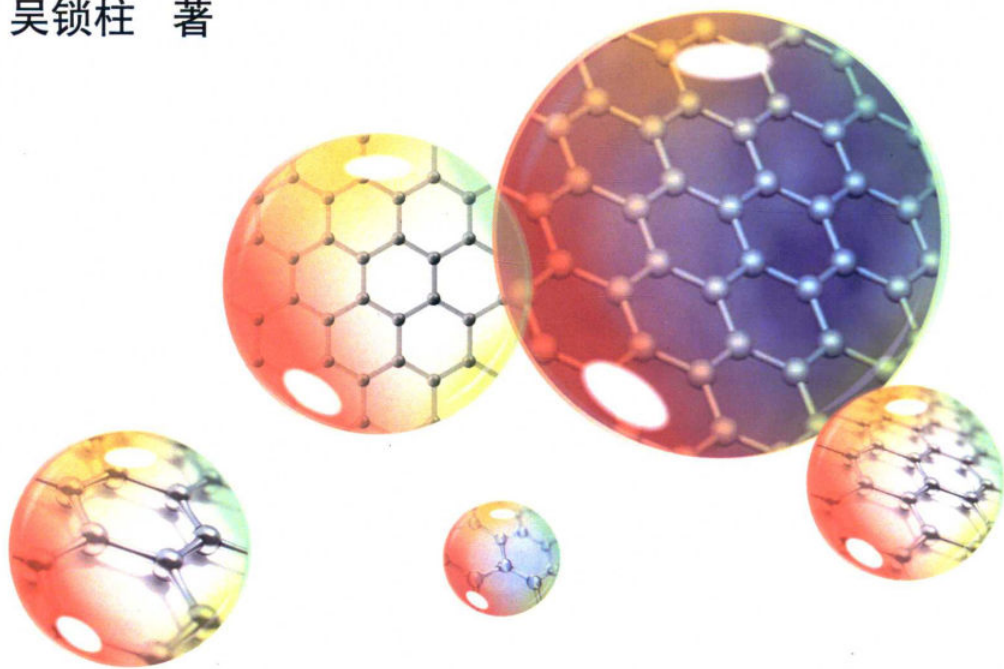


石墨烯纳米材料修饰电极在食品分析中的应用研究

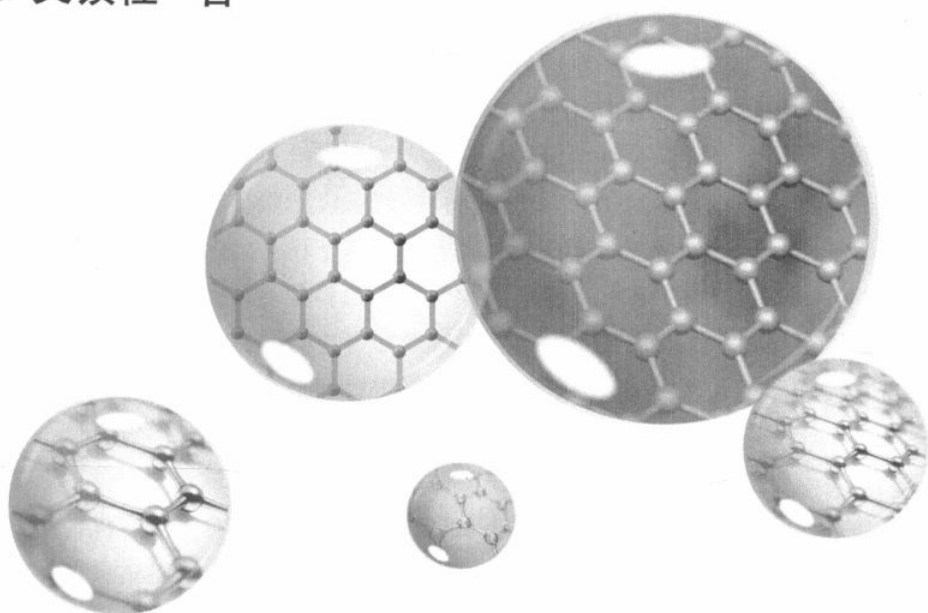
◎ 吴锁柱 著



中国农业科学技术出版社

石墨烯纳米材料修饰电极在食品分析中的应用研究

◎ 吴锁柱 著



中国农业科学技术出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

石墨烯纳米材料修饰电极在食品分析中的应用研究 / 吴锁柱著. —北京: 中国农业科学技术出版社, 2019. 10

ISBN 978-7-5116-4426-8

I. ①石… II. ①吴… III. ①石墨-纳米材料-化学修饰电极-应用-食品分析-研究
IV. ①TS207.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2019) 第 219335 号

责任编辑 金迪 张诗瑶

责任校对 马广洋

出版者 中国农业科学技术出版社

北京市中关村南大街 12 号 邮编: 100081

电话 (010)82109194(编辑室) (010)82109702(发行部)

(010)82109709(读者服务部)

传真 (010)82106650

网址 <http://www.castp.cn>

经销者 各地新华书店

印刷者 北京建宏印刷有限公司

开本 710mm×1 000mm 1/16

印张 10.25

字数 184 千字

版次 2019 年 10 月第 1 版 2019 年 10 月第 1 次印刷

定价 60.00 元

❖ 版权所有·翻印必究 ❖

前 言

石墨烯是由单层碳原子以六角形蜂巢结构紧密堆积而成的一种二维碳纳米材料。这种特殊的结构赋予石墨烯纳米材料卓越的物理化学性质，如超大的比表面积，优良的导电性、导热性、柔韧性和生物相容性等。在过去的十几年中，石墨烯纳米材料吸引了大量材料、化学、物理、生物医药等领域科学家的研究兴趣，快速成为纳米材料科学领域一颗耀眼的新星。由于具有导电性好、比表面积大、易于功能化等优点，石墨烯纳米材料被广泛用来设计与制作化学修饰电极，除可以应用于燃料电池、太阳能电池、超级电容器、柔性显示屏、药物传递、生物成像、组织工程等方面外，还可以被广泛用于构建各种不同类型的电化学传感器和生物传感器，实现对无机离子、无机小分子、有机小分子和有机生物大分子等分析物的电化学分析。本书主要介绍基于石墨烯纳米材料修饰电极构建新型的电化学传感器，在此基础上，将构建的传感器用于食品中营养成分、有毒有害物质、添加剂等的分析检测，为食品质量控制、食品安全监管等提供技术支撑。

本书内容共分为五章：第一章为绪论，重点概述了近年来石墨烯纳米材料及其化学修饰电极的研究进展，简要介绍了食品分析的性质、作用、研究内容和检测方法；第二章为石墨烯纳米材料修饰电极电化学分析食品中营养成分的研究，主要基于石墨烯纳米材料修饰电极研究电化学测定食品中营养成分如矿物质元素碘元素和氟元素、糖类物质果糖和葡萄糖等的新型方法；第三章为石墨烯纳米材料修饰电极电化学分析食品中有毒有害物质的研究，主要基于石墨烯纳米材料修饰电极研究电化学检测食品中有毒有害物质如重金属元素镉元素和铅元素、兽药磺胺二甲基嘧啶等的新型方法；第四章为石墨烯纳米材料修饰电极电化学分析食品中添加剂的研究，主要基于石墨烯纳米材料修饰电极研究电化学分析食品中添加剂如甜味剂木糖醇、甘露糖醇和

山梨糖醇，着色剂日落黄，加工助剂过氧化氢等的新型方法；第五章为结论与展望，主要对本书开展的具体研究工作进行了总结，并且对基于石墨烯纳米材料修饰电极的食品分析研究方向进行了展望。

作者近年来主要从事纳米材料化学修饰电极与食品分析方面的研究，本书是作者在精心整理自己多年来研究成果的基础上撰写而成的，内容涉及材料科学、分析化学、电分析化学、食品分析、食品理化检验学、食品安全检测技术、食品营养学和食品添加剂等多个学科，可以为上述学科领域的研究人员和其他相关人员提供参考。

本书开展的研究工作得到山西省高等学校科技创新项目（2015143）、山西省应用基础研究计划青年科技研究基金项目（201801D221064）、山西农业大学引进人才科研启动项目（2013YJ31）、山西农业大学科技创新基金项目（2014002）的资助与支持，在此一并表示衷心的感谢！

本书是作者多年来从事纳米材料化学修饰电极与食品分析研究方面的心血结晶，由于作者水平、经验有限，本书开展的研究工作尚不全面、也欠深入，书中难免会有错误和不妥之处，敬请广大读者批评指正。

吴锁柱

2019年7月

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 石墨烯纳米材料	1
一、石墨烯纳米材料的发现与性质	1
二、石墨烯纳米材料的制备	2
三、石墨烯纳米材料的功能化	3
第二节 石墨烯纳米材料修饰电极	5
一、化学修饰电极概述	5
二、石墨烯纳米材料修饰电极的制备	7
三、石墨烯纳米材料修饰电极的表征	9
四、石墨烯纳米材料修饰电极在电化学分析中的应用	10
第三节 食品分析	12
一、食品分析的性质与作用	12
二、食品分析的研究内容	13
三、食品分析的检测方法	14
参考文献	15
第二章 石墨烯纳米材料修饰电极电化学分析食品中营养成分的研究	21
第一节 食品中营养成分测定的意义	21
第二节 食品中矿物质元素分析	21
一、食品中矿物质元素概述	21
二、食品中碘元素的测定方法研究	22
三、食品中氟元素的测定方法研究	29
第三节 食品中糖类物质分析	52

一、食品中糖类物质概述	52
二、食品中果糖和葡萄糖的测定方法研究	53
参考文献	65
第三章 石墨烯纳米材料修饰电极电化学分析食品中有毒有害	
物质的研究	76
第一节 食品中有毒有害物质测定的意义	76
第二节 食品中重金属元素分析	77
一、食品中重金属元素概述	77
二、食品中镉元素的测定方法研究	77
三、食品中铅元素的测定方法研究	86
第三节 食品中兽药残留分析	93
一、食品中兽药残留概述	93
二、食品中磺胺二甲基嘧啶残留的测定方法研究	94
参考文献	102
第四章 石墨烯纳米材料修饰电极电化学分析食品中添加剂	
的研究	106
第一节 食品中添加剂测定的意义	106
第二节 食品中甜味剂分析	107
一、食品中甜味剂概述	107
二、食品中木糖醇、甘露糖醇和山梨糖醇的测定方法研究	107
第三节 食品中着色剂分析	118
一、食品中着色剂概述	118
二、食品中日落黄的测定方法研究	119
第四节 食品中加工助剂分析	128
一、食品中加工助剂概述	128
二、食品中过氧化氢的测定方法研究	129
参考文献	142
第五章 结论与展望	153
第一节 结 论	153
第二节 展 望	156
参考文献	157

第一章 绪 论

第一节 石墨烯纳米材料

一、石墨烯纳米材料的发现与性质

2004年,英国曼彻斯特大学的 Novoselov 等^[1]首次采用机械剥离法从天然石墨中成功制备出石墨烯(Graphene)。石墨烯的发现,进一步充实了碳材料家族,并且在国内外引起了巨大的反响,成为备受瞩目的国际前沿和热点。石墨烯是由单层碳原子紧密堆积成蜂窝状晶格结构的一种新型的二维碳纳米材料(图1-1)^[1,2]。石墨烯是构成其他维度碳材料的基本单元。石墨烯不但可以通过包裹形成零维的富勒烯(Fullerenes),而且可以通过卷曲形成一维的碳纳米管(Carbon Nanotubes),还可以通过堆积形成三维的石墨(Graphite)。在石墨烯结构中,每个碳原子有4个价电子(2个2s电子、2个2p电子),其中3个电子(2s电子、2px电子、2py电子)与邻近的碳原子以 sp^2 杂化轨道形成 σ 键,剩余的1个未成键电子在垂直于碳原子层平面的2pz轨道上,且在所有组成共轭体系的碳原子之间运动形成离域大 π 键。这种特殊的结构赋予石墨烯纳米材料卓越的物理化学性质,例如,超大的比表面积(理想的单层石墨烯纳米材料可以达 $2630\text{ m}^2/\text{g}$),优良的导电性、导热性、柔韧性和生物相容性等。因此,在过去的十几年中,石墨烯纳米材料吸引了大量材料、化学、物理、生物医药等领域科学家的研究兴趣,快速成为纳米材料科学领域一颗耀眼的新星。

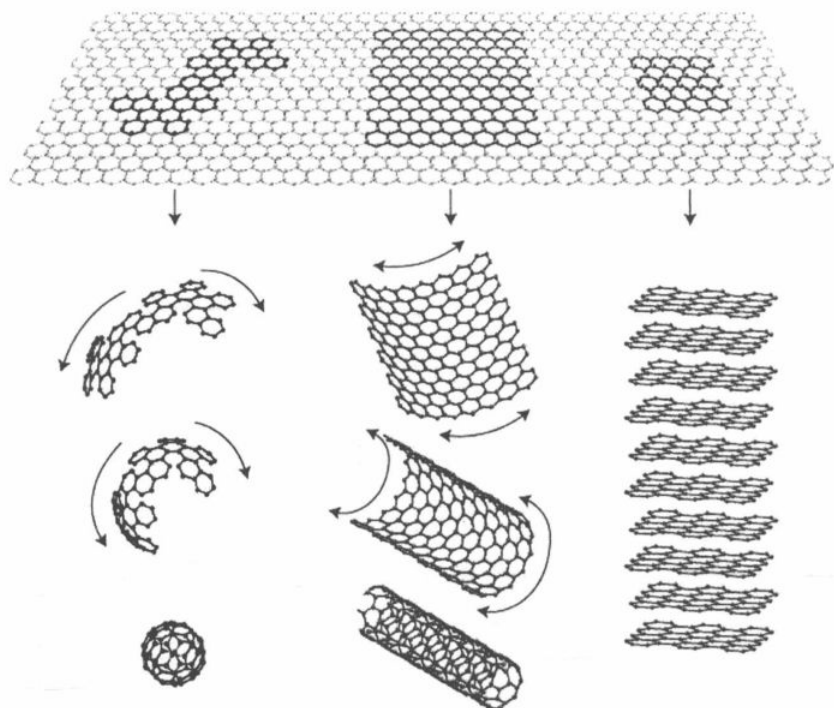


图 1-1 石墨烯及其包裹形成零维富勒烯、卷曲形成一维碳纳米管及堆积形成三维石墨的结构示意图^[2]

二、石墨烯纳米材料的制备

石墨烯纳米材料的制备方法主要有机械剥离法、氧化石墨还原法、化学气相沉积法、晶体外延生长法等方法^[3-6]。

机械剥离法主要采用机械力从新鲜的石墨晶体表面剥离出单层或多层石墨烯。这种方法是最早用来制备石墨烯纳米材料的方法，具有原料易得、操作简单、制备的石墨烯在外界环境下能稳定存在等优点，但存在制备的石墨烯薄片尺寸不易控制、产率较低、耗时长、不适宜大规模生产等缺陷^[3,4,6]。

氧化石墨还原法一般采用无机强酸（如浓硫酸、浓硝酸等）处理石墨，将强酸小分子插入石墨层间，然后加入强氧化剂（如高锰酸钾、高氯酸钾等）对其进行氧化处理，得到具有大量含氧官能团的氧化石墨（Graphite Oxide），再通过强力超声或热力学膨胀将氧化石墨剥离成单层的氧化石墨烯（Graphene Oxide，图 1-2），利用化学还原法、热还原法、电化学还原法等

方法将氧化石墨烯还原为石墨烯。这种方法制备的石墨烯纳米材料为独立的单层石墨烯片且制备成本低、产率较高，是目前最常用来制备石墨烯纳米材料的方法，但制备的产物存在晶格缺陷，使其导电性能下降^[4-6]。此外，这一制备过程中获得的中间产物氧化石墨烯在结构上与石墨烯非常类似，只是在石墨烯纳米材料的二维结构表面上含有大量的羧基、羟基、环氧基等含氧官能团。

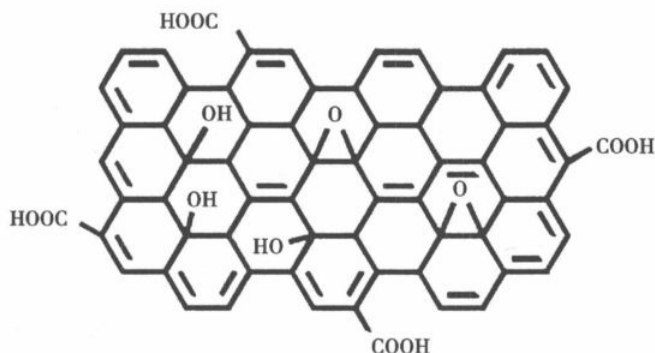


图 1-2 氧化石墨烯的结构示意图^[7]

化学气相沉积法是先在基底表面形成一层过渡金属薄膜作催化剂，以甲烷为碳源，经气相解离后在过渡金属薄膜表面形成石墨烯片层，然后利用酸液腐蚀金属薄膜得到石墨烯纳米材料。这种制备方法的最大优点在于可制备出大面积（可达平方厘米级）、高质量的石墨烯片，但需要高温条件、成本高、产率较低^[4-6]。

晶体外延生长法一般通过加热 6H-SiC 单晶表面脱除 Si 制备石墨烯纳米材料，即首先将 6H-SiC 单晶的表面进行氧化或氢气刻蚀预处理，在高真空条件下加热至 1 000℃ 以除掉表面的氧化物，然后再升温至 1 250~1 450℃ 并恒温 10~20 min，即可得到厚度由温度控制的石墨烯薄片。这种制备方法条件苛刻（高温、高真空）、成本高、产率较低，且难以制备出大面积、厚度均一的石墨烯纳米材料^[3,5,6]。

三、石墨烯纳米材料的功能化

结构完整的石墨烯纳米材料化学稳定性高，其表面呈惰性状态，与其他介质（如溶剂等）的相互作用较弱，而且石墨烯片与片之间具有较强的范德华力，很容易产生聚集沉淀，使其难以在水和常用的有机溶剂中分散，极

大地限制了石墨烯纳米材料的研究和应用^[5,8-12]。因此,为充分发挥石墨烯纳米材料的优良性质并进一步拓宽其研究和应用领域,通过对其进行有效的功能化,赋予其新的性质(如提高其分散性)显得尤为重要。石墨烯纳米材料的功能化就是利用其在制备过程中表面产生的缺陷和基团,采用共价键、非共价键、掺杂等方法使其表面的某些性质发生改变,更易于研究和应用^[5]。

(一) 石墨烯纳米材料的共价键功能化

石墨烯纳米材料的共价键功能化主要通过石墨烯或其前体物(如氧化石墨烯)表面的活性碳碳双键或其他含氧基团(如羧基、羟基、环氧基等)与其他分子之间发生化学反应生成共价键来实现的。根据发生化学反应基团的不同,可以将这种功能化方法主要分为四类:碳骨架功能化、羧基功能化、羟基功能化、环氧基功能化^[10]。例如,石墨烯或其前体物(如氧化石墨烯)可以通过与含碳碳双键的物质发生 Diels-Alder 环加成反应实现碳骨架功能化,可以通过与带氨基的物质发生脱水反应形成酰胺键实现羧基功能化,可以通过与含羧基的物质发生脱水反应形成酯实现羟基功能化,还可以通过带氨基或巯基的有机分子发生亲核开环反应实现环氧基功能化等。目前,共价键功能化方法是研究最广泛的石墨烯纳米材料功能化方法,虽然赋予了石墨烯新的性质(如提高了其分散性),可以获得兼具有石墨烯性质和新引入基团性质的新型功能杂化材料,但同时也使其原有的本体结构遭到不同程度的破坏,对其优良性能造成了一定的影响。

(二) 石墨烯纳米材料的非共价键功能化

石墨烯纳米材料的非共价键功能化主要利用石墨烯或其前体物(如氧化石墨烯)表面的活性碳碳双键或其他含氧基团(如羧基、羟基、环氧基等)与其他分子之间发生 π - π 键相互作用、静电作用、氢键作用等非共价键作用来实现的。根据非共价键作用力的不同,可以将这种功能化方法分为 π - π 键相互作用功能化、静电作用功能化、氢键作用功能化等类型^[10]。例如, π - π 键相互作用功能化可以在石墨烯或其前体物(如氧化石墨烯)与同样具有共轭结构的小分子、聚合物之间实现,静电作用功能化可以在带电荷的石墨烯或其前体物(如氧化石墨烯)与其他带正电荷或带负电荷的分子之间产生静电作用实现,氢键作用功能化可以在石墨烯或其前体物(如氧化石墨烯)表面的含氧基团(如羧基、羟基等)与其他含氧、含氮、含氟等基团的分子之间产生氢键作用实现。由于各种非共价键作用力较弱、不

稳定,非共价键功能化方法在改善石墨烯分散性的同时,对其原有的本体结构破坏程度较共价键功能化方法的破坏程度相对微弱,可以较好地保持石墨烯纳米材料原有的优良性能。近年来,关于石墨烯纳米材料非共价键功能化的研究日益受到关注。

(三) 石墨烯纳米材料的掺杂功能化

石墨烯纳米材料的掺杂功能化一般采用离子轰击、退火热处理、电弧放电等方法在石墨烯结构中掺入不同的元素(如氮元素、硼元素、磷元素等)使石墨烯结构中形成空位缺陷和取代缺陷实现^[10-12]。根据掺杂元素的不同,可以制备出氮掺杂石墨烯、硼掺杂石墨烯、磷掺杂石墨烯等类型的功能化材料。掺杂功能化方法使石墨烯纳米材料保持了其原有的本体结构,同时使其能带结构因元素掺杂发生改变,获得新的性能。

第二节 石墨烯纳米材料修饰电极

一、化学修饰电极概述

(一) 化学修饰电极简介

化学修饰电极(Chemically Modified Electrodes)是利用化学或物理的方法,将具有优良化学性质的分子、离子或聚合物等材料固定在由导体或半导体制作的裸电极表面,形成具有预期功能的薄膜修饰电极^[13-15]。1975年化学修饰电极的问世,突破了传统电化学中仅限于研究裸电极-电解液界面的范围,丰富了电化学的电极材料,同时开创了从化学状态上人为控制电极表面结构的新领域^[14]。通过对裸电极表面的化学修饰,使电极表面具有人为设计的微结构,可以实现催化、分离富集、分子识别、有机合成等效应和功能。

(二) 化学修饰电极的制备

在过去的几十年中,化学修饰电极的研究受到国内外研究学者的广泛关注,已经成为当前电化学、电分析化学等领域的研究热点^[14,16]。其中,化学修饰电极的制备是开展该研究方向的关键环节。这主要是由于制得的化学修饰电极的优劣直接对其活性、稳定性、重现性等方面造成影响。

化学修饰电极的制备主要涉及裸电极的预处理、裸电极的化学修饰两大

步骤。裸电极的预处理指的是对裸电极进行化学修饰前，需要首先对裸电极的表面进行机械抛光、超声清洗等预处理，以获得清洁、新鲜的电极表面。然后，采用不同的方法对预处理后的裸电极进行化学修饰，制得化学修饰电极。目前，常用于裸电极的化学修饰方法主要有共价键合法、滴涂法、电化学法等方法^[13]。

共价键合法是最早用来对裸电极表面进行化学修饰的方法。共价键合法是采用一定的方法在预处理过的裸电极表面引入键合基团，再通过化学键合反应使预定的官能团连接在裸电极的表面，制得化学修饰电极。共价键合法虽然可以成功制得化学修饰电极，但通常步骤繁琐、过程复杂、耗时长。

滴涂法是将一定体积的分散在适当溶剂中的材料滴涂于预处理过的裸电极表面，待溶剂挥发后成膜并且覆于裸电极的表面，制得化学修饰电极。用滴涂法制备化学修饰电极，虽然步骤简单，但形成的涂覆层容易脱落。

用于对裸电极进行化学修饰的电化学法主要有电化学沉积法、电化学聚合法等。电化学沉积法是将预处理过的裸电极浸入含有修饰材料或其前体物的溶液中，利用施加恒电位或恒电流的方式将修饰材料沉积到裸电极的表面，制备出覆有该材料薄膜的化学修饰电极。电化学聚合法主要用来制备由导电聚合物薄膜修饰的电极，是将预处理过的裸电极浸入含有聚合物单体的溶液中，利用此单体在裸电极的表面发生电化学氧化还原反应，进行氧化还原反应的同时在裸电极的表面发生聚合反应，形成的导电聚合物薄膜覆在裸电极的表面制得化学修饰电极。与共价键合法和滴涂法相比，电化学法制备的化学修饰电极具有操作简便、耗时短、易于控制修饰材料在电极表面厚度等优点^[17-22]。

近些年来，随着纳米科学和纳米技术的快速发展，不断有新型的纳米材料和纳米技术被国内外研究者用于化学修饰电极的制备，为化学修饰电极的研究注入了新的活力，推动了电化学、电分析化学等领域的发展。

（三）化学修饰电极的应用

化学修饰电极主要用于分析物的定量检测、反应机理的研究等方面^[13-15]。化学修饰电极由于表面具有特殊功能的材料薄膜，改变了传统电极的表面特征，使电极反应的机理发生改变，同时使电极反应的速度加快，有望提高电极反应的可逆性、分析物的富集分离效率及检测的灵敏度和选择性。采用化学修饰电极可以制作各种类型的电化学传感器和电化学生物传感器，通过分析物在化学修饰电极表面的选择性共价键合、螯合、离子交换、

电催化氧化还原等行为,实现对分析物的富集分离、电化学传感检测。基于化学修饰电极的电化学检测技术由于具有选择性好、灵敏度高、分析速度快、易于实现微型化等优点,可以与高效液相色谱、流动注射分析、毛细管电泳、微流控芯片等技术联用,实现对流动体系中分析物的电化学检测。近些年来,金属纳米、导电聚合物、富勒烯、碳纳米管、量子点等各种材料及其复合材料被国内外研究者用来制备化学修饰电极,基于化学修饰电极的电化学技术已经广泛应用于医药、能源、材料、生命科学、环境保护等领域的研究^[16,23-30]。

二、石墨烯纳米材料修饰电极的制备

由于具有超大的比表面积、优良的导电性等物理化学性质,采用石墨烯纳米材料制备的化学修饰电极呈现出电化学窗口宽、电荷传递电阻小、电子转移速率快、电催化活性高、电化学稳定性好等优异的电化学性能^[31,32]。

用来制备化学修饰电极的石墨烯纳米材料通常采用改进的 Hummers 法^[33]这种化学方法制得。具体地,首先,将天然石墨用硫酸、硝酸等化学试剂及高锰酸钾、过氧化氢等氧化剂进行氧化得到具有大量含氧官能团的氧化石墨。然后,采用超声处理等剥离方法将具有大量含氧官能团的氧化石墨分散在水溶液或有机溶液中,得到氧化石墨烯。最后,采用化学法、电化学法等方法将氧化石墨烯还原得到石墨烯纳米材料。这种制备过程中的中间产物氧化石墨烯在结构上与石墨烯纳米材料非常类似,只是在其二维结构表面上含有大量的羧基、羟基、环氧基等含氧基团。这些含氧基团使氧化石墨烯具有良好的水溶性,可以制得均匀分散的胶体溶液。由于石墨烯在溶液中容易发生团聚,这使得它在实际中的直接应用受到很大的限制。因此,具有良好的水溶性而且制备简单、易得的氧化石墨烯常常作为石墨烯的前驱体进行使用。但是,氧化石墨烯结构中的大量含氧基团使其制备的化学修饰电极在导电性方面较石墨烯纳米材料修饰电极的导电性有所下降,不利于实现对分析物的高灵敏电化学传感检测。值得庆幸的是,通过对氧化石墨烯结构中的含氧基团进行还原、功能化改性等处理可以提高其修饰电极的导电性能及电化学分析性能^[31,32]。此外,也可以将石墨烯或氧化石墨烯与其他材料复合制备石墨烯纳米复合材料修饰电极,进一步提高其电催化活性和电化学传感性能。

在制备石墨烯纳米材料化学修饰电极时,需要首先对裸电极进行预处

理,即需要首先对裸电极的表面进行机械抛光、超声清洗等预处理,获得清洁、新鲜的裸电极表面。然后,采用共价键合法、滴涂法、电化学法等方法对预处理后的裸电极进行化学修饰石墨烯纳米材料,制得石墨烯纳米材料化学修饰电极。石墨烯纳米材料制备的化学修饰电极主要包括本征石墨烯纳米材料修饰电极、石墨烯-金属纳米复合材料修饰电极、石墨烯-金属氧化物纳米复合材料修饰电极、石墨烯-导电聚合物纳米复合材料修饰电极、石墨烯-金属-导电聚合物纳米复合材料修饰电极、石墨烯-金属氧化物-导电聚合物纳米复合材料修饰电极等类型。

本征石墨烯纳米材料修饰电极包括氧化石墨烯纳米材料修饰电极、石墨烯纳米材料修饰电极、掺杂石墨烯纳米材料修饰电极等类型。氧化石墨烯是制备石墨烯纳米材料的前驱体,其结构表面上含有大量的羧基、羟基、环氧基等含氧官能团。通常先将氧化石墨烯通过物理方法或化学方法涂覆在裸电极的表面,制得氧化石墨烯纳米材料修饰电极。然后,在一定的电解质溶液中,将修饰在电极表面的氧化石墨烯通过热还原、电化学还原等方法制得石墨烯纳米材料修饰电极。此外,也可以在含有氧化石墨烯的电解质溶液中,通过电化学还原的方法直接制得石墨烯纳米材料修饰电极。氧化石墨烯经过不同的方法还原后,其结构表面上的含氧官能团会减少,得到的本征石墨烯纳米材料修饰电极的电荷传输性能增加,表现出对分析物更明显的电催化作用,实现对分析物更灵敏的检测^[31]。采用离子轰击、退火热处理、电弧放电等方法掺杂石墨烯纳米材料,可以改变石墨烯纳米材料的能带结构和理化性质,将其涂覆在裸电极的表面,可以制得掺杂石墨烯纳米材料修饰电极。目前,研究较多的掺杂石墨烯纳米材料修饰电极有氮掺杂石墨烯纳米材料修饰电极、硼掺杂石墨烯纳米材料修饰电极等类型。由于通过掺杂改变了石墨烯纳米材料的能带结构和理化性质,掺杂石墨烯纳米材料修饰电极可以有效促进分析物在电极表面的电催化氧化或还原反应,获得较普通石墨烯纳米材料修饰电极更明显的氧化峰或还原峰电流信号^[31]。

石墨烯-金属纳米复合材料修饰电极一般采用物理方法或化学方法逐步将石墨烯纳米材料、金属纳米材料依次修饰在裸电极的表面上制备,或者采用一定的方法将石墨烯纳米材料、金属纳米材料一起同步修饰在裸电极的表面上制备。目前,制备的石墨烯-金属纳米复合材料修饰电极主要包括石墨烯-金纳米复合材料修饰电极、石墨烯-银纳米复合材料修饰电极、石墨烯-铂纳米复合材料修饰电极、石墨烯-钯纳米复合材料修饰电极、石墨烯-镍

纳米复合材料修饰电极、石墨烯-钴纳米复合材料修饰电极等类型^[31,32]。将各种不同的金属纳米粒子引入本征石墨烯纳米材料修饰电极,既可以克服本征石墨烯纳米材料修饰电极在容易团聚、不易加工成型等方面的缺陷,还可以增大化学修饰电极的比表面积、提高化学修饰电极的导电性能,实现对分析物更明显的电催化作用。

石墨烯-金属氧化物纳米复合材料修饰电极通常采用物理方法或化学方法逐步将石墨烯纳米材料、金属氧化物纳米材料依次修饰在裸电极的表面上制备,或者采用一定的方法将石墨烯纳米材料、金属氧化物纳米材料一起同步修饰在裸电极的表面上制备。目前,制备的石墨烯-金属氧化物纳米复合材料修饰电极主要有石墨烯-二氧化钛纳米复合材料修饰电极、石墨烯-氧化锌纳米复合材料修饰电极、石墨烯-二氧化锡纳米复合材料修饰电极等类型^[31,32]。由于这些金属氧化物纳米粒子在酸性条件和氧化环境中表现出优异的稳定性,将其与石墨烯纳米材料进行复合或功能化制备石墨烯-金属氧化物纳米复合材料修饰电极,可以提高修饰电极的电化学性能。

石墨烯-导电聚合物纳米复合材料修饰电极通常采用物理方法或化学方法逐步将石墨烯纳米材料、导电聚合物纳米材料依次修饰在裸电极的表面上制备,或者采用一定的方法将石墨烯纳米材料、导电聚合物纳米材料一起同步修饰在裸电极的表面上制备。目前,制备的石墨烯-导电聚合物纳米复合材料修饰电极主要有石墨烯-聚吡咯纳米复合材料修饰电极、石墨烯-聚苯胺纳米复合材料修饰电极、石墨烯-聚(3,4-乙烯二氧噻吩)纳米复合材料修饰电极等类型^[31,32]。由于导电聚合物纳米材料与石墨烯纳米材料在导电性、电催化活性、机械强度等方面的性能互补,将两者进行有效的复合可以充分发挥其协同作用。

此外,还可以在上述石墨烯-金属纳米复合材料修饰电极、石墨烯-金属氧化物纳米复合材料修饰电极、石墨烯-导电聚合物纳米复合材料修饰电极等二元纳米复合材料修饰电极的基础上,采用类似的方法制备三元或更多元纳米复合材料修饰电极,如石墨烯-金属-导电聚合物纳米复合材料修饰电极、石墨烯-金属氧化物-导电聚合物纳米复合材料修饰电极等,进一步提高修饰电极的电化学性能。

三、石墨烯纳米材料修饰电极的表征

通过利用各种表面分析技术对化学修饰电极进行表征,可以跟踪电极表

面的修饰过程, 确认具有优良化学性质的分子、离子或聚合物等材料是否已经成功修饰在裸电极的表面, 了解成功修饰在裸电极表面材料的微观结构、组成、状态、反应性能等信息^[13, 14]。

目前, 常用于石墨烯纳米材料化学修饰电极表征的方法主要有电镜法、电化学法、光谱电化学法、石英晶体微天平法、现场 X 射线衍射法等方法。

电镜法利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、场电子显微镜和扫描电镜等显微技术研究石墨烯纳米材料化学修饰电极的表面形貌特征。

电化学法采用循环伏安法、电化学交流阻抗法、计时电流法等方法研究石墨烯纳米材料化学修饰电极表面发生电化学反应的电荷转移特征及反应过程。

光谱电化学法是将电化学和光谱学相结合, 同时获得石墨烯纳米材料化学修饰电极表面发生电化学反应过程中的电化学信息和光谱信息, 借助这些电化学信息和光谱信息对石墨烯纳米材料化学修饰电极表面特性、电极反应机理等进行研究。

石英晶体微天平法通过测量石墨烯纳米材料化学修饰电极表面的质量、电流、电量随电位的变化关系, 提供直观的石墨烯纳米材料化学修饰电极表面质量变化特征, 研究石墨烯纳米材料化学修饰电极的成核、生长等形成过程, 了解膜内物质传输等信息。

现场 X 射线衍射法可以提供石墨烯纳米材料化学修饰电极表面发生氧化还原过程中的键长变化、配位数变化等结构信息。

将多种不同的表征方法相互配合, 可以从不同的角度反映出石墨烯纳米材料化学修饰电极的各种信息, 获得对石墨烯纳米材料化学修饰电极更详细、更精确的认识。而且, 随着表面科学的不断发展及各种新型表面分析技术的出现, 研究者对石墨烯纳米材料化学修饰电极的认识将更深入、更全面。

四、石墨烯纳米材料修饰电极在电化学分析中的应用

石墨烯纳米材料由于具有卓越的物理化学性质, 快速成为纳米材料科学领域最为耀眼的一颗新星, 在制备化学修饰电极方面备受国内外研究者的青睐。目前, 石墨烯纳米材料化学修饰电极已经广泛应用于燃料电池、太阳能电池、超级电容器、柔性显示屏、传感器、药物传递、生物成像、组织工程等方面^[2, 25, 34-43]。本文将重点介绍石墨烯纳米材料化学修饰电极在电化学