

功能化石墨烯复合材料及其在生物传感器中的应用*

丁金姿,冯爱玲,李晓东,徐 榕,丁仕久,刘 亮

(宝鸡文理学院 物理与光电技术学院,陕西 宝鸡 721016)

摘 要: 由于石墨烯(Graphene,GR)具有很多独特的性能(如理论比表面积大、良好的光学透明性和优良的导热性等),所以自2004年首次发现以来,便成为了研究的热点。由于GR是零带隙,故其化学稳定性极高,难以有效的与其他介质进行相互作用,并且GR的片与片之间有较强的范德华力,易形成聚集现象,导致其难溶于水以及其它有机溶剂,影响了GR的进一步研究和应用。GR的功能化就是将其在制备过程中所产生的基团,通过共价、非共价或掺杂等方法使GR表面的某些性质发生改变,使其同时具有GR和所修饰官能团的性质。而功能化GR复合材料将功能化的GR和其它物质复合制备GR基复合材料,可以充分发挥不同组分的优势,赋予其不同于各单独组分的优异性能。本文分别对GR以及GR功能化的方法做了介绍,并通过功能化GR-无机纳米材料和功能化GR-聚合物材料两大类重点归纳了功能化GR复合材料的研究,综述了其在生物传感器中的应用,最后对功能化GR复合材料的发展进行了展望。

关键词: 功能化;石墨烯;复合材料;生物传感器

中图分类号: TB332

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1001-9731.2020.09.008

0 引 言

自2004年Novoselov和Geim首次发现二维GR晶体以来,其已成为物理学、化学和材料科学等不同领域的研究热点,研究成果呈现指数增长^[1]。研究者们通过对GR进行功能化制备了功能化石墨烯(Functionalized Graphene Sheet, FGS),引入特定的官能团(羟基、羧基和环氧基等)或者杂原子,来提高其溶解性或者赋予它更为特殊的性质^[2]。GR二维的片状结构和大的比表面积使其成为一种优良的基体材料,而且GR制备过程中不可避免产生的缺陷或者官能团为与其他物质复合提供了有利条件^[3]。将GR和其他物质复合制备石墨烯基复合材料,可以充分发挥不同组分的优势,赋予其不同于各单独组分的优异性能,具有广泛的应用价值^[4]。本文对GR以及GR功能化的方法做了简单的介绍,并通过FGS-无机纳米材料和FGS-聚合物复合材料两大类重点归纳了FGS复合材料的研究进展,基于近年来FGS复合材料在生物传感器中的应用日趋广泛,还综述了其在生物传感器中的应用,最后对FGS的发展进行了展望。

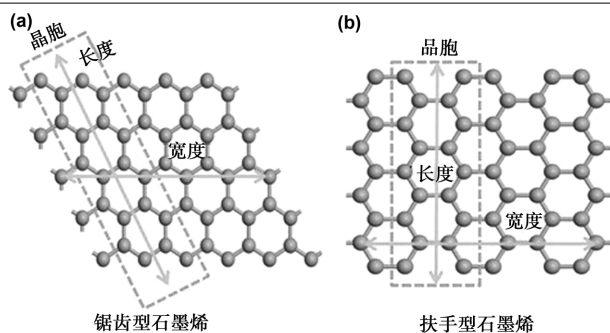
1 石墨烯

1.1 石墨烯的结构

GR是由六边蜂窝状晶格点阵上的碳原子组成的世界上最薄的二维晶体材料,其中 sp^2 杂化的碳原子在平面内构成 σ_{cc} 键,该键使GR具有结构稳定性和柔性。每个碳原子的轨道上含有的一个电子在平面外形成离域大 π 键,该键使GR具有良好的导电性,并且层与层或者GR与基底之间的作用力较低^[5]。GR的边缘可以分为锯齿型和扶手椅型(如图1),锯齿型的GR纳米带呈金属性质,扶手椅型的GR纳米带既可以呈现金属性质也可以呈现半导体性质^[6]。在显微镜电子束照射下,通过碳原子的重构状态表明锯齿型边缘比扶手椅型边缘更稳定^[7]。但GR的物理结构却不能单纯的定义为二维。一方面,GR似乎是一种严格的二维材料,显示出较高的晶体质量,使电子可以在亚微米的距离内传播而不会散射^[8]。另一方面,根据理论和实验证明^[9],完美的二维晶体不能在自由状态下存在。但由于GR结构都是较大三维结构的组成部分,要么由大块基底支撑,要么嵌入到三维矩阵中,所以这种不相容性才可以被避免^[10]。

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(51801001);陕西省重点研发计划资助项目(2019GY-197);陕西省自然科学基金基础研究计划资助项目(2015JM5215);中国博士后科学基金面上资助项目(2016M601878);宝鸡市科技计划资助项目(16RKX1-29)

收到初稿日期:2020-03-24 收到修改稿日期:2020-06-07 通讯作者:冯爱玲, E-mail: ailing@mail.wjtu.edu.cn
作者简介:丁金姿 (1996—),女,陕西西安人,在读硕士,师承冯爱玲教授,从事生物传感器的研究。

图1 GR的锯齿型边缘和扶手椅型边缘^[6]Fig 1 Zigzag edge and armchair edge of GR^[6]

1.2 石墨烯的制备

GR的制备可以通过两种主要方法进行:自上而下(破坏)和自底向上(构造)方法^[11-12]。自上而下的方法,例如机械剥离法,电弧放电法,氧化剥离还原,液相剥离以及切开碳纳米管制备GR等。这些方法破坏了较大的前驱物,例如石墨和其他碳基前驱物,使其难以形成纳米级GR。通常,有些自上而下的方法可以制备出高延展性和高质量的GR,但是性能很难一致,产量低且严重依赖有限的石墨前驱体的产品^[13]。自下而上的方法包括化学气相沉积,外延生长,无衬底气相合成和有机合成等。尽管按照自下而上的方法来生产的GR产品几乎无缺陷且表面积大,但它们通常生产成本较高和操作较为复杂。

1.3 石墨烯的性质

GR具有超强的导电性。GR的导电率比纳米碳管或硅晶体高,是硅的100倍^[14]。但其电阻率比Al、Cu和Ag低得多,只有 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 左右^[15];GR具有超强的透光性。悬浮单层GR在较宽波长范围内的可见光吸收率为2.3%,反射率可忽略不计(0.1%),该吸收率随层数从1到5线性增加^[16];GR的吸光率非常小,透光率高达97.7%^[17];GR具有超强的导热性。强大的各向异性和低质量的碳原子使GR和相关材料具有独特的热性能,其导热系数高达 $5\,000 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ^[18]。在室温下略高于石墨和金刚石,优于碳纳米管(Carbon Nanotube, CNT),是Cu、Al等金属的数10倍^[19];GR具有超强的力学性。GR是目前所发现的机械强度最高的材料。GR的硬度超过金刚石^[20],断裂强度达到钢铁的100倍^[21]。

2 石墨烯的功能化

GR被广泛应用于各个领域,但在实际应用中需要对GR进行功能化,其中主要原因有4点:(1)结构完整的GR难以溶解和熔化^[22],常规的材料加工不能用于GR;(2)只有在固态基底上的GR才能保持物理结构的稳定性^[8],分散的GR极易形成褶皱或堆积^[23];(3)GR具有零带隙的结构特点,打开GR的能带间隙是其在电子和光电子领域应用的前提^[24];(4)

结构完整的GR催化性能较差^[25]。GR的功能化就是将其在制备过程中所产生的基团(例如:羟基、环氧基、羰基和羧基等),通过共价、非共价或掺杂等方法令GR表面的某些性质发生改变,使其同时具有GR和所修饰官能团的性质^[26]。例如:增强GR的分散性、生物相容性、反应性、结合能力或传感性能等^[27]。目前制备FGS的方法主要有共价键功能化、非共价键功能化和掺杂功能化。

2.1 共价键功能化

共价键功能化是由修饰物与GR之间形成的高稳定性化学键^[28],其会使GR的带隙变宽(修饰之前为零带隙),或者在表面上引入了多种官能团^[29]。利用共价键对GR进行功能化时,GR的主要结构变化来自于其边缘或者有缺陷的表面。到目前为止,利用羟基、羧基和环氧基的丰富化学性质,人们经常选择氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO)作为表面有机基团共价结合的起始材料,而卟啉、酞菁和偶氮苯则以共价方式附着在GR表面,这种功能化的方法显示出非常独特的光电性能^[30]。GR的共价键功能化可以通过四种不同的方式实现:亲核取代、亲电取代、冷凝反应和加成反应^[31]。

2.2 非共价键功能化

非共价键功能化主要是指修饰物通过 $\pi-\pi$ 共轭作用、氢键、静电作用力或范德华力与GR相结合,不发生共价键的相互作用但可以使GR进行功能化^[26]。与共价键功能化相比,非共价功能化具有其特点。共价键功能化不会改变GR的结构和电子性质,同时还可以在其表面引入新的化学基团^[27]。但非共价键功能化也存在缺点:(1)非共价键功能化中修饰分子与GR之间的作用力较弱(不如共价键功能化之间的作用力强),表征也有一定困难^[32];(2)引入了表面活性剂等其他组分,破坏了GR本身的结构,即使后期经过氧化还原或热处理,仍然存在一些外来基团,进而影响GR的性能^[33]。

2.3 掺杂功能化

掺杂功能化主要是通过吸附或者掺杂原子的形式与GR进行结合来达到功能化,是实现GR功能化的一个重要方式。GR掺杂功能化有两种方法:(1)将气体、金属或有机分子吸附到GR表面;(2)取代掺杂,将氮原子和硼原子等杂原子引入GR的碳晶格。这两种方法都可以调节GR的电学和光学性能^[34]。但目前第二种方法使用更为广泛。通过取代掺杂的GR薄膜会呈现N型或P型性质。此外,通过控制掺杂功能化的程度,可以对GR的电学性质进行调整,使得GR在电学方面应用更广^[35]。Shao等^[36]将GR置于氮气等离子体中合成了掺氮GR。与原始GR相比,掺氮GR在对氧和双氧水的还原反应中都表现出了高电催化活性以及更高的耐久性(如图2)。

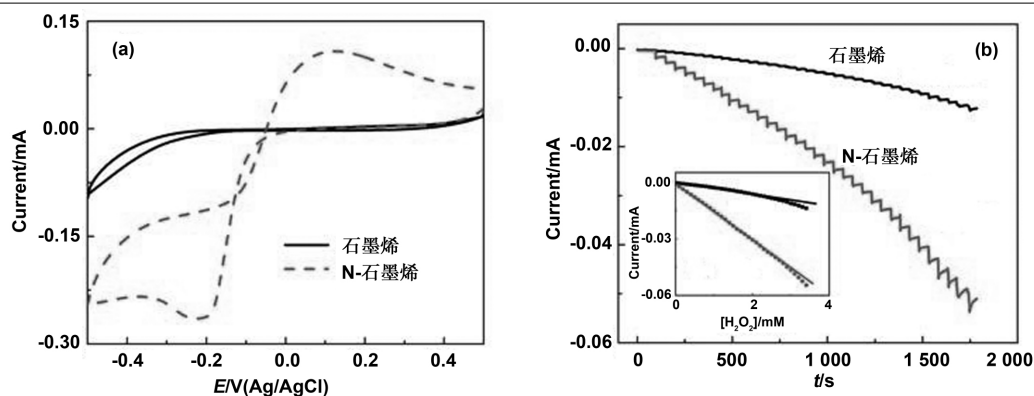


图 2 (a)在氮气充足的 5 mM H_2O_2 + 10 mM PBS + 100 mM (pH=7.4) 的氯化钾中石墨烯和氮-石墨烯还原 H_2O_2 循环伏安图; (b) 在 0.2 V (Ag/AgCl) 下, 氮气充足的 10 mM PBS + 100 mM 氯化钾 (pH=7.4) 中, 连续添加 0.1 mM H_2O_2 , 石墨烯和氮-石墨烯的 I - T 计时电流响应 (插图: H_2O_2 还原的校准曲线) [36]

Fig 2 (a) Cyclic voltammograms of H_2O_2 reduction on graphene and N-graphene in N_2 -saturated 5 mM H_2O_2 + 10 mM PBS + 100 mM KCl (pH=7.4); (b) I-t chronoamperometric responses on graphene and N-graphene at -0.2 V (Ag/AgCl) in N_2 -saturated 10 mM PBS + 100 mM KCl (pH=7.4) with successive addition of 0.1 mM H_2O_2 (inset: calibration curves of H_2O_2 reduction) [36]

3 功能化石墨烯复合材料

石墨烯及其衍生物由于其优异的性能, 尽管添加量较低, 但仍具有增强复合材料通用性能的潜力。与随机分布 GR 的复合材料相比, 将 GR 排列到不同的

基体中可以获得更强的性能改善 [37]。近些年, GR 功能化复合材料的研究主要集中在 GR-无机纳米复合材料和 GR-聚合物复合材料上。表 1 为石墨烯复合材料的制备及其分类总结。

表 1 石墨烯复合材料的制备以及分类

Table 1 Preparation and classification of graphene composites

石墨烯基复合材料				制备方法	参考文献
石墨烯-无机纳米复合材料	石墨烯-金属纳米	金属包括 Au、Ag、Pd、Pt、Ni、Cu、Ru 和 Rh 等	GR 不仅能降低贵金属的消耗, 而且能与贵金属发生重要的电子相互作用	1. 原位杂交 2. 原位结晶	[38-56]
	石墨烯-碳纳米	碳纳米包括 CNT, 富勒烯和碳球等	通过 GR 与其他碳结构的复合它们之间的协同效应, 使其表现出比单一材料更加优异的性能		
	石墨烯-金属化合物	金属化合物包括氧化物、氢氧化物、硫化物、硒化物、氮化物、无机盐和粘土等	GR-金属化合物可以显著提高金属化合物的机械强度, 导电性和比表面积等		
	石墨烯-非金属	非金属包括 S, Si, SiO_2 , Si_3N_4 , SiOC , CN 和 C_3N_4 等	GR-非金属纳米复合材料可以用于开发无金属催化剂以替代金属催化剂		
石墨烯-聚合物复合材料	石墨烯-合成聚合物	合成聚合物包括聚烯烃、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚乙烯醇和聚氨酯等	通过添加 GR 可以增强或赋予该复合材料一些其他特性, 包括进一步提高机械强度、增强其热稳定性、提高其电化学活性、以及赋予导电性和气体阻隔性等	1. 原位聚合插层法 2. 溶液共混法 3. 熔融共混法	[57-68]
	石墨烯-天然聚合物	天然聚合物常见基质包括多糖、蛋白质、脂类、微生物聚酯、壳聚糖、纤维素等	为了减少对环境的污染, 使用天然聚合物作为其替代品, 但其性能往往较低。因此, FGS 的加入能够提高聚合物基体的性能		
	石墨烯-导电聚合物	导电聚合物包括聚吡咯、聚乙炔、聚苯胺和聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)等	由于导电聚合物这些导电聚合物的电阻率极高, 而 GR 可以作为导电添加剂加入到聚合物基体中, 为整个复合材料结构提供了一个大面积、高导电性、具有良好拉伸强度的模板		

3.1 石墨烯-无机纳米复合材料

纳米复合材料是多相材料, 其中纳米尺寸体系中的一个相(分散相)分散在第二相(基体/连续相)中, 从而使组分材料的特性结合在一起。由于 GR 具有

平面结构, 使得可以装载直径甚至超过几百纳米的微粒 [39]。并且 GR 具有较大的比表面积。其具有两个优点: (1) 较大的表面积改善了与其他组分的界面接触; (2) 可以防止第二组分的聚集; (3) 第二组份

丁金姿等:功能化石墨烯复合材料及其在生物传感器中的应用
也可以作为 GR 纳米片的间隔物,减少 GR 纳米片的团聚^[41],因此可以保留纳米级的某些独特性能。

根据无机成分的不同,GR-无机纳米复合材料可以分为:GR-金属纳米复合材料(如 Au、Ag、Pd、Pt、Ni、Cu、Ru 和 Rh 等)、GR-碳纳米复合材料(如 CNT、富勒烯和碳球)、GR-金属化合物纳米复合材料(氧化物、氢氧化物、硫化物、硒化物、氮化物、无机盐和粘土等)和 GR-非金属纳米复合材料(S、Si、SiO₂、Si₃N₄、SiOC、CN 和 C₃N₄ 等)。

3.1.1 石墨烯-金属纳米复合材料

在 GR-金属纳米复合材料中,主要使用贵金属进行复合,如 Au、Ag、Pt 和 Pd。GR 不仅能降低贵金属的消耗,而且能与贵金属发生重要的电子相互作用^[42]。Hong 等^[43]在静电相互作用的驱动力下,将金纳米颗粒自组装在 FGS 上,制备了重量可控的复合材料。并在该复合材料中加入少量的 FGS 片,显著提高了金纳米粒子修饰电极的电催化活性和稳定性。目前有许多制备 GR-Au 纳米复合材料的方法一些涉及剧毒化学品或高温,还有一些可能会导致纳米复合材料中的污染^[44]。2015 年,Khan 等^[45]以电化学活性生物膜为生物还原工具,在 GR 片表面上作为 Au³⁺还原为 AuO 的电子供体,采用简便、快速、环保的生物法合成了 Au-GR 纳米复合材料。本方法不涉及任何危险化学品、昂贵的氧化剂或还原剂、水热处理和外部能量输入。此外,利用 Cu、Sn、Co、双金属和合金等其他金属纳米材料也可以制备基于 GR 的无机复合材料^[38]。

3.1.2 石墨烯-碳纳米复合材料

GR 与其他碳结构单元(CNT,富勒烯和碳球)的复合为新碳材料的设计提供了广阔的前景,通过它们之间的协同效应,使其表现出比单一材料更加优异的性能。这些性质使 GR-碳纳米复合材料在超级电容器、显示器、太阳能电池、生物检测和燃料电池等方面应用较广^[46]。GR 的表面积大,但层结构薄,容易使 GR 层团聚,使 GR 的表面积大大减小,吸附能力明显降低^[47]。但 CNT 具有良好的有序性和卷曲结构的全碳空心石墨纳米材料^[48],而且 CNT 具有高导电性、热稳定性、高比表面积和良好的吸附能力等性质,所以将它们制备成纳米复合材料可以显著提高单一材料的性能^[38]。Sun 等^[49]采用一锅法合成了一种新型的磁性石墨烯/碳纳米管复合材料(M-GR/CNT),有效地增大了层间距。该材料具有良好的磁性和热稳定性。Ba 等^[50]使用化学气相沉积法合成了具有致密碳纳米纤维网络的多层石墨烯表面修饰结构。进一步将该层状复合材料作为纳米金刚石(Nanodiamond,ND)分散的基质,制备了乙苯直接脱氢制苯乙烯的无金属催化剂。在与工业过程类似的剧烈反应条件下,由 ND 颗粒均匀地分散在 2D 氧化石墨烯上的杂化材料导致脱氢活性的显著提高。

3.1.3 石墨烯-金属化合物纳米复合材料

金属化合物纳米材料与 GR 复合可以制备出 GR-金属化合物纳米复合材料。常用的金属化合物包括:氧化物、氢氧化物、硫化物、硒化物、氮化物、无机盐和粘土等^[38]。Das 等^[51]在这些金属化合物中,深入研究了半导体和磁性纳米材料。证明在 GR 与附着的半导体氧化物或磁性纳米材料之间存在电荷转移以及电子和磁性相互作用。Lin 等^[52]以 SnCl₂ 和 GO 为前驱体,通过水热法制备了 SnO₂/GR 复合材料。GR 的存在显著提高了复合材料的导电性,比表面积也明显增大。Srivastava 等^[53]采用溶胶-凝胶法同时制备了 GR/SnO₂ 和多壁碳纳米管(Multi-walled Carbon Nanotubes,MWCNT)/SnO₂ 复合材料用于 NO₂ 气体的灵敏度检测,GR/SnO₂ 比 MWCNT/SnO₂ 和 SnO₂ 气体传感器具有更好的 NO₂ 气体灵敏度。

3.1.4 石墨烯-非金属纳米复合材料

非金属纳米材料如 S、Si、SiO₂、Si₃N₄、SiOC、CN 和 C₃N₄ 可以用于制备 GR-非金属纳米复合材料。制备的 GR-非金属纳米复合材料可以用于开发无金属催化剂以替代金属催化剂^[38]。Ramírez 等^[54]采用放电等离子烧结炉内单次还原-烧结工艺制备了含少量 GR 的均匀分布石墨片的 Si₃N₄ 复合材料。烧结处理产生了高结晶度的 GR 层,并避免了大 GO 板的轧制(弯曲)。2017 年,Arshad 等^[55]采用简单的化学方法成功地合成了高表面积 GR/SiO₂ 纳米复合材料。该复合材料保留了 GR 独特的内在特性,在紫外光照射下,钼的降解率达到 99%,从而获得了优异的光催化性能。由于石墨烯是一种优良的电子受体,细菌细胞膜中的电子最终被转移到石墨烯中,细菌细胞中产生电荷不平衡,导致细胞死亡^[56],所以该复合材料具有良好的抗菌活性。所制备的复合物对正常细胞、人宫颈癌细胞和乳腺癌细胞均无毒性,表明它们可能作为纳米药物载体用于靶向癌。

3.2 石墨烯-聚合物复合材料

由于聚合物价格相对低廉、易于加工,已成为当今社会重要的一类材料。然而,它们的物理特性限制了它们在某些领域的应用。目前报道过的石墨烯/聚合物纳米复合材料与纯聚合物相比,在机械、热和电活性、导电性和气体阻隔性能方面也有显著改进^[57]。然而,这种改进很大程度上依赖于石墨烯在聚合物基体中的分布,以及石墨烯与第二组分之间的界面结合^[58]。

可以与 FGS 进行复合的聚合物有 3 种:(1)合成聚合物(包括聚烯烃(聚丙烯(Polypropylene,PP)、聚乙烯(Polyethylene,PE)等)、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚乙烯醇和聚氨酯)^[58];(2)天然聚合物(用于制造天然聚合物的常见基质包括多糖、蛋白质、脂类(如脂肪和油)、微生物聚酯、壳聚糖、纤维素、木质素以及源自天然单体(如聚乳酸)等物质)^[59];(3)

导电聚合物(包括聚吡咯(Polypyrrole, PPY)、聚乙炔、聚苯胺和聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)^[60]。

3.2.1 石墨烯-合成聚合物复合材料

大多数合成聚合物具有良好的性能,如高机械强度和耐热稳定性。但通过添加 GR 可以增强或赋予该复合材料一些其他特性,包括进一步提高机械强度、增强其热稳定性、提高其电化学活性、以及赋予导电性和气体阻隔性等。Park 等^[61]发现化学功能化 GO 在 PE 中的分散性得到了改善。铸膜和光学显微照片的结果表明,功能化 GO 比未经改性的 GO 分散得更均匀。而且低密度 PE 的拉伸模量提高了 12 倍,高密度聚乙

烯的拉伸模量提高了 3 倍。Bagotia 等^[62]采用一步熔融共混法制备了聚碳酸酯/乙烯基丙烯酸甲酯/原位还原氧化石墨烯(PC/EMA-IrGO)纳米复合材料(如图 3)。和传统材料相比,纳米填料的多面偏析结构和偶极相互作用提高了复合材料的导电性。由于形成了紧密排列的网络结构而受到吸收机制的控制,所有复合材料在 Go 的 15 phr 载荷下均表现出最大为 30 dB 的电磁干扰增强,通过力学分析表明,5%(质量分数)负载分别提高了 27.71%和 30.0%的拉伸强度和 300%模量。

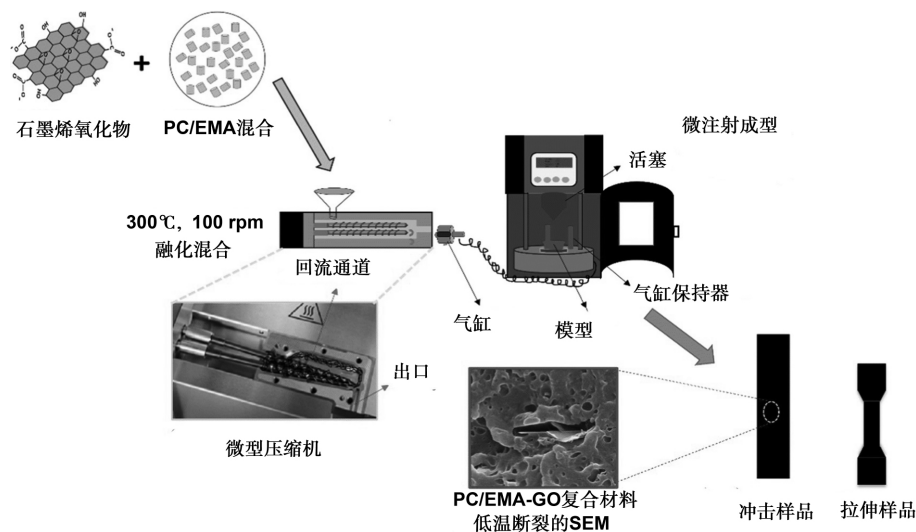


图 3 石墨烯合成及 PC/EMA-IrGO 纳米复合材料制备示意图^[62]

Fig 3 Graphene synthesis and preparation of PC/EMA-IrGO nanocomposites^[62]

3.2.2 石墨烯-天然聚合物复合材料

虽然合成聚合物被广泛使用,但由于它们不可生物降解或者难降解,而且通常基础化学用品来自石油,因此对环境有重大的负面影响。为了减少对环境的污染,研究者使用天然聚合物作为其替代品。但与合成聚合物相比,天然聚合物的性能往往较低。因此,FGS 的加入能够提高聚合物基体的性能^[58]。Yang 等^[63]以壳聚糖(CS)为基体制备了 GR-CS 复合材料。证明了 FGS 在 CS 矩阵中分布均匀和分散精细。仅加入 1%(质量分数)的 FGS,该复合材料的拉伸强度和杨氏模量分别增加了 122%和 64%,同时,其断裂伸长率也明显提高。随后,Wang 等^[64]还研究了其电性能,发现当添加 6%(质量分数)的还原氧化石墨烯(RGO)时,电导率也达到最大值 1.28 S/m。除了使用常规的混合方法之外,GR 已经通过化学接枝在角蛋白上来充当功能性填料以改善淀粉和 GO 组分之间的相容性,在较高温度下,GR 接枝角蛋白的加入进一步提高了材料的储能模量,同时降低了材料的刚性^[65]。

3.2.3 石墨烯-导电聚合物复合材料

导电聚合物具有导电性以及高度理想的聚合物性能,如柔韧性和低密度等。除了被用作太阳能电池中半导体二极管的替代品外,在电化学电池中也有广泛

应用,用于储能(电池)和供电(超级电容器)^[66]。但由于这些导电聚合物的电阻率极高,限制了其更为广泛的应用。而 GR 可以作为理想的导电添加剂加入到聚合物基体中,为整个复合材料结构提供了一个大面积、高导电性、具有良好拉伸强度的模板。Shu 等^[67]在表面活性剂的辅助下,利用虫状膨胀石墨剥离的 GR 薄膜制备了一种柔性的独立式 GR/PPY 纤维膜。聚吡咯纳米纤维(Polypyrrole Nanofiber, PPyNFs)在 GR 薄膜中的加入不仅提供了较大的电容,而且通过结合和缠绕 GR 板来改善力学性能。缺陷较少的 GR 由于导电率高,能有效提高 PPyNFs 的速率性能。由此产生的协同效应使得 GR-PPyNFs 复合薄膜电极比纯 GR 薄膜具有更大的电容,比 PPyNFs 薄膜具有更好的速率性能。Liu 等^[68]采用电聚合技术成功地将 PPY/GR 复合涂层和单一 PPY 涂层沉积在 304SS 双极板上。通过对比,证实了 GR 的掺杂增强了 PPY 涂层的化学稳定性以防止腐蚀,同时由于 GR 的优异导电性而改善了涂层的导电性。

4 功能化石墨烯复合材料在生物传感器中的应用

电化学生物传感器是一种独立的集成装置,能够

利用与电化学转导元件保持直接空间接触的生物识别元件(生化受体)提供特定的定量或半定量分析信息^[69]。GR 复合材料作为一种新型的电极改性材料,在提高电化学生物传感器灵敏度方面得到了广泛的应用^[70]。与传统碳电极相比,GR 电极具有更高的灵敏度、更低的检测限和更快的电子转移动力学。GR-无机纳米复合材料和 GR-聚合物复合材料都可以用于制作电化学生物传感器,来检测生物分子^[71]。其中,基于 FGS 复合材料的酶生物传感器、DNA 生物传感器和免疫生物传感器等引起了研究者的广泛关注。

4.1 酶生物传感器

电化学酶生物传感器是由生物酶膜与各种电极如离子选择电极、气敏电极、氧化还原电极等电化学电极组合而成或将酶膜直接固定在基体电极上制成的生物传感器^[72]。酶生物传感器的主要问题是各种因素(温度、pH 值、有毒元素)对酶活性的影响^[73]。有效地将酶固定在电极表面是电化学酶生物传感器制造中最具挑战性的任务之一^[74]。迄今为止,已成功地采用多种方法将酶有效固定在 GR 功能化复合材料上^[75]。Kıranşan 等^[76]提出了一种基于 Fe_3O_4 晶体的新型独立式过氧化氢酶(Catalase, CAT)改性纸电极,采用易于电沉积的方法修饰了独立的 RGO 纸($\text{CAT-Fe}_3\text{O}_4/\text{RGO}$),实现了 CAT 的固定化。Palanisamy 等^[77]以葡萄糖氧化酶(Glucose Oxidase, GOX)在酶分散的 MWCNT/GO 杂化生物复合材料上的增强快速直接电子转移为基础,研制了一种电流型葡萄糖生物传感器。Vukojević 等^[78]利用纳米二氧化锰修饰的 GR 纳米带研制了葡萄糖生物传感器,并使用上述复合材料将固定化 GOX 置于丝网印刷碳电极上,用于测定蜂蜜样品中的结合葡萄糖。该方法具有良好的选择性、灵敏度、准确度和精密度,可成功地应用于实际样品分析。

4.2 DNA 生物传感器

近年来, DNA 分析在传染病诊断、基因突变、药物发现和食品技术等许多与人类健康有关的领域发挥着重要作用^[79]。许多基于光学和电化学的方法已经被用于快速、灵敏的进行 DNA 检测^[80]。其中,电化学 DNA 生物传感器具有成本低、设计简单、体积小、功耗低等优点,受到越来越多的关注^[81]。典型的电化学 DNA 生物传感器是通过将单链 DNA 探针固定在电极上并用电话活性指示剂测量杂化情况而研制出来的^[82]。2016 年, Chen 等^[83]首次成功制备了一种基于氮掺杂石墨烯/金纳米粒子用于多药耐药(Multidrug Resistance, MDR)中的 MDR1 基因检测的电化学 DNA 生物传感器。Arvand 等^[84]设计了一种基于 ds-DNA/聚(L-半胱氨酸)/ Fe_3O_4 纳米颗粒-GO 修饰的

碳糊电极,用于对鸟嘌呤和腺嘌呤的敏感检测的电化学 DNA 生物传感器。Karimi-Maleh 等^[85]用 PPY 和 RGO 等导电材料对铅笔石墨电极(Pencil Graphite Electrode, PGE)进行了改性(PGE/PPY/RGO)。成功地将双链 DNA 固定在 PGE/PPY/RGO 上,用于测定药物样品中的 DDI。Gong 等^[86]采用反相聚合法在 PE 醇存在下合成了聚苯胺/石墨烯(PAN/GR)纳米复合材料的电化学 DNA 生物传感器,用于检测艾滋病中的 HIV-1 基因。

4.3 免疫生物传感器

与传统的免疫分析技术相比,电化学免疫生物传感器由于预处理工艺简单、仪器简单、分析体积小、灵敏度高、选择性强等优点,在下一代检测技术中具有很大的潜力^[87]。Amani 等^[88]基于使用由 RGO 和硫化铜组成的复合材料,该复合材料放置在丝网印刷的石墨电极上,制备了检测乳腺癌标志物碳水化合物抗原 15-3 的电化学免疫传感器。Jeong 等^[89]以氟化钠/RGO/醛甲基吡啶复合电极为基础,利用 RGO 和醛甲基吡啶的非共价功能化,研制了一种前列腺特异性抗原(Prostate Specific Antigen, PSA)免疫传感器。结果表明,该传感器具有良好的导电性和较大的表面积。另外,无需其他处理,即可直接、方便地固定抗 PSA 药物。与人血清中共存物种的反应性相比,具有良好的选择性。

5 结 语

GR 自被发现以来,由于其独特的结构和非凡的性质在各个领域引起了极大的研究热潮,其在生物传感器方面的应用更为显著。但由于 GR 本身是零带隙,故其化学稳定性极高,导致其难溶于水以及其他常见的有机溶剂,影响了 GR 的进一步研究和应用,由此产生了 FGS 复合材料。GR 表面可以通过共价键、非共价键和掺杂技术来实现功能化,使其应用领域更加广泛。

尽管 FGS 复合材料在近几年取得了很大的发展,但仍然存在一些问题:(1)合成尺寸、形状和电化学性能可控的单分散 GR 薄膜仍然比较困难,目前所有的 GR 合成方法都是低效和耗时的,而制备过程中即使很小的变化也会导致其性能发生变化。因此,寻找有效的制备高质量 GR 的方法势在必行;(2)FGS 复合材料的性能高度依赖于纳米级的结构,这通常会导致不可重复的实验,所以制备具有精细控制结构的 FGS 复合材料非常重要;(3)FGS 复合材料的导电率都显著降低,并且过量有机改性剂会与 FGS 产生分离。因此,为了提高 GR 的导电性、分散性等问题,需要对其功能化进行进一步的研究;(4)由于受 FGS 复合材料大小、形状、电荷和修饰基团的影响,使 FGS 复合材料

在临床应用受到生物安全问题的限制。但随着材料学的发展,可以利用低毒、生物相容性好的材料对 FGS 复合材料进行改性,以获得更具生物相容性的尺寸、形状或电荷,降低生物累积的影响。从而实现 FGS 复合材料在药物传递、药物跟踪、健康监测和辅助治疗方面的应用。

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [2] Huang Yi, Chen Yongsheng. Functionalization of graphene and its related applications [J]. *Chinese Science (Part B: Chemistry)*, 2009, 39 (9): 887-896 (in Chinese).
- 黄毅, 陈永胜. 石墨烯的功能化及其相关应用 [J]. *中国科学(B辑:化学)*, 2009, 39(9): 887-896.
- [3] Bai H, Li C, Shi G. Functional composite materials based on chemically converted graphene [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(9): 1089-1115.
- [4] Luo B, Zhi L. Design and construction of three dimensional graphene-based composites for lithium ion battery applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(2): 456-477.
- [5] Noorden R V. Moving towards a graphene world [J]. *Nature Publishing Group*, 2006, 442(7100): 228-229.
- [6] Yang N, Yang D, Chen L, et al. Design and adjustment of the graphene work function via size, modification, defects, and doping: a first-principle theory study [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1): 642.
- [7] Girit Ç Ö, Meyer J C, Erni R, et al. Graphene at the edge: stability and dynamics [J]. *Science*, 2009, 323 (5922): 1705-1708.
- [8] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets [J]. *Nature*, 2007, 446 (7131): 60.
- [9] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [10] Ohta T, Bostwick A, Seyller T, et al. Controlling the electronic structure of bilayer graphene [J]. *Science*, 2006, 313(5789): 951-954.
- [11] Edwards R S, Coleman K S. Graphene synthesis: relationship to applications [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 38-51.
- [12] Ambrosi A, Chua C K, Bonanni A, et al. Electrochemistry of graphene and related materials [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(14): 7150-7188.
- [13] Lee X J, Hiew B Y Z, Lai K C, et al. Review on graphene and its derivatives: synthesis methods and potential industrial implementation [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 98: 163-180.
- [14] Noorden R. The trials of new carbon [J]. *Nature*, 2011, 469(7328): 14-16.
- [15] Zhu Z, Mankowski T, Balakrishnan K, et al. Ultrahigh aspect ratio copper-nanowire-based hybrid transparent conductive electrodes with PEDOT: PSS and reduced graphene oxide exhibiting reduced surface roughness and improved stability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(30): 16223-16230.
- [16] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene [J]. *Science*, 2008, 320(5881): 1308-1308.
- [17] Gadipelli S, Guo Z X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation [J]. *Progress in Materials Science*, 2015, 69: 1-60.
- [18] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene [J]. *Nano letters*, 2008, 8(3): 902-907.
- [19] Prasher R. Graphene spreads the heat [J]. *Science*, 2010, 328(5975): 185-186.
- [20] Zhu Q, Oganov A R, Salvadó M A, et al. Denser than diamond: Ab initio search for superdense carbon allotropes [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(19): 193410.
- [21] Rodriguez-Perez L, Herranz M Á, Martín N. The chemistry of pristine graphene [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(36): 3721-3735.
- [22] Yan L, Zheng Y B, Zhao F, et al. Chemistry and physics of a single atomic layer: strategies and challenges for functionalization of graphene and graphene-based materials [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(1): 97-114.
- [23] Fasolino A, Los J, Katsnelson M I. Intrinsic ripples in graphene [J]. *Nature Materials*, 2007, 6(11): 858.
- [24] Allen M J, Tung V C, Kaner R B. Honeycomb carbon: a review of graphene [J]. *Chemical Reviews*, 2009, 110 (1): 132-145.
- [25] Huang C, Li C, Shi G. Graphene based catalysts [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(10): 8848-8868.
- [26] Zheng Wen. Fabrication and application of novel nanomaterial modified electrodes for electrochemical biosensor [D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2017(in Chinese).
- 郑雯. 几种新型纳米材料修饰电极的制备及其在电化学生物传感器中的应用 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [27] Georgakilas V, Tiwari J N, Kemp K C, et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116 (9):

- 5464-5519.
- [28] Zhang Hongfen. Graphene-based nanomaterials for fabricating the electrochemical sensing platform and its application [D]. Shanxi: Shanxi University, China, 2015 (in Chinese).
- 张红芬. 石墨烯基电化学传感器的研究及分析应用 [D]. 山西: 山西大学, 2015.
- [29] Criado A, Melchionna M, Marchesan S, et al. The covalent functionalization of graphene on substrates [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(37): 10734-10750.
- [30] Zhang X, Feng Y, Huang D, et al. Investigation of optical modulated conductance effects based on a graphene oxide-azobenzene hybrid [J]. *Carbon*, 2010, 48(11): 3236-3241.
- [31] Kuila T, Bose S, Mishra A K, et al. Chemical functionalization of graphene and its applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(7): 1061-1105.
- [32] Fan Yanru, Zhao Zongbin, Wan Wubo, et al. Research progress of non-covalent functionalization and applications of graphene [J]. *Chemical Industry and engineering progress*, 2011, 30(7): 1509 (in Chinese).
- 范彦如, 赵宗彬, 万武波, 等. 石墨烯非共价键功能化及应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2011, 30(7): 1509-1520.
- [33] Liu Shenghua, Liu Jingjing, Cui Yaya, et al. Recent advances in the functionalization of graphene [J]. *Chemical Industry Times*, 2013, 27(8): 35 (in Chinese).
- 吕生华, 刘晶晶, 崔亚亚, 等. 石墨烯的功能化研究进展 [J]. *化工时刊*, 2013, 27(8): 35-40.
- [34] Wang H, Maiyalagan T, Wang X. Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(5): 781-794.
- [35] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, et al. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(11): 6156-6214.
- [36] Shao Y, Zhang S, Engelhard M H, et al. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(35): 7491-7496.
- [37] Wang F, Wang H, Mao J. Aligned-graphene composites: a review [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(1): 36-61.
- [38] Bai S, Shen X. Graphene-inorganic nanocomposites [J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(1): 64-98.
- [39] Zhou K, Zhu Y, Yang X, et al. One-pot preparation of graphene/Fe₃O₄ composites by a solvothermal reaction [J]. *New Journal of Chemistry*, 2010, 34(12): 2950-2955.
- [40] Jin Z, Nackashi D, Lu W, et al. Decoration, migration, and aggregation of palladium nanoparticles on graphene sheets [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(20): 5695-5699.
- [41] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide [J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [42] Subrahmanyam K, Manna A K, Pati S K, et al. A study of graphene decorated with metal nanoparticles [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 497(1-3): 70-75.
- [43] Hong W, Bai H, Xu Y, et al. Preparation of gold nanoparticle/graphene composites with controlled weight contents and their application in biosensors [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(4): 1822-1826.
- [44] Wang P, Liu Z G, Chen X, et al. UV irradiation synthesis of an Au-graphene nanocomposite with enhanced electrochemical sensing properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(32): 9189-9195.
- [45] Khan M E, Khan M M, Cho M H. Green synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical performance of an Au-Graphene nanocomposite [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(34): 26897-26904.
- [46] Zhao Dongmei, Li Zhenwei, Liu Lingdi, et al. Progress in preparation and application of graphene/carbon nanotube composites [J]. *Acta Chemica Sinica*, 2014, 72(2): 185 (in Chinese).
- 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展 [J]. *化学学报*, 2014, 72(2): 185-200.
- [47] Kabiri S, Tran D N, Altalhi T, et al. Outstanding adsorption performance of graphene-carbon nanotube aerogels for continuous oil removal [J]. *Carbon*, 2014, 80: 523-533.
- [48] Lin Y, Taylor S, Li H, et al. Advances toward bioapplications of carbon nanotubes [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2004, 14(4): 527-541.
- [49] Sun Y, Tian J, Wang L, et al. One pot synthesis of magnetic graphene/carbon nanotube composites as magnetic dispersive solid-phase extraction adsorbent for rapid determination of oxytetracycline in sewage water [J]. *Journal of Chromatography A*, 2015, 1422: 53-59.
- [50] Ba H, Truong-Phuoc L, Liu Y, et al. Hierarchical carbon nanofibers/graphene composite containing nanodiamonds for direct dehydrogenation of ethylbenzene [J]. *Carbon*, 2016, 96: 1060-1069.
- [51] Das B, Choudhury B, Gomathi A, et al. Interaction of inorganic nanoparticles with graphene [J]. *ChemPhysChem*, 2011, 12(5): 937-943.
- [52] Lin Q, Li Y, Yang M. Tin oxide/graphene composite fabricated via a hydrothermal method for gas sensors

- working at room temperature [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, 173: 139-147.
- [53] Srivastava V, Jain K. At room temperature graphene/ SnO_2 is better than MWCNT/ SnO_2 as NO_2 gas sensor [J]. *Materials Letters*, 2016, 169: 28-32.
- [54] Ramírez C, Vega-Díaz S M, Morelos-Gómez A, et al. Synthesis of conducting graphene/ Si_3N_4 composites by spark plasma sintering [J]. *Carbon*, 2013, 57: 425-432.
- [55] Arshad A, Iqbal J, Mansoor Q, et al. Graphene/ SiO_2 nanocomposites: The enhancement of photocatalytic and biomedical activity of SiO_2 nanoparticles by graphene [J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(24):244901.
- [56] Li J, Wang G, Zhu H, et al. Antibacterial activity of large-area monolayer graphene film manipulated by charge transfer [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 4359.
- [57] Chieng B, Ibrahim N, Yunus W W. Optimization of tensile strength of poly (lactic acid)/graphene nanocomposites using response surface methodology [J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, 51(8): 791-799.
- [58] Chee W, Lim H, Huang N, et al. Nanocomposites of graphene/polymers: a review [J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(83): 68014-68051.
- [59] Nampoothiri K M, Nair N R, John R P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(22): 8493-8501.
- [60] Crispin X, Jakobsson F, Crispin A, et al. The origin of the high conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) (PEDOT-PSS) plastic electrodes [J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(18): 4354-4360.
- [61] Park S, He S, Wang J, et al. Graphene-polyethylene nanocomposites: effect of graphene functionalization [J]. *Polymer*, 2016(8), 104: 1-9.
- [62] Bagotia N, Choudhary V, Sharma D. Superior electrical, mechanical and electromagnetic interference shielding properties of polycarbonate/ethylene-methyl acrylate-in situ reduced graphene oxide nanocomposites [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53(23): 16047-16061.
- [63] Yang X, Tu Y, Li L, et al. Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(6): 1707-1713.
- [64] Wang X, Bai H, Yao Z, et al. Electrically conductive and mechanically strong biomimetic chitosan/reduced graphene oxide composite films [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(41): 9032-9036.
- [65] Rodríguez-González C, Martínez-Hernández A L, Castan˜o V M, et al. Polysaccharide nanocomposites reinforced with graphene oxide and keratin-grafted graphene oxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(9): 3619-3629.
- [66] Wang Y, Shi Z, Huang Y, et al. Supercapacitor devices based on graphene materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(30): 13103-13107.
- [67] Shu K, Chao Y, Chou S, et al. A "tandem" strategy to fabricate flexible graphene/polypyrrole nanofiber film using the surfactant-exfoliated graphene for supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(26): 22031-22041.
- [68] Liu S, Pan T, Wang R, et al. Anti-corrosion and conductivity of the electrodeposited graphene/polypyrrole composite coating for metallic bipolar plates [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 11(136): 105237.
- [69] Thevenot D R, Toth K, Durst R A, et al. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1999, 71(12): 2333-2348.
- [70] Loan P T K, Wu D, Ye C, et al. Hall effect biosensors with ultraclean graphene film for improved sensitivity of label-free DNA detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 99: 85-91.
- [71] Lawal A T. Progress in utilisation of graphene for electrochemical biosensors [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 106: 149-178.
- [72] Wang Caifeng. Study on enzyme electrochemical sensor based on graphene composite[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010(in Chinese). 王彩凤.基于石墨烯复合材料的酶电化学传感器的研究[D].南京: 南京理工大学, 2010.
- [73] Schügerl K, Hitzmann B, Jurgens H, et al. Challenges in integrating biosensors and FIA for on-line monitoring and control [J]. *Trends in Biotechnology*, 1996, 14(1): 21-31.
- [74] Unnikrishnan B, Palanisamy S, Chen S M. A simple electrochemical approach to fabricate a glucose biosensor based on graphene-glucose oxidase biocomposite [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 39(1): 70-75.
- [75] Liu S, Tian J, Wang L, et al. Self-assembled graphene platelet-glucose oxidase nanostructures for glucose biosensing [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2011, 26(11): 4491-4496.
- [76] Kıranşan K D, Aksoy M, Topçu E. Flexible and free-standing catalase- Fe_3O_4 /reduced graphene oxide paper: enzymatic hydrogen peroxide sensor applications [J]. *Materials Research Bulletin*, 2018, 106: 57-65.
- [77] Palanisamy S, Cheemalapati S, Chen S M. Amperometric glucose biosensor based on glucose oxidase dispersed in multiwalled carbon nanotubes/graphene oxide hybrid biocomposite [J]. *Materials Science and Engineering, C*, 2014, 34: 207-213.

- [78] Vukojević V, Djurdjić S, Ognjanović M, et al. Enzymatic glucose biosensor based on manganese dioxide nanoparticles decorated on graphene nanoribbons [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 823: 610-616.
- [79] Huang K J, Liu Y J, Wang H B, et al. A sensitive electrochemical DNA biosensor based on silver nanoparticles-polydopamine@ graphene composite [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 118: 130-137.
- [80] Spain E, Keyes T E, Forster R J. Polypyrrole-gold nanoparticle composites for highly sensitive DNA detection [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 109: 102-109.
- [81] Radhakrishnan S, Sumathi C, Umar A, et al. Polypyrrole-poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-Ag (PPy-PE-DOT-Ag) nanocomposite films for label-free electrochemical DNA sensing [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 47: 133-140.
- [82] Bhuvana M, Narayanan J S, Dharuman V, et al. Gold surface supported spherical liposome-gold nano-particle nano-composite for label free DNA sensing [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, 41: 802-808.
- [83] Chen M, Hou C, Huo D, et al. An electrochemical DNA biosensor based on nitrogen-doped graphene/Au nanoparticles for human multidrug resistance gene detection [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016, 85: 684-691.
- [84] Arvand M, Sanayeei M, Hemmati S. Label-free electrochemical DNA biosensor for guanine and adenine by ds-DNA/poly (L-cysteine)/Fe₃O₄ nanoparticles-graphene oxide nanocomposite modified electrode [J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2018, 102: 70-79.
- [85] Karimi-Maleh H, Bananezhad A, Ganjali M R, et al. Surface amplification of pencil graphite electrode with polypyrrole and reduced graphene oxide for fabrication of a guanine/adenine DNA based electrochemical biosensors for determination of didanosine anticancer drug [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 441(31): 55-60.
- [86] Gong Q, Han H, Yang H, et al. Sensitive electrochemical DNA sensor for the detection of HIV based on a polyaniline/graphene nanocomposite [J]. *Journal of Materials*, 2019, 5(2): 313-319.
- [87] Su B, Tang D, Li Q, et al. Gold-silver-graphene hybrid nanosheets-based sensors for sensitive amperometric immunoassay of alpha-fetoprotein using nanogold-enclosed titania nanoparticles as labels [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 692(1-2): 116-124.
- [88] Amani J, Khoshroo A, Rahimi-Nasrabadi M. Electrochemical immunosensor for the breast cancer marker CA 15-3 based on the catalytic activity of a CuS/reduced graphene oxide nanocomposite towards the electrooxidation of catechol [J]. *Microchimica Acta*, 2018, 185(1): 79.
- [89] Jeong S, Barman S C, Yoon H, et al. A prostate cancer detection immunosensor based on nafion/reduced graphene oxide/aldehyde functionalized methyl pyridine composite electrode [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166(12): B920-B926.

Functionalized graphene-based composites and their applications in biosensors

DING Jinzi, FENG Ailing, LI Xiaodong, XU Rong, DING Shijiu, LIU Liang

(School of Physics and Optoelectronics Technology, Baoji University of Arts & Science, Baoji 721016, China)

Abstract: Graphene (GR) has many unique properties, such as large theoretical specific surface area, good optical transparency, excellent thermal conductivity, etc., and has become a research hotspot since it was first found in 2004. However, due to the extremely high chemical stability of GR with zero band gap, it is difficult to effectively interact with other materials. There is strong Van der Waals force between the sheets of GR, which is easy to form aggregation phenomenon, resulting in it is difficult to dissolve in water and other organic solvents, which affects the further research and application of GR. The functionalization of GR is to change the properties of the GR surface by covalent, non-covalent or doping methods in the groups produced during the preparation process, so that it has the properties of GR and the modified functional group. Functionalized graphene-based composites can combine functionalized GR and other materials, which will take full advantage of the different components and give them superior performance different from individual components. The GR and the methods of GR functionalization were introduced respectively, and the research of functionalized GR composites materials was mainly summarized through two categories of functionalized GR-inorganic nanomaterials and functionalized GR-polymer materials. Its application in biosensors was summarized. Finally, the development of functionalized GR-based composites was prospected.

Key words: functionalization; graphene; composite; biosensor