

# 石墨烯基/金纳米复合材料制备及应用述评

彭东来<sup>1,2</sup>, 张帅<sup>1</sup>, 张治红<sup>1,2</sup>, 何领好<sup>1,2</sup>

- (1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;  
2. 郑州轻工业学院 河南省表界面科学重点实验室, 河南 郑州 450001)

**摘要:**综观国内外对石墨烯基/金纳米复合材料的研究,其制备方法主要分为液相法和固相法,其中,液相化学还原法以其简单、高效而多为研究者所采用.在生物传感器应用方面,石墨烯基/金纳米复合材料用于检测重金属离子和目标蛋白质等.如何大规模制备结构、厚度和尺寸可控的高质量石墨烯,有效地控制纳米粒子尺寸从而提高纳米粒子在石墨烯片上分散均匀性,以及拓展石墨烯基/金纳米复合材料用于生物传感器的应用领域是亟待解决的问题.

**关键词:**石墨烯;金纳米粒子;电化学生物传感器

**中图分类号:**TB333.2;TB383 **文献标志码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.2095-476X.2014.05.005

## Preparation and applications review of graphene-based/Au nano-composite

PENG Dong-lai<sup>1,2</sup>, ZHANG Shuai<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-hong<sup>1,2</sup>, HE Ling-hao<sup>1,2</sup>

- (1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;  
2. He'nan Province Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Throughout research on graphene base/Au nano-composites at home and abroad, the main preparation methods were divided into liquid phase method and solid phase method. Among them, the liquid chemical reduction method wherewith simpleness and efficiency were adopted by the researchers. In biosensor application aspect, graphene base/Au nanoparticle composites were used for detection of heavy metal ions and the target protein, etc. How to prepare in large scale high quality graphene with controllable structure, thickness and size, effectively control the size of nanoparticles thereby so as to enhance the dispersion uniformity of nanoparticles on graphene sheets, and expand the application area of the graphene/Au nano-composites in biosensor are the urgent issues.

**Key words:** graphene; Au nanoparticle; electrochemical biosensor

## 0 引言

石墨烯是一种有优异结晶性的新型纳米材料,具有良好的电学、热力学及力学性质,近几年,其

理论研究、制备方法及功能化应用等都已成为国内外学者研究的热点<sup>[1-3]</sup>.石墨烯用于传感器,不但拥有碳纳米管绝大部分的优点,还避免了碳纳米管残留金属杂质的缺点.石墨烯表面带有一定的含氧

收稿日期:2014-07-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51173172);河南省教育厅科学技术研究重点项目(14A150003);郑州轻工业学院博士基金项目(2012BSJJ006);郑州轻工业学院青年骨干教师资助项目(2014XGGJS005)

作者简介:彭东来(1981—),男,山西省怀仁县人,郑州轻工业学院讲师,硕士,主要研究方向为生物质材料.

通信作者:何领好(1979—),女,河南省焦作市人,郑州轻工业学院副教授,博士,主要研究方向为功能高分子材料.

基团,有助于吸附和解离小分子,且能与小分子之间通过范德华力结合,可用于生物传感器基体材料,实现对生物小分子的固定吸附及检测<sup>[4-6]</sup>。现研究较热的石墨烯基生物传感器有DNA生物传感器、核酸适体生物传感器等。

金纳米粒子的粒径尺寸约几nm到几十nm,稳定性好,具有良好的生物相容性和独特的光电性质,在生物传感器、生物标记和生物芯片等研究领域得到广泛应用<sup>[7-10]</sup>。以金纳米粒子为探针,发展了多种重金属离子的分析检测方法。这些方法通常是把具有选择性识别的待测金属离子的分子(配体)修饰到金纳米粒子上,获得功能化金纳米粒子,当被测金属离子与金纳米粒子表面的配体发生作用时,金纳米粒子聚集状态发生改变,导致其光学性质发生改变,从而实现对金属离子的测定。

以金属、金属氧化物和绝缘的聚合物等附着的石墨烯代替无附着的石墨烯,可防止薄片在还原过程中重新堆叠,并形成一种新的以石墨烯为基础的纳米复合材料。由于金纳米粒子具有良好的导电性和生物相容性,因此石墨烯基/金纳米粒子复合材料广泛应用于传感器等领域。本文拟对石墨烯基/金纳米复合材料制备以及采用此材料作为敏感膜的生物传感器在生物检测方面的应用进行评述。

## 1 石墨烯和石墨烯基/金纳米复合材料的制备

### 1.1 石墨烯的制备

石墨烯是由 $sp^2$ 杂化碳原子堆积而成的蜂窝状的二维平面结构<sup>[11]</sup>,单层石墨烯的厚度仅为0.35nm,是世界上最薄的二维材料。石墨烯的结构非常稳定,其边缘碳键不同,导电性能不同,据此可将其分为金属型和半导体型。

石墨烯的制备方法很多,常见的有机械剥离法、外延生长法、化学沉积法、氧化还原法<sup>[12]</sup>。机械剥离法是利用机械力将石墨片从石墨晶体中一层一层地剥离下来从而得到石墨烯,K. S. Novoselov等<sup>[1]</sup>就是以石墨为原料,用透明胶带剥离得到二维原子晶体材料石墨烯的,但这种方法可控性低,难以实现大规模生产;外延生长法是利用生长基质的原子结构长出石墨烯,这种方法成本比较高,且石墨烯薄片厚度不均;化学沉积法是在高温条件下使反应物裂解,裂解后的C在固态物质表层沉积并重新组合形成石墨烯片,这种方法可能是一种规模化

生产高质量、大尺寸石墨烯的有效方法。氧化还原法是通过氧化石墨烯进行还原从而得到石墨烯,是目前普遍采用的一种方法。根据改进Hummer法<sup>[13]</sup>来制备氧化石墨烯,其基本原理是采用化学剥离的方法,使石墨在氧化的同时剥离成氧化石墨烯,而后使用水合肼、硼氢化钠等还原剂将氧化石墨烯还原成石墨烯。与前几种方法相比,该方法有望实现低成本、大批量制备石墨烯。然而,由于氧化石墨烯表面存在羟基、羧基等官能团,导致还原石墨烯结构存在缺陷,从而降低了石墨烯的导电性及电子传输的能力。因此,如何大规模制备结构、厚度和尺寸可控的高质量石墨烯仍是一个亟待解决的问题。

### 1.2 石墨烯基/金纳米复合材料的制备

金纳米粒子是一种球形粒子,在520nm处有1个特征的紫外吸收峰。目前,其主要制备方法有物理法、化学法,其中物理法主要有真空蒸镀法、软着陆法、电分散法、激光消融法等,化学法主要有氧化还原法、电化学法、晶种法、微乳液法、相转移法、模板法和光化学法。制备石墨烯基/金纳米的方法大体分为液相法和固相法,研究者多采用液相化学还原法制备,也有用自组装法将金纳米与石墨烯复合的。W. J. Hong等<sup>[14]</sup>先将制备好的石墨烯用1-吡啶酸功能化,接着用0.2 $\mu\text{m}$ 的滤膜将过量的水合肼和1-吡啶酸除去,之后将粒径分布为2~6nm的金纳米(1mg/mL)与功能化的石墨烯(0.1mg/mL)共混,通过自组装的方式形成石墨烯基/金纳米复合材料,该复合材料可用于修饰电极,亦可作为生物传感器对尿酸等进行检测。该法在制备过程中使用了有毒的水合肼还原石墨烯,对于环境和人体健康带来危害,而且不利于体现石墨烯的生物相容性。R. Muszynski等<sup>[15]</sup>通过化学还原法来制备石墨烯基/金纳米复合材料,先将石墨烯用十八硫醇功能化,将功能化的石墨烯分散在四氢呋喃溶液中并加入硼氢化钠,之后滴入0.05mL的氯金酸溶液搅拌15min,即得到金纳米修饰的石墨烯。通过扫描电镜可清晰观察到金纳米分散在石墨烯表面。该方法简单、快捷,利用金硫键之间的作用力将金纳米与石墨烯复合,能够提高石墨烯本身的导电性能,增加其生物相容性,有利于构建生物传感器。B. S. Kong等<sup>[16]</sup>采用层层自组装的方式将金纳米与石墨烯复合。该法分2步,制备的氧化石墨烯通过真空过滤还原成石墨烯,而金纳米通过在石墨烯表面被还原成金离子,从而形成石墨烯基/金纳米复合材料。

这种制备方法简单,可以在石墨烯表面形成一层金纳米粒子层,如此反复可形成 LbL 膜,表征显示为立体多层夹心结构.这种石墨烯基/金纳米复合材料在生物传感器方面具有很大的应用潜力,可以用来检测探针 DNA 及重金属离子. X. Yang 等<sup>[17]</sup>通过原位合成法,将石墨烯修饰上金纳米点,其基本原理与 R. Muszynski 的方法类似,也是通过金硫键的作用来修饰石墨烯.金纳米本身具有较好的生物相容性,可将有巯基的 DNA 接枝到金纳米上,同时利用石墨烯的大比表面积使其生物相容性能增强,因此提高了石墨烯基/金纳米复合材料在生物传感器领域的应用价值.与以上方法不同,李显昱等<sup>[18]</sup>采用固相合成的方法,通过加热氯金酸和氧化石墨烯到 170 °C,得到石墨烯基/金纳米复合材料,该法制备的复合材料三维结构较好,比表面积大,在气相催化应用方面很有前景.

## 2 石墨烯基/金纳米复合材料在生物传感器方面的应用

与其他纳米材料相比,石墨烯具有良好的导电性、热稳定性、化学稳定性及大比表面积,已经作为一种良好的电化学传感材料用于传感器的构建,如用石墨烯基复合材料检测葡萄糖<sup>[19]</sup>、多巴胺<sup>[20]</sup>、细胞色素 C<sup>[21]</sup>等.而金属纳米颗粒尤其是金纳米颗粒的尺寸、形状和结构控制以及相应的物理性质一直是材料科学以及相关领域的前沿热点.许多科研小组在金纳米颗粒应用方面已取得了重大成果,并且成功将其应用到生物、医学、信息存储等领域.因此,采用石墨烯与金纳米制备复合材料,在生物传感器方面的应用具有很好的前景.

### 2.1 用石墨烯基/金纳米复合材料作为生物传感器敏感膜检测重金属离子

由于工业技术的发展及城市人口的迅速增长,环境污染逐渐演化成为一个重大的社会问题,特别是重金属污染,对人类健康构成了很大的威胁.重金属离子毒性大、分布广、含量低、不易降解,长期在环境中分散存在,最终通过生物富集作用被动植物吸收,通过食物链进入人体,在人体内累积,导致各种疾病和机能紊乱,对人类的生存和健康产生严重的影响<sup>[22-25]</sup>.因此,建立一种能快速准确测定痕量重金属的方法具有重要的意义.

N. Zhou 等<sup>[26]</sup>将离子液体功能化的石墨烯与金纳米粒子复合,采用阳极溶出法和示差脉冲伏安法

对  $Hg^{2+}$  电化学信号的变化进行检测,得到检测限为 0.03 nM 的电化学传感器. J. M. Gong 等<sup>[27]</sup>研究发现,单分散的金纳米粒子与石墨烯复合可以提高溶出伏安法的检测灵敏度,对  $Hg^{2+}$  的检测限可达到  $6 \times 10^{-12}$ ,通过选择性实验发现,该种传感器可以直接用来检测水样,且具有高选择性. L. Zhu 等<sup>[28]</sup>制备出一种可以同时检测  $Cd^{2+}$  和  $Pd^{2+}$  的石墨烯基/金纳米半胱氨酸电化学生物传感器,他们将石墨烯/金纳米/半胱氨酸复合材料涂敷在铂膜修饰的玻碳电极表面,使用方波阳极溶出伏安法对含有  $Cd^{2+}$  和  $Pd^{2+}$  的水溶液进行分析,得到  $Cd^{2+}$  检测限为 0.10  $\mu g/L$ ,  $Pd^{2+}$  检测限为 0.05  $\mu g/L$ ,且具有良好的重复性.关于石墨烯基/金纳米复合材料用作传感器敏感膜来检测重金属的报道有很多,为石墨烯基/金纳米生物传感器的市场化提供了可靠的理论支持,也为环境中重金属离子的治理与监测提供了技术支持.

### 2.2 用石墨烯基/金纳米复合材料作为生物传感器敏感膜检测蛋白质

特殊序列 DNA 的检测是一个亟待解决的难题,人体基因的突变会带来极大的危害,通过探针 DNA 对错配碱基对序列的检测是目前电化学检测最有效的手段<sup>[29]</sup>.另外,应用核酸适体传感器可以对多种有害物质进行检测,例如多巴胺、抗坏血酸、尿酸、凝血酶等<sup>[30-32]</sup>.于是,快速、灵敏、价格低廉的检测手段应运而生.

金纳米具有较好的生物相容性,且它的存在可以使电信号增强,李蜀萍等<sup>[33]</sup>通过金纳米粒子与石墨烯复合来修饰玻碳电极,得到一种采用电化学手段检测的 DNA 生物传感器.他们首先在玻碳电极表面修饰一层石墨烯,然后通过电化学方法在石墨烯表面沉积一层金纳米粒子,探针 DNA(含巯基)通过金硫键连接在金纳米粒子表面,以此来检测特殊序列的 DNA.该传感器的检测能够达到  $3.5 \times 10^{-13}$  M ( $S/N=3$ ),且具有良好的选择性,能识别单碱基错配序列的靶 DNA.刘新等<sup>[34]</sup>以柠檬酸钠为还原剂和稳定剂制备石墨烯基/金纳米粒子复合材料,该复合材料被柠檬酸钠羧基化后与末端氨基修饰的 DNA 发生键合,制备 DNA 探针,并以葱醌-2-磺酸钠(AQMS)为杂交指示剂,检测 DNA 序列的特异性.不同的是,文献[34]采用示差脉冲伏安法检测 DNA 链段之间的结合,实验结果表明 DNA 传感器具有较高的选择性.冯晓苗等<sup>[35]</sup>采用水热合成法制

备石墨烯基/金纳米复合材料,并通过固定肌红蛋白检测过氧化氢的含量,其检测限可达  $0.05 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,且有很好的重复性、选择性和稳定性.由此可知,将金纳米与石墨烯复合不仅能够用于生物传感器还可以提高其灵敏度,是一种具有很好发展前景的复合材料.石墨烯基/金纳米复合材料被核酸适体修饰以后,不仅可以特异性吸附目标蛋白,也可以利用 DNA 碱基对与重金属离子之间的相互作用来对重金属离子进行特异性识别.如最近的研究发现,  $\text{Hg}^{2+}$  可以与胸腺嘧啶 T 形成特定的 T— $\text{Hg}^{2+}$ —T 碱基对错配结合,  $\text{Ag}^{+}$  可以与胞嘧啶 C 形成特定的 C— $\text{Ag}^{+}$ —C 键,从而使错配的 2 条 DNA 链形成双链结构,引起电化学的变化.戈芳等<sup>[36]</sup>通过自组装法将修饰有二茂铁基团的富 T 序列有巯基标记的 DNA 核酸适体固定在金电极表面,得到一种检测  $\text{Hg}^{2+}$  的电化学生物传感器.当溶液中含有  $\text{Hg}^{2+}$  时, DNA 序列上的 T 会与  $\text{Hg}^{2+}$  特异性结合形成发卡结构,引起电极表面结构变化,导致具有电化学活性的二茂铁远离电极表面,进而引起电化学信号变化,采用示差脉冲伏安法来检测电化学信号,其检测限可达  $0.1 \text{ nM}$ .与电化学生物传感器相比, ICP-MS 对重金属的检测方便、灵敏、快捷、价格低,检测限更低,可以对多种重金属离子进行高分辨检测.

基底材料的选择,不仅影响目标分子的固定量,而且影响其检测灵敏性.石墨烯因具有良好的导电性、热稳定性、化学稳定性及高比表面,已经成为一种良好的用于传感器构建的电化学传感材料.以石墨烯作为基体材料与金纳米复合,能够充分利用石墨烯和金纳米的优点,两者的有效结合证明在生物传感器的构建和杂交检测中纳米粒子可以明显增强复合材料的灵敏度,提高其选择性.因此,对石墨烯基/金纳米复合材料的制备和性能研究引起了人们的广泛的关注,尤其是复合材料在生物传感器方面的应用具有长远的意义和广阔的发展前景.

### 3 结语

石墨烯可以与多种无机或有机组分复合制备功能性复合材料,这些复合材料不仅可以保持石墨烯独特的性能,还可能会基于协同效应诱导出新的性能.石墨烯基/金纳米生物传感器兼容了石墨烯和金纳米的优点,既具有良好的导电性能和生物相容性,而且检测灵敏度高,作为一种优异的电化学

敏感材料,被广泛应用于检测重金属和目标蛋白质等多种领域.然而,在石墨烯基/金纳米生物传感器的进一步发展过程中仍存在一些亟待解决的问题:1)作为复合材料的主要成分,石墨烯的需求量很大,如何大规模制备结构、厚度和尺寸可控的高质量石墨烯仍是首先要解决的问题;2)复合材料的性能很大程度上取决于其微观结构,控制形成单分散的金纳米粒子条件苛刻,因此,如何更好更有效地控制金纳米粒子尺寸,提高金纳米粒子在石墨烯片上的分散均匀性是构建高性能石墨烯基/金纳米生物传感器的关键之一;3)进一步拓展该类传感器的应用领域,探索其在实际样品中实时监测的可能性.总之,石墨烯基/金纳米复合材料用于生物传感器的相关研究是一项具有挑战性的课题,也具有更高的实际应用价值和更广阔的应用前景.

### 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 Magazine*, 2004, 306(5696): 666.
- [2] 邹辉,倪祥,彭盛霖,等.石墨烯基生物分子传感器件的第一性原理研究[J]. *物理化学学报*, 2013, 29(2): 250.
- [3] Bo Y, Yang H Y, Hu Y, et al. A novel electrochemical DNA biosensor based on graphene and polyaniline nanowires [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(6): 2676.
- [4] Feng L Y, Chen Y, Ren J S, et al. A graphene functionalized electrochemical aptasensor for selective label-free detection of cancer cells [J]. *Biomaterials*, 2011, 32(11): 2930.
- [5] Bo Y, Wang W Q, Qi J F, et al. A DNA biosensor based on graphene paste electrode modified with Prussian blue and chitosan [J]. *Analyst*, 2011, 136: 1946.
- [6] Lv W, Guo M, Liang M H, et al. Graphene-DNA hybrids: Self-assembly and electrochemical detection performance [J]. *Journal of Material Chemistry*, 2010, 20(32): 6668.
- [7] Sonnichsen C, Reinhard B M, Liphardt J, et al. A molecular ruler based on plasmon coupling of single gold and silver nanoparticles [J]. *Nature Biotechnol*, 2005, 23(6): 741.
- [8] Paciotti G F, Myer L, Weinreich D, et al. Colloidal gold: a novel nanoparticle vector for tumor directed drug delivery [J]. *Drug Delivery*, 2004, 11(3): 169.
- [9] El-Sayed I H, Huang X H, El-Sayed M A. Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: Applications in oral cancer [J]. *Nano Letters*, 2005, 5

- (5):829.
- [10] Huang X, El-Sayed I H, Qian W, et al. Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(6):2115.
- [11] 张治红, 时宇, 刘顺利, 等. 氧化亚铜/石墨烯纳米复合材料的制备及性能研究[J]. *郑州轻工业学院学报:自然科学版*, 2013, 28(2):44.
- [12] 张力, 吴俊涛, 江雷. 石墨烯及其聚合物纳米复合材料[J]. *化学进展*, 2014, 26(4):560.
- [13] Hummers W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6):1339.
- [14] Hong W J, Bai H, Xu Y X, 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.
- [15] Muszynski R, Seger B, Kamat P V. Decorating graphene sheets with gold nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry (C)*, 2008, 112(14):5263.
- [16] Kong B S, Geng J X, Jung H T. Layer-by-layer assembly of graphene and gold nanoparticles by vacuum filtration and spontaneous reduction of gold ions [J]. *Chemical Communications*, 2009, (16):2174.
- [17] Yang X, Xu M S, Qiu W M, et al. Graphene uniformly decorated with gold nanodots; in situ synthesis, enhanced dispersibility and applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(22):8096.
- [18] 李显昱. 石墨烯-金纳米颗粒复合材料的制备与表征[D]. 天津:天津大学, 2009:25-44.
- [19] Shan C S, Yang H F, Song J F, et al. Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(6):2378.
- [20] Kima Y R, Bonga S, Kang Y J, et al. Electrochemical detection of dopamine in the presence of ascorbic acid using graphene modified electrodes[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25(9):2366.
- [21] Wu J F, Xu M Q, Zhao G C, et al. Graphene-based modified electrode for the direct electron transfer of cytochrome c and biosensing [J]. *Electrochem Commun*, 2010, 12(1):175.
- [22] Vuković J, Avidad M A, Capitán-Vallvey L F. Characterization of disposable optical sensors for heavy metal determination [J]. *Talanta*, 2012, 94:123.
- [23] Kazi T G, Jamali M K, Arain M B, et al. Evaluation of an ultrasonic acid digestion procedure for total heavy metals determination in environmental and biological samples [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161(2-3):1391.
- [24] Fan J, Wu C L, Xu H Z, et al. Chemically functionalized silica gel with alizarin violet and its application for selective solid-phase extraction of lead from environmental samples [J]. *Talanta*, 2008, 74(4):1020.
- [25] 吴春来, 樊静. 石墨烯材料在重金属废水吸附净化中的应用 [J]. *化工进展*, 2013, 32(11):2668.
- [26] Zhou N, Li J H, Chen H, et al. A functional graphene oxide-ionic liquid composites-gold nanoparticle sensing platform for ultrasensitive electrochemical detection of  $Hg^{2+}$  [J]. *Analyst*, 2013, 138:1091.
- [27] Gong J M, Zhou T, Song D D, et al. Monodispersed Au nanoparticles decorated graphene as an enhanced sensing platform for ultrasensitive stripping voltammetric detection of mercury(II) [J]. *Sensors and Actuators (B)*, 2010, 150(2):491.
- [28] Zhu L, Xu L L, Jia N M, et al. Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 115:471.
- [29] Drummond T G, Hill M G, Barton J K. Electrochemical DNA sensors [J]. *Nature Biotechnology*, 2003, 21(10):1192.
- [30] Li H X, Wang Y, Ye D X, et al. An electrochemical sensor for simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and tryptophan based on MWNTs bridged mesocellular graphene foam nanocomposite [J]. *Talanta*, 2014, 127:255.
- [31] 张治红, 刘顺利, 康萌萌, 等. 核酸适配体在自组装法制备石墨烯/金纳米复合薄膜上的固定及凝血酶的检测 [J]. *功能材料*, 2014, 45(9):09070.
- [32] Willemsse C M, Tlhomelang K, Jahed N, et al. Metallo-graphene nanocomposite electrocatalytic platform for the determination of toxic metal ions [J]. *Sensors*, 2011, 11(4):3970.
- [33] 李蜀萍, 黄蕾, 张玉忠. 基于金纳米粒子/石墨烯修饰电极的电化学DNA阻抗传感器的制备 [J]. *安徽师范大学学报:自然科学版*, 2013, 36(4):347.
- [34] 刘新, 张纪梅, 代昭. 基于石墨烯-金纳米粒子复合材料的DNA生物传感器 [J]. *吉林大学学报:理学版*, 2013, 51(6):1164.
- [35] 冯晓苗, 闫真真. 石墨烯-金纳米复合材料:水热合成及在生物传感器中的应用 [J]. *无机化学学报*, 2013, 29(5):1051.
- [36] 戈芳, 曹瑞国, 朱斌, 等. 检测痕量  $Hg^{2+}$  的DNA电化学生物传感器 [J]. *物理化学学报*, 2010, 26(7):1779.