综述与专论

石墨烯基电化学生物传感器检测环境中过氧化氢的研究进展

秦 瑜[1,2] 李泽晖[1] 王亚玲[1] 王东滨[1] 蒋靖坤[1,3*]

(1.清华大学环境学院,北京 100084;2.北京科技大学能源与环境工程学院,北京 100083;
3.国家环境保护大气复合污染来源与控制重点实验室,北京 100084)

摘 要 石墨烯由于其优良的化学、电子、结构和生物兼容等特性,近年来在传感领域得到广泛应用。过氧化氢是活性氧类物质的一种,在大气环境、水环境中广泛存在,由于其具有强氧化性,被广泛用于工业、环境和医疗等领域,且影响人体健康。主要介绍了基于石墨烯复合材料构建的电化学生物传感器对环境中过氧化氢的检测。

关键词 石墨烯,电化学,生物传感器,过氧化氢

Research on graphene based electrochemistry biosensor for detection of hydrogen peroxide in environment

Qin Yu[1,2] Li Zehui[1] Wang Yaling[1] Wang Dongbin[1] Jiang Jingkun[1,3]

(1.School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084; 2.School of Energy and Environmental Engineering, University of Beijing Science and Technology, Beijing 100083; 3.State Environmental Protection Key Laboratory of Sources and Control of Air Pollution Complex, Beijing 100084)

Abstract Recently, graphene material has been widely used as various sensors due to its excellent properties in chemistry, electricity, structure and biocompatibility. Hydrogen peroxide is one kind of reactive oxygen species, and ubiquitous in air and water environment. Because of its strong oxidation, it is widely used in industry, environment, medical treatment and other fields. Previous researches have indicated that oxidative stress caused by hydrogen peroxide had a profound impact on human health. The electrochemical biosensors based on graphene composite materials were reported for hydrogen peroxide detection.

Key words graphene, electrochemistry, biosensor, hydrogen peroxide

活性氧类物质(ROS)为含氧并具有化学活性的分子,包括非自由基物质如过氧化氢(H_2O_2)、单线态氧($^1O_2$)、一氧化氮(NO)等,以及自由基如羟基自由基(·OH)、氢过氧自由基(HO_2·)、过氧化自由基(RO_2·)、超氧阴离子(O_2·$^-$和 HO·$^-$)等,其中非自由基类物质的半衰期较自由基类分子更长。由于活性氧核外具有未配对电子的存在,因而具有很强的化学活性,可以扰乱生物体内的代谢,使生物体受到氧化损伤[1]。同时,ROS 在环境中广泛存在,因此对其测定就变得至关重要。其中,H_2O_2 是 ROS 自由基与非自由基间转化中最重要的一环,也是应用最为广泛的一类物质,被广泛用于工业、水处理、医疗和环境分析等领域。因其具有强氧化性,常被用于杀菌消毒和氧化漂白。但是,H_2O_2 过度使用会在环境中造成大量残留,而其与人体接触后会加速细胞老化,危害人体健康。对 H_2O_2 快速、精确

基金项目:国家自然科学基金重点项目(91643201);国家自然科学基金青年基金(21707076);清华大学"清峰"奖学金(THQF2018-16)

作者简介:秦瑜(1996-),女,本科,主要研究方向为环境传感器材料研发。

联 系 人:蒋靖坤(1980-),男,教授,主要从事大气环境研究。

的检测有助于认识其环境印记[2]。

目前，H_2O_2 的主要检测方法有分光光度法、化学发光法、滴定分析法和电化学法等。分光光度法通过辣根过氧化物酶与 H_2O_2 发生反应，并通过吸光度来定量测定，该方法虽然操作简单，成本不高，但是检测限较高，难以对低浓度的 H_2O_2 进行检测[3]。化学发光法通过鲁米诺（又名发光氨）被 H_2O_2 氧化时发出的蓝光强度进行测定，该方法虽然灵敏度较高，但是介质溶液需要在测前配制，较为繁琐[4]。滴定分析法通过 H_2O_2 催化碘离子形成碘，再通过硫代硫酸钠滴定碘的生成量。该方法虽然测量精确，但是操作繁琐，不易携带[5]。电化学法通过电极对 H_2O_2 的氧化或还原，并通过氧化或还原电流的大小进行测定[6]。该方法灵敏度高、检测限低、响应速度快，但是稳定性和电极材料的活性还有待提高[7]。

石墨烯于 2004 年被发现，是一种以 sp^2 杂化方式形成的二维碳材料，具有良好的强度和韧性、优异的导电导热性，因而被广泛用于能源、环境、电子等领域。由于其独特的理化性能，近年来作为非酶电极材料被应用于重金属、有机物、ROS 等物质的电化学检测中。由于氧化石墨烯（GO）表面具有缺陷、含氧官能团，因此可以通过对其进行修饰，进一步提高导电性或增加活性位点，增强材料的电化学性能。例如，Zhang 等[8]对比负载石墨烯前后的银纳米线材料，发现对 H_2O_2 的检测范围从 10.0μmol/L～21.3mmol/L 扩大至 10.0μmol/L～34.3mmol/L。笔者主要介绍了石墨烯与贵金属纳米材料的复合、非贵金属纳米材料的复合和与其他材料的复合，及复合后的材料作为传感器对 H_2O_2 的检测效果。

1 石墨烯电极材料

衡量电化学生物传感器电极材料的传感性能，可以在标准电化学三电极体系下通过循环伏安曲线（CV）或计时电流响应法（*I*-*T*）进行测试，对比检测范围、最低检测限及灵敏度判断材料的传感性能。

Li 等[9]将 Hummer 法制备的 GO 滴在玻碳电极（GCE）表面，并在－0.15V 的恒电位下将其电化学还原为还原氧化石墨烯（rGO）。该电极在标准电化学三电极体系中对不同浓度梯度的 H_2O_2 进行检测，在－0.67V 的恒电位下进行电流-时间（*I*-*T*）响应测试，对 H_2O_2 的检测范围为 2～600μmol/L，检测限为 0.67μmol/L（信噪比 S/N＝3）。

利用化学气相沉积法（CVD）制备得到三维网状石墨烯，相比于 Hummer 法制得的 rGO 具有更多的孔道结构、更强的导电性。同时，网状结构具有更大的比表面积，为修饰其他材料提供了更多的活性位点。Xi 等[10]将三维石墨烯泡沫在碱性条件下通过浸渍法在石墨烯表面附着聚多巴胺及硫堇。该材料作为电极在－0.25V 下对 H_2O_2 的检测范围扩大至 0.4～660μmol/L，最低检测限低至 80nmol/L（S/N＝3），灵敏度为 169.7μA/（mmol/L·cm^2）。

2 石墨烯复合贵金属电极材料

贵金属纳米颗粒（如金、银、铂、钯等）是天然的良性导体材料，具有优异的生物相容性及电催化活性，作为电极材料被广泛用于生物体的电化学检测。但是由于其为离散颗粒，如果能以石墨烯为载体将贵金属纳米颗粒负载在其上，能够进一步提高其导电性。

2.1 复合纳米金

金纳米颗粒（Au NPs）负载在石墨烯上被证明可以显著增强其电化学性能。Zhang 等[11]利用氯金酸与 GO 上羟基和羧基的螯合作用，在气-液界面自组装形成 rGO 复合 Au NPs 杂化膜，并通过柔性基底聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）负载该膜。该膜在－0.294V 下对 H_2O_2 检测的线性范围为 0.25～22.5mmol/L，最低检测限为 6.2μmol/L（S/N＝3），灵敏度为 5.3μA/（mmol/L·cm^2）。

2.2 复合纳米银

通过不同的合成过程可以有效控制纳米材料的形貌和结构，继而影响材料的性能。如纳米银可以形成纳米线、纳米棒和纳米枝晶等结构，从而显示出不同的性能。

Zhang 等[8]在石墨烯表面进行 Ag 的沉积和纳米线的生长，Ag 纳米线的平均长度约为 27μm，并以乙二醇作绿色还原剂还原 GO。这种在石墨烯表面原位生长的方法可以有效避免石墨烯与 Ag 纳米线复合时的界面效应，同时 Ag 纳米线作为支撑可以防止 GO 在还原过程中出现团聚现象。将该材料负载在 GCE 作为工作电极，对 H_2O_2 的检测范围为 10.0μmol/L～34.3mmol/L，最低检测限为 1.0μmol/L（S/N＝3），灵敏度为 12.37μA/（mmol/L·cm^2）。

Tajabadi 等[12]通过微波合成法在肼的作用下制备出了氮掺杂 rGO，并将其修饰于氧化铟锡电极上，之后在标准电化学三电极体系下将银纳米枝晶电化学沉积在石墨烯表面形成传感单元。该电极在

－0.4V 下对 H_2O_2 的检测范围宽至 0.1～80mmol/L,最低检测限为 0.26μmol/L(S/N＝3),灵敏度为 88.47μA/(mmol/L·cm^2)。

2.3　与纳米铂复合

铂纳米颗粒(Pt NPs)是催化活性最高的一类催化剂,被证明对于 H_2O_2 的还原具有优异的催化性能。Xu 等[13]采用光化学还原法将 Pt NPs 负载在 rGO 上。该材料修饰在 GCE 上在 0V 恒电压下对 H_2O_2 的线性检测范围为 2～710μmol/L,最低检测限为 0.5μmol/L(S/N＝3)。

为了使 rGO 和 Pt NPs 更好地在溶液中分散,通常加入表面活性剂或聚合电解质,但是这会增加传质阻力并堵塞活性位点,从而增加电化学反应的过电势。Liu 等[14]不使用表面活性剂和聚合电解质,以聚苯乙烯微球为核,将 GO 通过 π-π 键作用附着在其表面,并使用微波加热脱除 GO 的含氧官能团,同时将铂前驱体(H_2PtCl_6)还原为 Pt NPs 附着在 GO 表面。该材料修饰在 GCE 上作为工作电极,对 H_2O_2 在－0.05V 下的线性检测范围为 0.5～8000μmol/L,最低检测限为 0.1μmol/L(S/N＝3),灵敏度为 38.57μA/(mmol/L·cm^2)。

2.4　复合金属钯

钯纳米颗粒(Pd NPs)与石墨烯复合也具有优良的电化学性能。Wang 等[15]将聚甲基丙烯酸甲酯旋涂于 CVD 生长的双层石墨烯(bGF)上部,再用 $FeCl_3$ 溶解衬底从而收获 bGF 并固定在 GCE 表面,之后利用团簇束沉积法从钯靶上溅射 Pd NPs 沉积于 bGF/GCE 上。该电极在－0.17V 下对 H_2O_2 的线性检测范围为 4μmol/L～13.5mmol/L,检测限为 1.5μmol/L(S/N＝3),灵敏度为 115.1μA/(mmol/L·cm^2)。

3　石墨烯复合非贵金属材料

尽管贵金属的检测性能优异,但是由于其价格昂贵,在应用上仍有其局限性。因此,拥有高催化活性、高稳定性的非贵金属材料被相继开发。同时 GO 作为平台负载非贵金属材料时产生的协同作用也能够进一步提高其电化学性能。

3.1　复合非贵金属氧化物材料

石墨烯复合氧化亚铜(Cu_2O)被证明具有良好的电化学性能。Liu 等[16]利用 $Cu(OH)_2$ 与盐酸羟胺反应形成 Cu_2O 立方体纳米颗粒,平均尺寸为 207.6±11.4nm。在晶粒形成过程中包裹石墨烯后,颗粒平均尺寸缩小至 142.7±14.1nm,同时避免了 Cu_2O 颗粒的聚集。该材料负载在 GCE 上作为电极,对 H_2O_2 在－0.4V 下的检测范围为 0.3～7.8mmol/L,最低检测限为 20.8μmol/L(S/N＝3)。

ZnO 是宽禁带半导体材料,ZnO 掺杂 rGO 被证明具有优良的电化学性能。Palanisamy 等[17]利用电化学法将 Zn^{2+} 沉积到 GO 表面,在这个过程中,GO 同时被电化学还原为 rGO,Zn^{2+} 被氧化为 ZnO。该材料作为电极在－0.38V 下对 H_2O_2 的检测范围为 0.02～22.48μmol/L,最低检测限为 0.02μmol/L,灵敏度为 13.49μA/(mmol/L·cm^2)。

SnO_2 是 N 型半导体材料,SnO_2 复合石墨烯被证明有良好的电化学性能。Zhang 等[18]采用水热法合成 $Sn(acac)_2Cl_2$ 纳米团簇复合石墨烯材料。以该材料作为电极,在－0.4V 下对 H_2O_2 的检测范围为 0.5～800μmol/L,最低检测限为 0.478μmol/L(S/N＝3)。

四氧化三钴纳米颗粒(Co_3O_4 NPs)具有高表面原子比以及比表面积,与石墨烯复合后被证明具有良好的电化学性能。Karuppiah 等[19]将石墨烯与 $CoCl_2·6H_2O$ 复合并在高温下煅烧得到石墨烯/Co_3O_4 NPs 电极材料,复合界面通过 Co—O—C 键连接。该电极在－0.48V 下对 H_2O_2 的检测范围为 0.2～211.5μmol/L,检测限为 0.06μmol/L(S/N＝3),灵敏度为 1.14μA/(mmol/L·cm^2)。Zhang 等[20]以碳酰二胺为原料,通过水热法合成 Co_3O_4 多孔纳米带,并固定至石墨烯表面。该电极材料在－0.47V 的碱性条件(0.1mol/L KOH)下对 H_2O_2 的检测范围为 1～18.5mmol/L,最低检测限为 0.535μmol/L。

MnO_2 作为低廉的无毒金属氧化物,复合石墨烯被证明能够提高其电化学性能。Feng 等[21]利用 GO 上带负电荷的官能团(羧基、羟基等)与带正电的锰离子(Mn^{2+})作用,使其附着在石墨烯上,再加入 $KMnO_4$ 氧化 Mn^{2+} 生成 MnO_2 核,在水热作用下还原 GO 同时形成 MnO_2/rGO 材料。该材料作为电极对 H_2O_2 的 CV 曲线显示出两个氧化峰与两个还原峰,这与 MnO_2 在 H_2O_2 的氧化作用下会转化为 Mn_2O_3 和 $Mn(OH)_2$ 两种形态有关。以 0.75V 为恒电压进行 *I-T* 测试,线性检测范围有两段,分别为 10～90μmol/L 和 0.2～0.9mmol/L,检测限为 2μmol/L(S/N＝3)。

3.2　复合其他非贵金属化合物

钛菁钴(CoPc)分散在石墨烯表面被证明可以增强其电化学性能。Wang 等[22]采用微波辐射法利

用 CoPc 分子间作用堆叠成纳米棒，并利用 CoPc 与石墨烯 π-π 键的作用将 CoPc 纳米棒分散在石墨烯表面。该材料作为电极对 H_2O_2 的 CV 曲线在 −0.12V 处显示出还原峰，在 0.32V 处显示出氧化峰。以 0.32V 作为氧化电压对 H_2O_2 的线性范围为 14～630μmol/L，最低检测限为 10.1μmol/L；以 −0.12V 作为还原电压对 H_2O_2 的最低检测限为 0.33mmol/L。

碳化铁(Fe_3C)是一种多孔金属碳材料，具有丰富的孔道和较大的比表面积，被证明具有良好的电化学性能。Zhang 等[23]利用商业三聚氰胺和 $FeCl_3$ 作为前驱体，与石墨烯复合并在高温下裂解得到 Fe_3C/氮掺杂石墨烯材料。在 −0.6V 下对 H_2O_2 的线性检测范围为 0.05～15mmol/L，最低检测限为 0.035mmol/L(S/N=3)。

多金属氧酸盐(POM)是一类由金属(一般为过渡金属)、氧等组成的化合物，具有丰富的活性位点。Yang 等[24]以聚合物离子液体(PIL)为连接剂，利用 PIL 上的咪唑盐阳离子与 rGO 的 π 键相互作用，及 PIL 上的 Br^- 与 POM 之间的阴离子交换作用，将 POM($H_3[PMo_{12}O_{40}]\cdot xH_2O$)负载在 rGO 上。该电极材料的 CV 曲线有多个氧化还原峰，以 0.02V 作为 *I-T* 测试的恒定电压，该电极对 H_2O_2 的检测范围为 100μmol/L ～ 20mmol/L，检测限为 10.2μmol/L(S/N=3)，灵敏度为 95.5μA/(mmol/L·cm^2)。

金属-有机框架结构(MOF)是一类由金属离子或团簇与有机配体通过配位键自组装形成的有机-无机杂化材料，该类材料通常具有较好的电化学活性。Wang 等[25]用溶剂热合成法将 GO、硝酸钴和 2-甲基咪唑混合，合成具有三明治结构的 MOF 包裹石墨烯复合材料，并通过 CVD 进行硼原子掺杂提高活性。基于该材料的 H_2O_2 传感器在 −0.7V 下的线性检测范围为 0.5μmol/L～60mmol/L，最低检测限为 0.19μmol/L。

4 石墨烯与其他材料的复合

多壁碳纳米管(MWCNTs)具有电催化活性。Cao 等[26]利用电泳沉积法将 MWCNTs 与三维石墨烯复合。该材料对 H_2O_2 的线性检测范围为 20～ 280μmol/L，检测限为 6.54μmol/L。Woo 等[27]进一步在 GO 中加入联氨与 HNO_3-H_2SO_4 预处理后的 MWCNTs。该材料修饰在金电极上作为工作电极，在 −0.4V 下对 H_2O_2 的检测范围为 0.02～2.1mmol/L，检测限为 9.4μmol/L(S/N=3)，灵敏度为 32.91μA/(mmol/L·cm^2)。

壳聚糖(CS)又称脱乙酰甲壳素，是由虾蟹壳中的几丁质经过脱乙酰基得到的高分子材料，含有丰富的氮源。Bai 等[28]利用肼将 GO 还原为 rGO，并将其分散于二氯乙烷/*N*-羟基硫代琥珀酰亚胺溶液中，通过 CS 上的氨基与 rGO 和二茂铁羧酸上的羧基结合。将该材料通过巯基丙酸与金电极的自组装作用负载在金电极上，再将 Pt NPs 通过电化学沉积在电极表面。在 −0.05V 恒电压下对 H_2O_2 的线性检测范围为 0.02 ～ 3.0μmol/L，最低检测限为 0.02μmol/L(S/N=3)。Jia 等[29]则利用电化学沉积法于氯金酸中将 Au NPs 沉积在 CS 复合石墨烯修饰 GCE 上。该电极在 −0.4V 下对 H_2O_2 的线性检测范围为 0.005 ～ 35mmol/L，检测限为 1.6μmol/L(S/N=3)。

5 展望

在过去几年中，基于石墨烯构建的非酶电化学生物传感器作为一种新型检测手段，兼具高效催化性、电子传输性及优良的生物相容性。笔者讨论了石墨烯复合贵金属、非贵金属以及其他材料。这些复合材料扩大了传感器对 H_2O_2 的检测范围，降低了检测限，提高了灵敏度和稳定性，对未来非酶电化学生物传感器的发展具有指导意义。

但是，还有很多问题需要深入研究，如新型的材料合成手段与技术的融入，材料活性位点对 H_2O_2 的作用机制等。相信随着研究的深入和技术的不断成熟，基于石墨烯构建的非酶电化学生物传感器将有更广阔的应用前景。

参考文献

[1] Gligorovski S, Strekowski R, Barbati S, et al. Environmental implications of hydroxyl radicals (·OH) [J]. Chemical Reviews, 2015, 115(24): 13051-13092.

[2] Anglada J M, Martinscosta M, Francisco J S, et al. Interconnection of reactive oxygen species chemistry across the interfaces of atmospheric, environmental, and biological processes [J]. Accounts of Chemical Research, 2015, 48(3): 575-583.

[3] Nogueira R F P, Oliveira M C, Paterlini W C. Simple and fast spectrophotometric determination of H_2O_2 in photo-Fenton reactions using metavanadate[J]. Talanta, 2005, 66(1): 86-91.

[4] Mukhopadhyay R, Meeting news: 51st annual meeting of the biophysical society[J]. Analytical Chemistry, 2007, 79(11): 3958-3958.

[5] Margeson J H, Knoll J E, Midgett M R, et al. A manual method for measurement of reduced sulfur compounds[J]. Journal of the Air Pollution Control Association, 1985, 35(12): 1280-1285.

[6] Sun X, Guo S, Liu Y, et al. Dumbbell-like PtPd-Fe_3O_4 nanoparticles for enhanced electrochemical detection of H_2O_2[J]. Nano Letters, 2012, 12(9): 4859-4863.

[7] Yang J, Pang F, Zhang R, et al. Electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin on 1-pyrenebutanoic acid succinimidyl ester/multiwalled carbon nanotube and Au nanoparticle modified electrode[J]. Electroanalysis, 2008, 20(19): 2134-2140.

[8] Zhang M, Wang Z. Nanostructured silver nanowires-graphene hybrids for enhanced electrochemical detection of hydrogen peroxide[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(21): 1057.

[9] Li J, Yang J, Yang Z J, et al. Electrochemically reduced graphene oxide film modified electrode for detection of hydrogen peroxide[J]. Key Engineering Materials, 2013, 538: 165-168.

[10] Xi F, Zhao D, Wang X, et al. Non-enzymatic detection of hydrogen peroxide using a functionalized three-dimensional graphene electrode[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 26(1): 81-84.

[11] Zhang P, Zhang X, Zhang S, et al. One-pot green synthesis, characterizations, and biosensor application of self-assembled reduced graphene oxide-gold nanoparticle hybrid membranes [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(47): 6525-6531.

[12] Tajabadi M T, BasirunW J, Lorestani F, et al. Nitrogen-doped graphene-silver nanodendrites for the non-enzymatic detection of hydrogen peroxide[J]. Electrochimica Acta, 2015, 151(1): 126-133.

[13] Xu F, Sun Y, Zhang Y, et al. Graphene-Pt nanocomposite for nonenzymatic detection of hydrogen peroxide with enhanced sensitivity[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(10): 1131-1134.

[14] Liu W, Li C, Zhang P, et al. Hierarchical polystyrene@reduced graphene oxide-Pt core-shell microspheres for non-enzymatic detection of hydrogen peroxide[J]. RSC Advances, 2015, 5(90): 73993-74002.

[15] Wang J, Sun H B, Pan H Y, et al. Detection of hydrogen peroxide at a palladium nanoparticle-bilayer graphene hybrid-modified electrode[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2016, 230: 690-696.

[16] Liu M, Ru L, and Wei C. Graphene wrapped Cu_2O nanocubes: non-enzymatic electrochemical sensors for the detection of glucose and hydrogen peroxide with enhanced stability[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2013, 45: 206-212.

[17] Palanisamy S, Chen S M, Sarawathi R. A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on reduced graphene oxide/ZnO composite modified electrode[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2012, 166-167(10): 372-377.

[18] Zhang C, Li L, Ju J, et al. Electrochemical sensor based on graphene-supported tin oxide nanoclusters for nonenzymatic detection of hydrogen peroxide[J]. Electrochimica Acta, 2016, 210: 181-189.

[19] Karuppiah C, Palanisamy S, Chen S M, et al. A novel enzymatic glucose biosensor and sensitive non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on graphene and cobalt oxide nanoparticles composite modified glassy carbon electrode[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 196(2): 450-456.

[20] Zhang X, Li K, Li H, et al. Hydrothermal synthesis of cobalt oxide porous nanoribbons anchored with reduced graphene oxide for hydrogen peroxide detection[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2016, 18(8): 1-12.

[21] Feng X, Zhang Y, Song J, et al. MnO_2/graphene nanocomposites for nonenzymatic electrochemical detection of hydrogen peroxide[J]. Electroanalysis, 2015, 27(2): 353-359.

[22] Wang H, Bu Y, Dai W, et al. Well-dispersed cobalt phthalocyanine nanorods on graphene for the electrochemical detection of hydrogen peroxide and glucose sensing[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2015, 216: 298-306.

[23] Zhang R, Chen W. Fe_3C-functionalized 3D nitrogen-doped carbon structures for electrochemical detection of hydrogen peroxide[J]. Science Bulletin, 2015, 60(5): 522-531.

[24] Yang M, Kim D S, Lee T J, et al. Polyoxometalate-grafted graphene nanohybrid for electrochemical detection of hydrogen peroxide and glucose[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 468(15): 51-56.

[25] Wang Q, Yang Y, Feng G, et al. Graphene oxide directed one-step synthesis of flowerlike graphene@HKUST-1 for enzyme-free detection of hydrogen peroxide in biological samples[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(47): 32477-32487.

[26] Cao X, Zeng Z, Shi W, et al. Three-dimensional graphene network composites for detection of hydrogen peroxide[J]. Small, 2013, 9(9-10): 1703-1707.

[27] Woo S, Kim Y R, Chung T D, et al. Synthesis of a graphene-carbon nanotube composite and its electrochemical sensing of hydrogen peroxide[J]. Electrochimica Acta, 2012, 59(1): 509-514.

[28] Bai Z, Li G, Liang J, et al. Non-enzymatic electrochemical biosensor based on Pt NPs/RGO-CS-Fc nano-hybrids for the detection of hydrogen peroxide in living cells[J]. Biosensors & Bioelectronics, 2016, 82(15): 185-194.

[29] Jia N, Huang B, Chen L, et al. A simple non-enzymatic hydrogen peroxide sensor using gold nanoparticles-graphene-chitosan modified electrode[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2014, 195(5): 165-170.

收稿日期:2017-08-07