛋白质、DNA 等)之间形成氢键、静电相互作用等强作用力。这意味着在某些条件下,GO 能够有效地吸附这些分子。然而,这种作用力的形成也取决于 GO 表面官能团的密度和分布、溶液的 pH 值、离子强度等因素。GO 的高亲水性有助于在其表面形成一层水分子膜,这可以减少有机物和生物大分子直接接触到 GO 表面的机会,从而降低其黏附。因此,即便 GO 可以与生物大分子形成强作用力,

其亲水性表面也能在一定程度上抑制这些分子的黏附。不同的实验条件(如溶液的 pH 值、离子强度、生物大分子的种类和浓度等)可能导致 GO 的性质和表现出现巨大差异。

### 2.3 功能化

表面功能化是指在 GO 表面引入特定的官能团或纳米结构,这可以改善其与被测物质的相互作用,增强传感器的灵敏度和选择性。通过引入特定官能团或者分子,也可以增加 GO 在不同环境下的稳定性。这些官能团或纳米结构可以是金属纳米粒子、聚合物、生物分子等,它们能够与特定的目标分子特异性结合,从而实现特定物质的高效检测。GO 表面功能化的方法多种多样,包括共价键和非共价键两大类。功能团的存在为 GO 增添了许多有趣的化学性质,就像一些金属离子可以通过碳表面的化学反应位点进一步修饰一样<sup>[37]</sup>。石墨烯的共价键功能化涉及将石墨烯与新引入的基团以共价键的形式结合,以改进和增强其性能。与石墨烯相比,GO 表面的含氧基团使得共价键功能化更容易,GO 表面含有大量的 C—OH 基团、O—C=O 基团和 C—O—C 基团<sup>[38]</sup>。此外,含氧官能团进一步扩大了 GO 的层间距离,使小分子或聚合物更容易嵌入和功能化<sup>[38]</sup>。醇(C—OH)、醛和酮(C=O)及酸(COOH)等官能团通常以共价键方式结合。而非共价相互作用,如  $\pi$ - $\pi$  堆叠、静电作用、范德华力、氢键和疏水亲水作用,允许通过表面修饰给石墨烯带来新功能,同时保持其结构和电子性质不变<sup>[32]</sup>。Upan 等<sup>[39]</sup>使用羧化 GO(PtNPs/GO-COOH)修饰的丝印石墨烯-碳浆电极(SPE)检测  $\alpha$ -胎蛋白。在 GO 表面引入 O—C=O 进行功能化,提供更多活性位点,这有助于修饰电极通过共价作用与生物分子结合。

## 3 电化学传感应用

GO 表面官能团不仅赋予了 GO 良好的亲水性和稳定的分散性,还提供了便利的化学修饰接口,使其能够通过各种表面功能化策略进一步改性,以满足特定的传感需求。基于 GO 的电化学传感器因其高灵敏度、低检测限以及良好的选择性和稳定性,已被广泛应用于环境监测、疾病诊断、食品安全等重要领域。通过精确的表面工程

技术,研究人员可以设计出性能各异的 GO 基电化学传感器,以应对各种复杂检测任务的挑战。

### 3.1 基于纯 GO 修饰电极的电化学传感

GO 易于在水中分散,有助于电极修饰、提高修饰层均匀性和稳定性。虽然含氧官能团减弱了导电性,但对电催化有重要作用。Kim 等<sup>[23]</sup>展示了一种易于放大的高选择性和高效率非贵金属电催化剂,通过温和热还原 GO 方法制得,用于电化学从氧气中产生  $H_2O_2$ 。该电催化剂在碱性环境下展现出低过电势( $<10$  mV)下的高选择性和稳定性,性能超越现有先进碱性催化剂。结构和原位拉曼光谱分析揭示,片边缘的  $sp^2$  碳和环醚缺陷是过氧化物生成的活性中心,为基于碳的电催化  $H_2O_2$  生产提供新策略。紧接着,Tan 等<sup>[24]</sup>发现,mrGO 上特定的氧官能团结构(2EP 和 1ET+1EP)在  $H_2O_2$  形成活性上与顶级 PtHg<sub>4</sub> 电催化剂相媲美,甚至展现出更低的过电势( $<0.10$  V)。这一发现强调了石墨烯边缘与氧官能团协同作用对 mrGO 生成  $H_2O_2$  优异性能的重要性。

通过电化学还原 GO 修饰的玻碳(GC)电极,保留了 GO 表面适于还原型谷胱甘肽(GSH)电催化氧化的氧功能基团。 $-0.75$  V 处理 1000 s 后的电极对 GSH 表现最佳的电催化活性,而完全还原的 GO 则无 GSH 氧化反应。此外,研究者开发了基于电化学修饰 GO 的 GSH 传感器<sup>[26]</sup>,考虑了干扰物影响,并优化了电还原过程控制 L-AA 的氧化,1000 s 还原时间最佳,这得益于低氧化状态下未成对电子及边缘氧官能团的作用。Uhm 等<sup>[28]</sup>通过电化学还原控制 GO 上的氧功能基团,比较了原始与还原后 GO 对 L-抗坏血酸氧化的电催化性能,并用 XPS 和 XRD 分析了表面变化,发现电化学还原优化的类边缘氧功能基团提高了电催化活性。通过不同电位还原 GO 修饰的 GC 电极,用于在拉曼光谱分析中对邻苯二酚(CC)、对苯二酚(HQ)和 L-蛋氨酸(L-Met)电化学性能的检测,发现这些电极能同时检测二羟苯酚异构体,并在原始 GO/GC 电极上降低 L-Met 的过电位。不同预处理电位的 GO/GC 电极展现了不同的电催化性能,讨论了导电性和氧功能基团对性能的影响,结果表明,最佳电分析性能需通过电还原调整获得<sup>[27]</sup>。石墨烯的含氧基团对电化学反应产生重要影响,可能限制电荷转移或增强与某些分析物的相互作用。Hui 等<sup>[29]</sup>通过在不同的负电

位下(从 $-0.25 \sim -1.50$  V)电化学还原 GO,制备了具有不同氧功能基团数量的电化学还原氧化石墨烯(ERGO)样品。这些 ERGO 材料被用于检测没食子酸,一种与食品和饮料中的抗氧化性能相关的标准多酚。选择性能最优的 ERGO 平台对商业果汁样本进行了分析,证实了通过电化学调控石墨烯材料以改善对特定生物分析物反应的可能性。GO 的一个关键优点是其表面功能基团和电导率的高度可调性,但其复杂的化学组成对结构与电性质相关性的研究提出了挑战。Maccaferri 等<sup>[40]</sup>使用电子光谱和电化学的组合来将 GO 的表面化学性质与其电导率和电催化性质与两种具有高生物学兴趣的分子:NADH 和维生素 C 进行关联。证明了材料的电催化性质是由 C—OH、C=O 和 O—C=O 残基所致,即使这些残基已经存在于原始的 GO 上,但只有在 GO 还原时才会产生电活性。该研究结果表明了在安培式生物传感和酶生物燃料电池中使用 GO 的优势:它可以在低电位值下氧化目标分子,其灵敏度比标准碳基电极材料高出 15 倍以上。

基于 GO 的增强效应,Lei 等<sup>[41]</sup>首次制备了具有高选择性和高稳定性的 GO 修饰玻碳电极(GO/GCE),用于吡虫啉(IMI)杀虫剂的快速灵敏的电化学检测。采用循环伏安法研究了 IMI 在 GO/GCE 上的电化学行为,发现 GO 对 IMI 具有较强的亲和力。IMI 是一种存在于环境中的高效杀虫剂,对自然环境和人类健康造成严重影响。玻碳电极用于 IMI 杀虫剂的快速灵敏电化学检测,具有高还原峰电流随 IMI 浓度在  $0.8 \sim 10.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内呈线性变化的特性,检测限(DL)为  $0.36 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。傅里叶变换红外光谱(FTIR)表明 GO 与 IMI 分子之间存在相互作用;GO 对 IMI 的电化学还原也表现出很高的活性,从而显著提高了检测灵敏度<sup>[42]</sup>。最近有研究表明,用高锰酸盐作为氧化剂获得的 GO 材料(即 Hummers-offeman 方法)显示出固有的化学可逆性,这意味着如果在材料上施加正电位,则在负电位下发生的氧官能团的还原是可逆的<sup>[8]</sup>。到目前为止,还没有研究说明如何影响这些材料的阳极电位窗口进行分析测定化合物。因此,迫切需要进行仔细的电化学评估,以便能够将分析探针产生的电化学信号与材料由于固有的电活性而产生的固有信号区分开来。

### 3.2 基于电极表面原位生成 GO 的电化学传感

Santhiago 等<sup>[43]</sup>提出了一种原位途径,通过在 GCE 上电化学制备氧化碳表面,生成具有类似于 GO 的电化学响应的材料。提出的原位途径快速、简单、环保,包括将  $+1.8$  V vs. SCE 的电位施加到 GCE 上。氧化电极表面(GCEOS)及其随后的电化学还原(GCEERS)可以通过电化学技术轻松高效地实现。GCEOS 和 GCEERS 通过电化学、光谱和显微技术进行了表征,揭示了材料的原位来源,并确认了其 Hummers 和 Tour 方法制备的 GO 在化学上的相似性,未观察到 2D 原子厚度材料的存在,这表明 GO 的电化学响应仅存在于含氧功能基团中。GCEERS 中剩余的含氧基团显示出对 NADH 电氧化的严重阴极位移( $542$  mV)。Yuan 等<sup>[44]</sup>在 GCE 表面采用一种绿色的电化学方法,无需使用任何其他修饰剂或材料,在温和的水溶液中原位生成了 GO,而所制备的 GO 界面经过拉曼光谱、X 射线光电子能谱、电化学、电化学阻抗光谱和接触角测量进行了表征。该界面对 GSH 的氧化表现出高电催化活性,并且开发出了一种简单高效的 GSH 传感器,该传感器的电极可重复使用,并且可以通过电化学氧化和还原处理来恢复其受化学污染的性能。该电极还表现出良好的抗生物污染性能,有望应用于处理碳材料,特别是用于细胞内 GSH 的电化学监测或体内分析的碳基微电极。

### 3.3 基于电化学氧化处理的 GO 电化学传感

Yuan 等<sup>[45]</sup>首次通过电化学氧化的方法在中性磷酸盐缓冲溶液中对 GO 修饰的玻碳电极进行了氧化处理,并研究了界面结构以及探索了对生物样品中 UA 的检测。结果表明,经电化学氧化后,GO 表面可能形成了微小的孔洞结构,与原始 GO、BSA 结合的 GO 及电还原 GO 相比,电化学氧化的 GO 对 UA 表现出最优的电催化活性。另外,电化学氧化的 GO 还表现出了较好的抗污染特性。

### 3.4 基于 GO 功能化的电化学传感

Roy 等<sup>[46]</sup>展示了未经功能化或构成复合材料的 GO 是构建电化学传感器的理想平台。GO/GCE 电极的  $R_p$  与石墨烯修饰的 GCE 相似,远低

于裸 GCE。传感器的阻抗谱通过简易电路模型化,在 GO 表面通过 EDC 和 NHS 催化形成酰胺键,固定抗兔 IgG 抗原分子,兔抗体的加入导致 EIS 谱线性变化, $R_p$  随抗体浓度线性变化。该传感器在  $3.33 \sim 683.00 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内的检测限为  $0.67 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,向其中加入肌红蛋白或 PBS 溶液不影响 EIS 谱,显示出高选择性。

Veerapandian 等<sup>[47]</sup>通过电镜和原子力显微镜展示了硅化金属聚合物在 GO 上共价功能化的结果,形成了均匀分布的稳定纳米颗粒,并通过紫外-可见吸收、红外和核磁共振光谱研究进行了验证,拉曼光谱则揭示了金属聚合物键合后 GO 晶格结构的显著变化。功能化 GO 在 Au-PCB 电极上的应用显示出优异的伏安响应和稳态电流,相关系数高达 0.960 0 (Ipc) 和 0.955 2 (Ipc),预示该新型 GO 复合材料在传感器领域具有广泛应用潜力。

为了提高电化学传感器的分析性能,电极表面的修饰一直是许多研究者研究的目标。Gavaerd 等<sup>[48]</sup>首次研究咪唑功能化氧化石墨烯 (GO-IMZ) 作为黄体酮 (P4) 伏安测定中人工酶活性位点,使用扫描电镜和循环伏安法分析 GO-IMZ 修饰电极的形态和电化学行为。在最佳条件下,传感器通过 GO 片和咪唑基团的协同作用,显著提升了 P4 电化学还原效率,线性响应范围为  $0.22 \sim 14.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,检测限为  $68 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,定量限为  $210 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。该传感器比原始电极灵敏度高,为快速直接黄体酮分析提供有效平台。

Fadillah 等<sup>[49]</sup>采用回流法合成了功能化 GO 修饰氧化锡纳米复合材料 (APTMS-GO@SnO<sub>2</sub>),使用此材料修饰的碳糊电极 (CPE) 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pH 值为 3.0 的磷酸缓冲溶液 (PBS) 中展示了出色的丁香酚电催化氧化性能。该电极对丁香酚氧化的电流响应优于未改性电极,主要由扩散过程控制。差分脉冲伏安法确定的传感器表现出高稳定性、灵敏度和选择性,检测限为  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (3\sigma)$ ,线性范围为  $0.05 \sim 440.00 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已成功用于丁香和胶囊中丁香酚含量的测定,准确度高且回收率超过 95%,结果与其他方法一致,置信度 95%。

## 4 结论和展望

本文深入探讨了 GO 的独特性质、结构,以及如何控制其碳基骨架表面含氧功能团的数量和种

类。重点评述了 GO 在电化学传感领域中的电催化活性、抗污能力和功能化等特性以及应用。尽管含氧官能团减少了导电性,但它们增强了石墨烯的溶解性和分散性,简化了材料的修饰过程,显著提高了修饰电极的均匀性和稳定性。此外,含氧官能团在提高电化学传感器的选择性、防污性和功能化方面发挥了至关重要的作用。

GO 在生物分析应用中将展现出的潜力尤其引人注目。考虑到生物系统的复杂性,传感材料需要具备出色的选择性和灵敏度,同时还必须具有防止生物污染的能力,以实现生物分子和生化过程的长期稳定监测。通过调节 GO 表面官能团的密度和分布、溶液的 pH 值、离子强度等因素,可有效降低传感器生物黏附、提高抗菌性等性能,提升传感器的准确度和可靠性。其柔性特质也为植入式生物分析提供了显著优势,GO 薄膜和纳米结构的柔韧性使其能够贴合组织表面的不规则形状,减轻对周围组织的机械刺激。通过化学修饰,GO 的表面可引入多种官能团,增进与生物体的兼容性,降低免疫反应和炎症,适应长期体内植入。

随着技术发展,GO 基电化学传感器预计将向可穿戴设备领域进军,其柔性特性使得传感器能够适应皮肤和组织的不同形态,为生物分析提供更高的舒适度和适应性。GO 的柔性和加工易性使其能够整合入智能手表、健康监测贴片、智能纺织品等可穿戴设备,实时监控汗水、泪液或皮肤表面的生化指标。这些设备能够无创或微创地采集健康数据,为用户提供即时的健康信息和生活方式建议。

## 参考文献:

- [1] 梁颖,伍仕敏. 石墨烯电学生物传感器在肿瘤检测中的研究进展[J]. 临床输血与检验, 2022, 24(4):539.
- [2] 冯娟娟,纪香平,李春英,等. 新型样品前处理材料在环境污染物分析检测中的研究进展[J]. 色谱, 2021, 39(8):781-801.
- [3] WU H, LU W, SHAO J J, et al. pH-dependent size, surface chemistry and electrochemical properties of graphene oxide[J]. Carbon, 2014, 67:795.
- [4] EIGLER S. Controlled chemistry approach to the oxo-functionalization of graphene [J]. Chemistry - A European Journal, 2016, 22(21):7012-7027.
- [5] HUNT A, DIKIN D A, KRMAEV E Z, et al. Epoxide

- speciation and functional group distribution in graphene oxide paper-like materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(18): 3950–3957.
- [6] LEE J, KIM J, KIM S, et al. Biosensors based on graphene oxide and its biomedical application [J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, 105: 275–287.
- [7] CHEN D, FENG H B, LI J H. Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6027–6053.
- [8] ENG A Y S, AMBROSI A, CHUA C K, et al. Unusual inherent electrochemistry of graphene oxides prepared using permanganate oxidants [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2013, 19(38): 12673–12683.
- [9] LERF A, HE H, FORSTER M, et al. Structure of graphite oxide revisited [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(23): 4477–4482.
- [10] GAO W, ALEMANY L B, CI L J, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide [J]. *Nature Chemistry*, 2009, 1(5): 403–408.
- [11] BRISEBOIS P P, SIAJ M. Harvesting graphene oxide—years 1859 to 2019: a review of its structure, synthesis, properties and exfoliation [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(5): 1517–1547.
- [12] KONIOS D, STYLIANAKIS M M, STRATAKIS E, et al. Dispersion behaviour of graphene oxide and reduced graphene oxide [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 430: 108–112.
- [13] TANG H, ZHANG S, HUANG T, et al. Mechanisms of the aggregation of graphene oxide at high pH: Roles of oxidation debris and metal adsorption [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(21): 14639–14648.
- [14] ZHAN D, NI Z H, CHEN W, et al. Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide [J]. *Carbon*, 2011, 49(4): 1362–1366.
- [15] PALMIERI V, PERINI G, DE SPIRITO M, et al. Graphene oxide touches blood: in vivo interactions of bio-coronated 2D materials [J]. *Nanoscale Horiz*, 2019, 4(2): 273–290.
- [16] ZHANG Y, WU C Y, GUO S W, et al. Interactions of graphene and graphene oxide with proteins and peptides [J]. *Nanotechnology Reviews*, 2013, 2(1): 27–45.
- [17] LEE D Y, KHATUN Z, LEE J H, et al. Blood compatible graphene/heparin conjugate through noncovalent chemistry [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(2): 336–341.
- [18] EDA G, FANCHINI G, CHHOWALLA M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(5): 270–274.
- [19] PUMERA M, BONANNI A. Electrochemically reduced graphene nanoribbons: interference from inherent electrochemistry of the material in DPV studies [J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 46: 137–139.
- [20] TOH H S, AMBROSI A, CHUA C K, et al. Graphene oxides exhibit limited cathodic potential window due to their inherent electroactivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(36): 17647–17650.
- [21] QIU J J, WANG D H, GENG H, et al. How oxygen-containing groups on graphene influence the antibacterial behaviors [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(15): 1700228.
- [22] GAO Y J, TANG P, ZHOU H, et al. Graphene oxide catalyzed C—H bond activation: the importance of oxygen functional groups for biaryl construction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(9): 3124–3128.
- [23] KIM H W, ROSS M B, KORNIENKO N, et al. Efficient hydrogen peroxide generation using reduced graphene oxide-based oxygen reduction electrocatalysts [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(4): 282–290.
- [24] TAN X, TAHINI H A, SMITH S C. Understanding the high activity of mildly reduced graphene oxide electrocatalysts in oxygen reduction to hydrogen peroxide [J]. *Materials Horizons*, 2019, 6(7): 1409–1415.
- [25] KIM H W, PARK H, ROH J S, et al. Carbon defect characterization of nitrogen-doped reduced graphene oxide electrocatalysts for the two-electron oxygen reduction reaction [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(11): 3967–3973.
- [26] YUAN B, ZENG X Y, XU C Y, et al. Electrochemical modification of graphene oxide bearing different types of oxygen functional species for the electro-catalytic oxidation of reduced glutathione [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 184: 15–20.
- [27] ZHANG D J, XU C Y, LI S J, et al. Electrochemically controlling oxygen functional groups in graphene oxide for the optimization in the electro-catalytic oxidation of dihydroxybenzene isomers and L-methionine [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 717: 219–224.
- [28] UHM S, TUYEN N H, LEE J. Controlling oxygen functional species of graphene oxide for an electro-oxidation of L-ascorbic acid [J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13(7): 677–680.

- [29] HUI K H, AMBROSI A, PUMERA M, et al. Improving the analytical performance of graphene oxide towards the assessment of polyphenols[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(11):3830–3834.
- [30] HU M, ZHENG S, MI B. Organic fouling of graphene oxide membranes and its implications for membrane fouling control in engineered osmosis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(2):685–693.
- [31] JIANG T, QI L, QIN W. Improving the environmental compatibility of marine sensors by surface functionalization with graphene oxide[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(20):13268–13274.
- [32] YUAN B Q, SUN P, ZHAO L J, et al. Pd nanoparticles supported on 1, 10 - phenanthroline - 5, 6 - dione modified graphene oxide as superior bifunctional electrocatalyst for highly sensitive sensing[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 861:113945.
- [33] LIU X T, YAN C X, CHEN K L. Adsorption of human serum albumin on graphene oxide: implications for protein corona formation and conformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 53(15):8631–8639.
- [34] TAN X F, FENG L Z, ZHANG J, et al. Functionalization of graphene oxide generates a unique interface for selective serum protein interactions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(4):1370–1377.
- [35] WEI X Q, HAO L Y, SHAO X R, et al. Insight into the interaction of graphene oxide with serum proteins and the impact of the degree of reduction and concentration [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24):13367–13374.
- [36] LOH K P, LIM C T. Molecular interactions of graphene oxide with human blood plasma proteins [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(17):9425–9441.
- [37] GONCALVES G, MARQUES P A A P, GRANADEIRO C M, et al. Surface modification of graphene nanosheets with gold nanoparticles: the role of oxygen moieties at graphene surface on gold nucleation and growth[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(20):4796–4802.
- [38] YU W, LI S S, HAIYAN Y, et al. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(26):15328–15345.
- [39] UPAN J, YOUNGVISES N, TUANTRANONT A, et al. A simple label-free electrochemical sensor for sensitive detection of alpha-fetoprotein based on specific aptamer immobilized platinum nanoparticles/carboxylated-graphene oxide [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1):13969.
- [40] MACCAFERRI G, ZANARDI C, XIA Z Y, et al. Systematic study of the correlation between surface chemistry, conductivity and electrocatalytic properties of graphene oxide nanosheets [J]. *Carbon*, 2017, 120:165–175.
- [41] LEI W, WU Q J, SI W M, et al. Electrochemical determination of imidacloprid using poly ( carbazole )/chemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 183:102–109.
- [42] LEI W, HAN Z, SI W M, et al. Sensitive and selective detection of imidacloprid by graphene-oxide-modified glassy carbon electrode[J]. *ChemElectroChem*, 2014, 1(6):1063–1067.
- [43] SANTIAGO M, MARONEZE C M, SILVA C C C, et al. Electrochemical oxidation of glassy carbon provides similar electrochemical response as graphene oxide prepared by tour or hummers routes[J]. *ChemElectroChem*, 2015, 2(5):761–767.
- [44] YUAN B, GAN L, LI G, et al. A micro electrochemical sensor for multi-analyte detection based on oxygenated graphene modified screen-printed electrode [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(4):711.
- [45] LI G, XU C Y, XU H, et al. Tunable graphene oxide for the low-fouling electrochemical sensing of uric acid in human serum[J]. *Analyst*, 2023, 148:2553–2563.
- [46] ROY S, SOIN N, BAJPAI R, et al. Graphene oxide for electrochemical sensing applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(38):14725–14731.
- [47] VEERAPANDIAN M, LEE M H, KRISHNAMOORTHY K, et al. Synthesis, characterization and electrochemical properties of functionalized graphene oxide[J]. *Carbon*, 2012, 50(11):4228–4238.
- [48] GAVAERD A, BLASKIEVICZ S F, ZARBIN A J G, et al. Nonenzymatic electrochemical sensor based on imidazole-functionalized graphene oxide for progesterone detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 112:108–113.
- [49] FADILLAH G, WICAKSONO W P, FATIMAH I, et al. A sensitive electrochemical sensor based on functionalized graphene oxide/SnO<sub>2</sub> for the determination of eugenol[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 159:105353.

## Recent Advances of Electrochemical Sensors Based on Oxygen-Functionalized Graphene

ZHAO Yiqi, ZHU Jinqiu, YUAN Baiqing, XU Chunying, ZHANG Shengxiao

(School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264039, China)

**Abstract:** Graphene, known for its excellent electrical conductivity and unique physical and chemical properties, has found widespread application in the field of electrochemical sensors. Although the introduction of oxygen-containing functional groups in graphene oxide reduces its conductivity, an increasing number of studies have shown that these functional groups play a crucial role in improving electrocatalytic activity, enhancing anti-pollution capabilities, and promoting functionalization, all of which are vital for the performance of electrochemical sensors. This article comprehensively reviews the progress in the application of single and multi-layered graphene carbon structures with oxygen-containing functional groups (collectively referred to as oxygen-functionalized graphene, GO) in electrochemical sensing in recent years. The paper first introduces the basic properties of GO related to electrocatalysis, anti-fouling, and functionalization, including structure, types of surface functional groups, conductivity, hydrophilicity and hydrophobicity, interaction with biomolecules, and the electrochemical window. It then delves into how these properties collectively affect the performance and mechanisms of electrocatalytic activity, anti-pollution, and functionalization. Following this, the article discusses the classification of applications for electrochemical sensors based on GO. Finally, it looks forward to the future development of GO in the electrochemical sensing field. Electrochemical sensors based on GO are expected to show significant potential in the analysis of biological samples, in vivo testing, and wearable devices.

**Keywords:** oxygen-functionalized graphene; fouling resistance; functionalization; electrocatalysis; electrochemical sensing

(责任编辑 李维卫)