

文章编号: 1000-5013(2012)04-0401-07

# 石墨烯掺杂对分子印迹电化学传感器的增敏作用

孙兆辉, 连惠婷, 孙向英, 刘斌

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

**摘要:** 分别以掺杂氧化石墨烯和石墨烯的壳聚糖为功能基体, 尿酸为模板分子, 采用恒电位技术于玻碳电极表面制备氧化石墨烯-壳聚糖和石墨烯-壳聚糖的分子印迹电化学传感器. 同时, 利用电化学与波谱技术研究了不同石墨烯掺杂对制备出的传感器灵敏度的影响. 表征结果表明: 石墨烯的  $sp^2$  共轭结构的完整性及其在界面的存在形态是导致不同电化学增敏效果的原因.

**关键词:** 石墨烯; 分子印迹; 电化学传感器; 尿酸; 增敏

**中图分类号:** O 631; TP 212.2

**文献标志码:** A

长期以来, 基于印迹膜的电化学传感器存在着选择性和灵敏度不能同时得到改善的弊端. 石墨烯纳米材料因其 2D 结构, 以及独特的光学性质、优异的电学性质和良好的生物相容性等特性<sup>[1-3]</sup>, 已经应用到修饰电极、电极材料、太阳能电池和药物载体等领域<sup>[4-7]</sup>. 石墨烯具有  $sp^2$  杂化的离域  $\pi$  键结构使其产生高导电性<sup>[8]</sup>, 所具有的片层结构比表面积大, 可作为良好的载体, 有效增加传感器的富集能力, 在电化学传感器领域深受关注<sup>[9]</sup>. 然而, 基于印迹膜的电化学传感器的应用则较为少见. 壳聚糖可作为石墨烯的分散剂<sup>[10-11]</sup>, 在适宜的 pH 条件下, 石墨烯纳米片层可稳定存在于壳聚糖溶液中, 因此, 以适当的方法将石墨烯应用于电化学传感器, 可以显著提高其灵敏度和响应速率. 本文将两种类型的石墨烯掺杂到印迹材料壳聚糖中, 制备了对尿酸检测具有增敏作用的电化学传感界面, 探讨了电化学增敏的原因.

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

1) 主要仪器. CHI 660D 型电化学工作站(上海辰华仪器公司); S-4800 型场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司); Multimode III 型 SPM 原子力显微镜(德国 Bruker 公司); X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo scientific 公司); UV-2800H 型紫外分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司); 电极采用三电极系统(玻碳电极, 直径为 3 mm, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为对电极).

2) 试剂与材料. 氧化石墨烯(GO); 石墨烯(GR, 江苏南京先丰纳米材料有限公司); 壳聚糖(CS, 美国 Sigma-Aldrich 公司); 尿酸(UA, 分析纯, 广东广州沃凯化学试剂有限公司); 咖啡因(CF), 黄嘌呤(XN), 抗坏血酸(AA), 铁氰化钾和亚铁氰化钾(均为分析纯, 上海国药集团化学试剂有限公司); 尿素(Urea, 分析纯, 浙江宁波市化学试剂厂); 多巴胺(DA, 分析纯, 比利时 Acros Organics 公司).

3) 壳聚糖储备液. 准确称取一定量的壳聚糖, 用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶解, 然后用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液调至 pH 值为 5.0, 配制成  $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的壳聚糖储备液.

4) 沉积液. 分别取 0.006 0 g 氧化石墨烯和石墨烯置于 10 mL 壳聚糖储备液, 超声分散约 1 h 后, 加入 0.2 mL,  $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的尿酸储备液, 继续搅拌均匀. 实验中所用水均为 Milli-Q 系统型(美国 Millipore 公司)提供的超纯水.

收稿日期: 2012-04-09

通信作者: 刘斌(1963-), 男, 教授, 主要从事电化学传感器的研究. E-mail: bliu@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20955001, 21175049); 福建省自然科学基金计划资助项目(2011J01049, D0810016); 中央高校基本科研业务费专项资金资助, 华侨大学“侨办”科研基金项目(10QZR13)

## 1.2 石墨烯-壳聚糖分子印迹电化学传感器的制备

将玻碳电极分别在 5# 和 6# 金相砂纸上抛光成镜面,用水冲洗干净,然后依次在体积比为 1:1 的  $\text{HNO}_3$  和水中各超声清洗 5 min. 将处理好的电极作为工作电极,置于分散有  $0.6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的氧化石墨烯与石墨烯的沉积液中,在  $-1.1 \text{ V}$ (vs. SCE, 下同)下恒电位沉积 3 min;取出后,用水淋洗、晾干,可制得氧化石墨烯-壳聚糖-尿酸和石墨烯-壳聚糖-尿酸复合膜电极.

将该膜电极在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 PBS 溶液中,以  $0.5 \text{ V}$  恒电位处理 30 min,洗脱复合膜中的模板分子尿酸,最后用水淋洗,晾干后制成掺杂氧化石墨烯的印迹膜传感器(GO-CS/MIP)和掺杂石墨烯的印迹膜传感器(GR-CS/MIP). 壳聚糖/印迹膜传感器(CS/MIP)的制备,除沉积液中不含有氧化石墨烯与石墨烯外,其他条件与掺杂石墨烯的印迹传感器制备过程相同.

## 1.3 扫描电镜表征

将制备的 GO-CS/MIP 和 GR-CS/MIP 传感膜覆着于金片基底后,转入真空干燥箱中干燥 48 h 后取出,设置加速电压  $5.0 \text{ kV}$ ,通过 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察各样品的表面形态.

## 1.4 原子力显微镜表征

将制备的 GO-CS/MIP 和 GR-CS/MIP 传感膜覆着于 ITO(氧化铟锡)玻璃基体上(沉积 10 s),晾干后,通过 Multimode III 型 SPM 原子力显微镜(AFM)测试.

## 1.5 电化学实验

借助循环伏安法(CV)和差示脉冲伏安法(DPV)考察印迹膜传感器的性能. 其中:CV 的扫描范围为  $-0.2 \sim 0.8 \text{ V}$ ,扫描速率为  $0.1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ;DPV 的扫描范围为  $0 \sim 0.7 \text{ V}$ ,脉冲幅度为  $0.05 \text{ V}$ ,脉冲周期为  $0.02 \text{ s}$ ,脉冲宽度为  $0.05 \text{ s}$ . 以  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 PBS 缓冲溶液为底液检测尿酸.

电化学交流阻抗(EIS)实验在含有  $1.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  电化学探针的电解质溶液( $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ )中,采集  $0.1 \sim 1.0 \times 10^5 \text{ Hz}$  的数据,使用 Zsimpwin 软件拟合所得的数据,并模拟出本实验所制备的传感器的等效电路图.

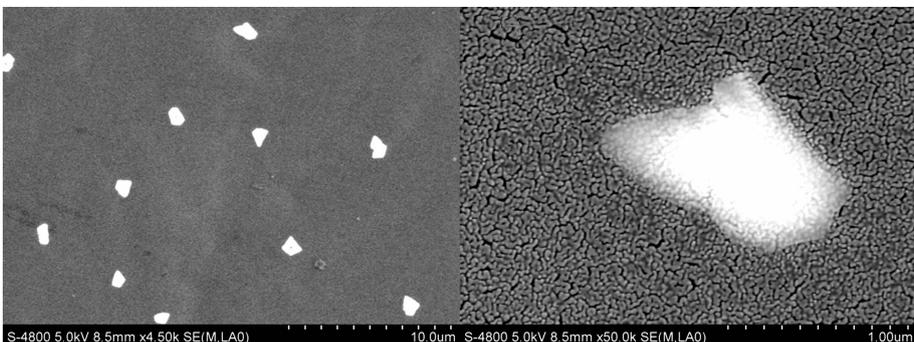
## 1.6 紫外可见(UV-VIS)光谱

分别将过量的氧化石墨烯和石墨烯置于水中,超声分散 30 min,离心后取上清液在  $800 \sim 190 \text{ nm}$  波长范围,采用 UV-2800H 型紫外分光光度计进行测试.

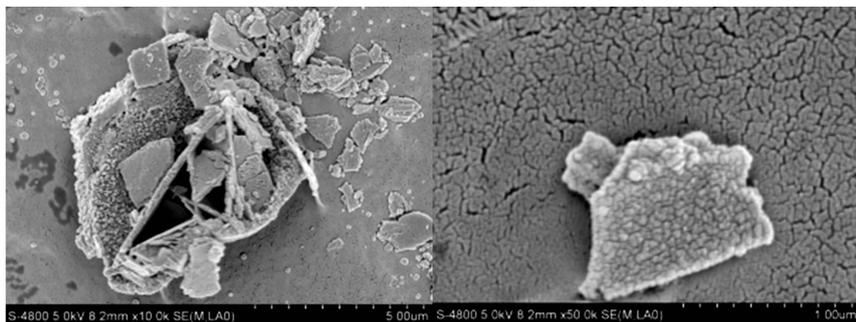
# 2 结果与讨论

## 2.1 印迹膜的 SEM 形貌表征

所制备的 GO-CS/MIP 和 GR-CS/MIP 传感膜的 SEM 表面形貌,如图 1 所示. 从图 1(a)可观察到大量氧化石墨烯颗粒均匀分散于传感器表面,其平均粒径在  $1.0 \mu\text{m}$  左右. 这是因为氧化石墨烯表面富含 OH, COOH 等活性基团,可与壳聚糖产生多种相互作用,故分散均匀. 从图 1(b)可观察到制备的 GR-CS/MIP 印迹传感器上有聚集态层状石墨烯的存在. 这是由于石墨烯片层之间存在较强的范德华力,因此石墨烯容易聚集在一起. 但同时从图 1(b)也可观察到独立存在的层状石墨烯,说明石墨烯是以聚集态和片层结构两种形态存在于传感器中.



(a) GO-CS/MIP 传感膜



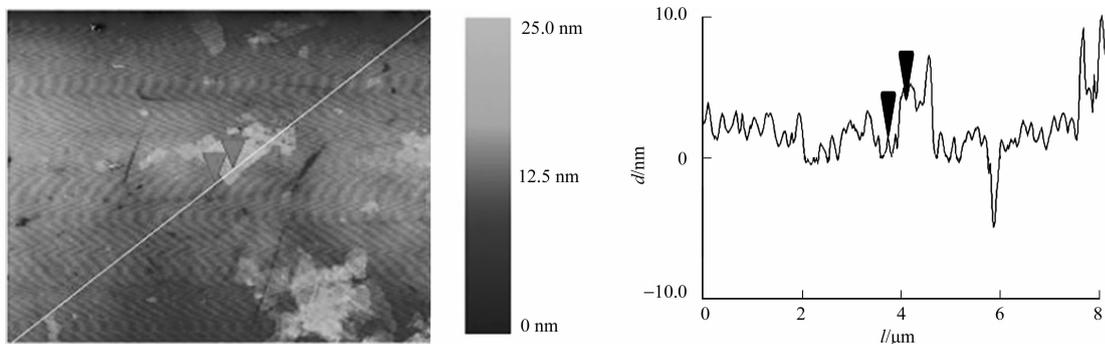
(b) GR-CS/MIP 传感膜

图 1 印迹膜的扫描电镜图

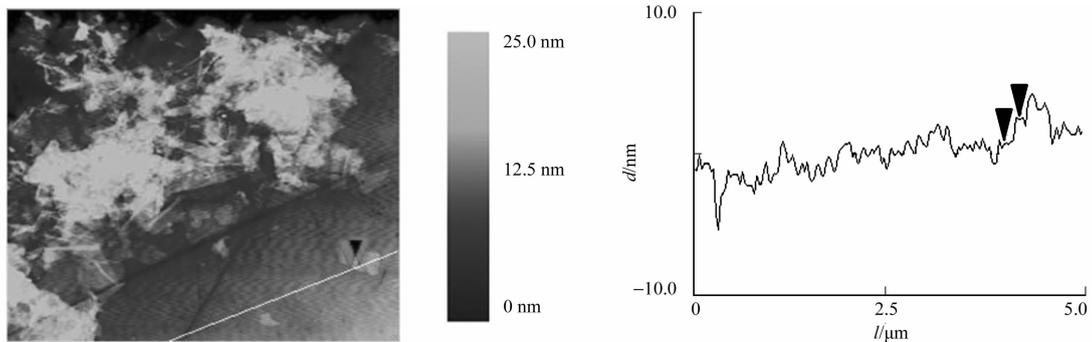
Fig. 1 SEM images of imprinted films

## 2.2 印迹膜的 AFM 形貌表征

掺杂氧化石墨烯和石墨烯的印迹膜的 AFM 图, 如图 2 所示. 图 2 中: 明暗度代表了传感膜表面高度, 较为明亮的区域为膜表面突出的部分, 深色区域为凹陷的部分, 其间分布的有明显边缘轮廓的浅色亮斑为暴露在传感器表面的石墨烯片层; 选取的氧化石墨烯和石墨烯片层厚度分别为 2.905 和 1.831 nm. 由图 2 可见: 氧化石墨烯和石墨烯均以较少层数的纳米颗粒分散于传感器膜表面.



(a) GO-CS/MIP 传感膜



(b) GR-CS/MIP 传感膜

图 2 印迹膜的原子力显微镜图

Fig. 2 AFM images of imprinted films

## 2.3 印迹膜传感器对尿酸的电化学响应特性

为了考察石墨烯掺杂对传感器响应的影响, 以 UA 为检测对象, 分别采用循环伏安法和差示脉冲伏安法测试 3 种不同掺杂的传感器对 UA 的电化学响应特性, 结果如图 3, 4 所示. 图 3 的循环伏安曲线是在含有  $10.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  尿酸的 PBS (pH 值为 5.5) 中测得的; 图 3 的差示脉冲曲线是在吸附  $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  尿酸后测得的.

由图 3 可见: 尿酸在 CS/MIP, GO-CS/MIP 和 GR-CS/MIP 膜传感器上均出现了一对半可逆的氧化还原峰, 氧化还原峰峰电位差  $\Delta E_p$  分别为 65, 69 和 45 mV, UA 在 GO-CS/MIP 膜传感器上的氧化峰电位正移约 4 mV, 这可能是氧化石墨烯较差的导电能力引起的<sup>[12]</sup>. UA 在 GR-CS/MIP 膜传感器上的

氧化还原可逆性变好,且氧化峰电流增加 1.2 倍,说明掺杂了石墨烯的印迹传感器对尿酸有良好的电催化作用。

由图 4 可见:CS/MIP,GO-CS/MIP 和 GR-CS/MIP 等 3 种传感器在含  $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 UA 溶液中吸附 30 min 后,其在 PBS 溶液中的 DPV 氧化峰峰电流比为 1.0 : 1.6 : 5.0. 表明掺杂氧化石墨烯或石墨烯后的传感器均可以增大对 UA 的富集能力和电化学反应。

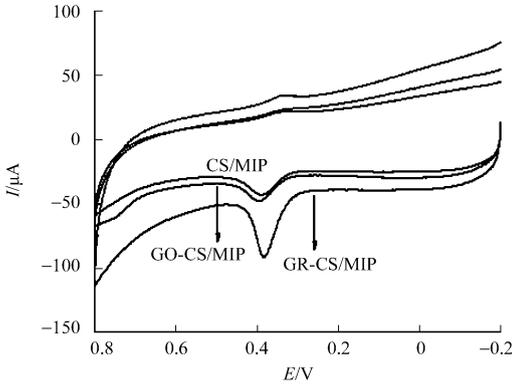


图 3 印迹膜传感器在含尿酸的 PBS 中的循环伏安图

Fig. 3 CVs of MIP-based sensor in PBS containing UA

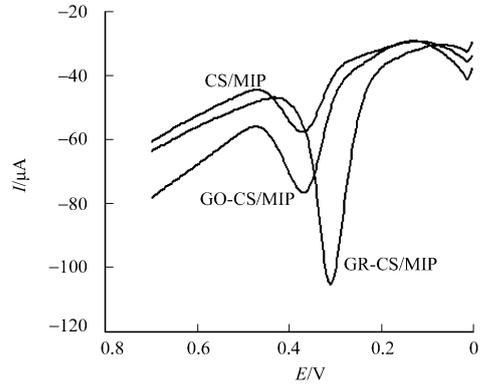


图 4 印迹膜传感器在含尿酸的 PBS 中的差示脉冲曲线

Fig. 4 DPVs of MIP-based sensor in PBS containing UA

## 2.4 传感器的选择性与重现性实验

固定吸附液 UA 浓度为  $1.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 分别加入不同浓度的共存物质和结构相似物进行 DPV 测试(吸附时间为 30 min). 结果表明:与未加入干扰的传感器相比,DA,Urea 和 AA 等 3 种共存物质浓度分别为  $1.0, 100.0$  和  $100.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,UA 在 GO-CS/MIP 和 GR-CS/MIP 膜传感器上峰电流信号分别降低了 3.16%,3.89%,8.42% 和 2.43%,0.57%,9.46%. 结构相似物黄嘌呤和咖啡因浓度分别为  $10.0$  和  $100.0 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,对于 GO-CS/MIP 传感器,UA 氧化峰电流分别降低了 6.4% 和 9.39%,而对于 GR-CS/MIP 传感器则分别降低了 7.52% 和 12.26%. 与未掺杂石墨烯的壳聚糖传感器的选择性<sup>[13]</sup>相比,掺杂两种石墨烯的印迹膜传感器对 UA 仍然保持良好的选择性。

将制备的 GO-CS/MIP 和 GR-CS/MIP 膜传感器分别吸附  $1.0, 0.5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  UA 30 min 后在 PBS 中多次扫描,所得的 DPV 氧化信号( $I_{pa}$ )相对标准偏差分别为 2.55% 和 3.78% ( $n=8$ ),表明该传感器的重现性较好。

## 2.5 石墨烯对传感器的增敏作用

2.5.1 传感器的电化学交流阻抗 电化学交流阻抗(EIS)可提供传感器界面状态和动力学过程信息. CS/MIP,GO-CS/MIP 和 GR-CS/MIP 膜传感器的 Nyquist 图,如图 5 所示. 传感器在低频部分为直线,电极过程受扩散传质控制;而传感器在高频范围内均出现半圆曲线,膜的存在使界面电子转移受阻,此时电化学反应受控于电子传递动力学过程。

利用 Zsimpwin 软件对 3 种传感器的阻抗谱进行拟合,所得电荷转移电阻  $R_{ct}$  分别为 969.9,699.0 和  $342.9 \Omega$ . 由此可见,石墨烯的存在均使传感器界面电荷转移电阻降低,但掺杂石墨烯对传感器阻抗影响比氧化石墨烯的大得多. 虽然氧化石墨烯和石墨烯一样能够破坏壳聚糖分子链间的氢键作用,增加其溶解度<sup>[14]</sup>,影响沉积过程而减低传感膜的厚度,但石墨烯更优异的电子传导能力可能使界面传质更为容易。

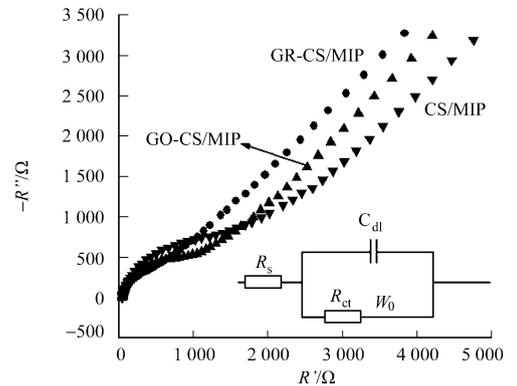


图 5 印迹膜传感器在  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  溶液中的 Nyquist 图  
Fig. 5 Nyquist plots of MIP-based sensor in  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  solution

2.5.2 印迹膜的有效面积 传感器有效面积可通过传感器对  $K_3[Fe(CN)_6]$  的计时电量响应,利用 Anson 方程<sup>[15-16]</sup>求得,即有

$$Q = \frac{2nFAcD^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{\text{ads}} + Q_{\text{dl}} \quad (1)$$

式(1)中: $c$ 为  $Fe(CN)_6^{3-}$  的浓度, $c=0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $n$ 为  $K_3[Fe(CN)_6]$  电子转移数, $n=1$ ;  $Q_{\text{dl}}$ 为充电电量; $Q_{\text{ads}}$ 为表面吸附物质的法拉第分量; $F$ 为法拉第常数, $F=96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $D$ 为  $Fe(CN)_6^{3-}$  在  $KCl$  中的扩散系数, $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $Fe(CN)_6^{3-}$  在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $KCl$  中的扩散系数( $D$ )为  $7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $t$ 为时间.

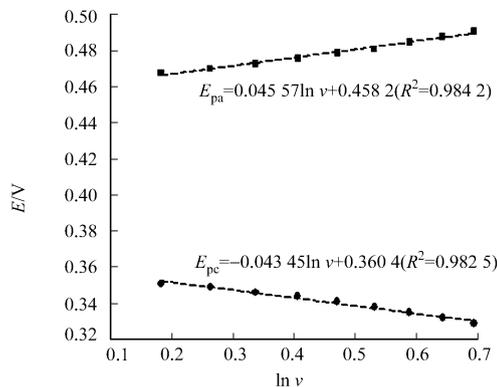
试验中,控制扫描电位范围为  $-0.7 \sim -1.0 \text{ V}$ ,此时传感器电极过程处于扩散控制下,符合 Anson 方程的使用条件.在含有  $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} Fe(CN)_6^{3-}$  的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KCl$  溶液中,CS/MIP,GO-CS/MIP 和 GR-CS/MIP 膜传感器的  $Q$  与  $t^{1/2}$  的拟合关系曲线,如图 6 所示.从图 6 可以看出:在  $t=0.0025 \sim 0.25 \text{ s}$  时间范围内,3 种传感器的  $Q$  与  $t^{1/2}$  呈线性关系.经计算,CS/MIP,GO-CS/MIP 和 GR-CS/MIP 膜传感器的有效面积分别为  $0.22, 0.41$  和  $0.74 \text{ cm}^2$ .说明,传感器膜上的片层氧化石墨烯和石墨烯增大了传感器的有效面积,尤其对于石墨烯传感器,除了片层石墨烯的存在,还有许多聚集态的石墨烯存在于表面,增加了膜传感器界面有效面积提高了对 UA 的富集.

2.5.3 尿酸在印迹膜传感器上的电子转移速率常数 通过建立 UA 在传感器上的循环伏安氧化还原峰电位与扫描速度的关系,如图 7 所示.借助如下的 Laviron 方程式可计算出 UA 在传感器上的电子转移速率<sup>[17]</sup>,即

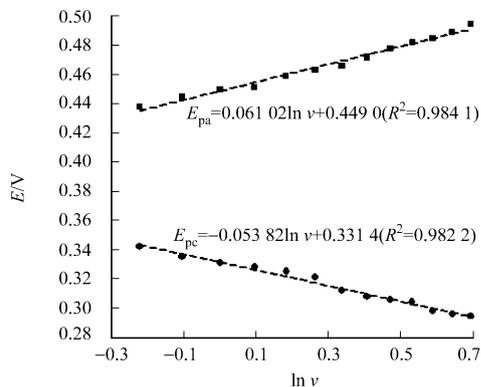
$$E_{\text{pc}} = E^\theta + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{RT}{\alpha nF} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln v, \quad (2)$$

$$E_{\text{pa}} = E^\theta + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \frac{RTk_s}{(1-\alpha)nF} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln v. \quad (3)$$

式(2),(3)中: $\alpha$ 为电子传递系数; $n$ 为电子转移数; $F$ 为法拉第常数, $F=96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $T$ 为热力学温度, $T=288 \text{ K}$ ;  $R$ 为热力学常数, $R=8.315$ ;  $v$ 为扫描速度( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ).



(a) CS/MIP 膜传感器



(b) GR-CS/MIP 膜传感器

图 7 UA 的氧化还原峰电位与  $\ln v$  之间的关系

Fig. 7 Dependence of UA peak potential on  $\ln v$

由图 7 可以看出:当 CS/MIP 和 GR-CS/MIP 膜传感器在溶液中的循环伏安扫速分别大于  $1.2$  和  $0.8 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$  时,UA 在 CS/MIP 和 GR-CS/MIP 膜传感器上的氧化还原峰电位均与  $\ln v$  成线性关系,符合 Laviron 方程的使用条件.将拟合的斜率和截距代入该方程,计算出 UA 在 GR-CS/MIP 和 CS/MIP 膜传感器上的电子转移速率常数  $k_s$  分别为  $1.70$  和  $3.78 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .由于传感器表面存在纳米石墨烯片

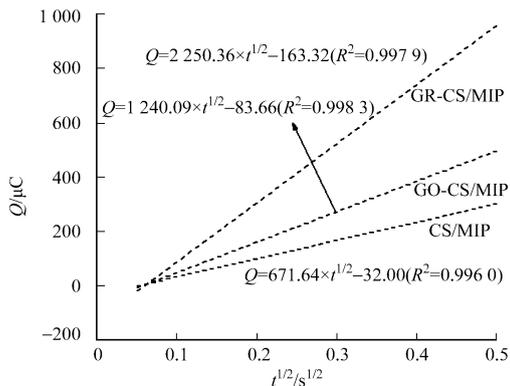


图 6 电量与时间的平方根的线性关系拟合图

Fig. 6 Fitted linear relationship between  $Q$  and  $t^{1/2}$

层,可以有效地增强传感器的电子传导能力,提高电化学反应速度<sup>[8]</sup>.

2.5.4 石墨烯的光电子能谱(XPS) 氧含量对石墨烯的电学性能有直接影响<sup>[18]</sup>,通过 XPS 对 C1s 结合能( $E_b$ )的表征,比较不同石墨烯中 C 元素存在形式,如图 8 所示.

由图 8(a)可知:氧化石墨烯的 C 元素主要存在于 3 种基团中,结构中  $sp^2$  杂化的 C 结合能峰位出现在 284.8 eV 处,C-O 的峰位出现在 286.8 eV 处. 在 288.5 eV 处出现的强度相对较弱的峰则表明有 C=O 双键<sup>[19]</sup>存在. 比较 3 种 C 形态的峰强度可知:氧化石墨烯中的 C 以相当高的比例存在于 C=O 和 C-O 基团中,这些含氧基团降低了石墨烯材料的导电性能,因此对传感器的电学性能有较大影响. 3 种形式存在的 C 的结合能则分别为 284.6,286.5 和 288.5 eV 处.

由图 8(b)可以看出,石墨烯中的 C 主要以 C=C 双键的形式存在,石墨烯保持了较为完整的共轭结构,因此石墨烯具有良好的电学性能,能够对待测物有较好的电催化作用.

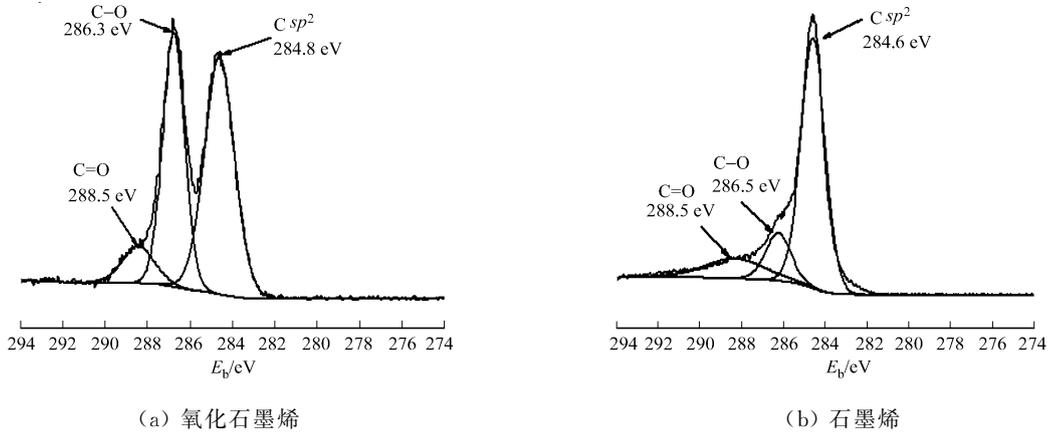


图 8 GO 与 GR 的 C1s XPS 谱图

Fig. 8 C1s XPS spectra of GO and GR

2.5.5 石墨烯紫外可见(UV-VIS)光谱 UV-VIS 表征进一步验证了不同类型的石墨烯结构上的差异,其结果如图 9 所示. 由图 9 可知:氧化石墨烯的紫外吸收峰位于 230 nm 处,而石墨烯则在 270 nm 处有一个极其微弱的吸收. 这说明随着氧化程度的降低,石墨烯的离域  $\pi$  键电子共轭结构得到了恢复,因此其电学性能优于氧化石墨烯.

### 3 结束语

制备了掺杂氧化石墨烯和石墨烯的壳聚糖分子印迹电化学传感器,研究其对尿酸的电化学响应增敏机理. 研究表明,石墨烯材料可以有效地增加传感器的有效面积,提高传感器的富集能力,但组分不同的石墨烯由于其  $sp^2$  共轭结构的完整性和存在形态的差异而使其电子传导能力发生改变,从而呈现出不同的传感器增敏效果.

### 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] XU Yan-fei, LIU Zhi-bo, ZHANG Xiao-liang, et al. A graphene hybrid material covalently functionalized with porphyrin: Synthesis and optical limiting property[J]. Adv Mater, 2009, 21(12): 1275-1279.
- [3] ZHANG Yuan-bo, TAN Yan-wen, STORMER H L, et al. Experimental observation of quantum hall effect and berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438: 201-205.
- [4] RAMESH P, BHAGYALAKSHMI S, SAMPATH S. Preparation and physicochemical and electrochemical charac-

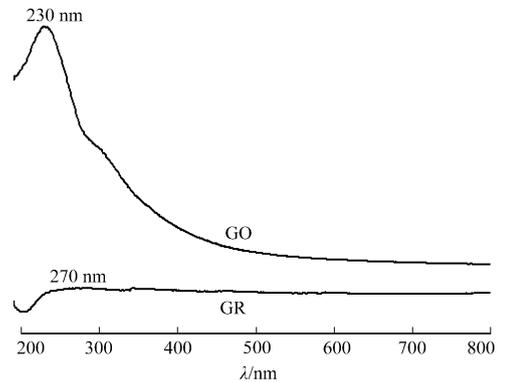


图 9 GO 与 GR 的 UV 光谱图

Fig. 9 UV spectra of GO and GR

- terization of exfoliated graphite oxide[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 274(1):95-102.
- [5] YOO E J, TATSUHIRO O, TORNOKI A, et al. Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(6):2255-2259.
- [6] BECERRIL H A, MAO Jie, et al. Evaluation of solution processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. *Nano Lett*, 2008, 2(3):463-470.
- [7] LIU Zhuang, ROBINSON J T, SUN Xiao-ming, et al. PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(33):10876-10877.
- [8] 刘锦淮, 黄行九. 纳米敏感材料与传感技术[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [9] 胡耀娟, 金娟, 张卉, 等. 石墨烯的制备、功能化及在化学中的应用[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(8):2073-2086.
- [10] SCHNIEPP H C, LI J L, MCALLISTER M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide[J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(17):8535-8539.
- [11] FANG Ming, LONG Jiang, ZHAO Wei-feng, et al. pH-responsive chitosan-mediated graphene dispersions[J]. *Langmuir*, 2010, 26(22):16771-16774.
- [12] LI D, KANER R B. Graphene-based materials[J]. *Science*, 2008, 320(5880):1170-1171.
- [13] 殷静芬, 连惠婷, 孙向英, 等. 尿酸分子印迹电化学传感器的研制及其应用[J]. *华侨大学学报: 自然科学版*, 2012, 33(1):33-38.
- [14] 王爱勤. 甲壳素化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [15] ZHOU Ming, ZHAI Yue-ming, DONG Shao-jin. Electrochemical sensing and biosensing platform based on chemically reduced graphene oxide[J]. *Anal Chem*, 2009, 81(14):5603-5613.
- [16] ANSON F. Application of potentiostatic current integration to the study of the adsorption of cobalt (III)-(ethylene dinitrilo(tetraacetate)) on mercury electrodes[J]. *Anal Chem*, 1964, 36(4):932-936.
- [17] LAVIRON E. General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusion less electrochemical systems[J]. *J Electroanal Chem*, 1979, 101(1):19-28.
- [18] SHIN H J, KIM K K, BENAYAD A, et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(12):1987-1992.
- [19] 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.

## Sensitivity Enhancement of Graphene Doped Molecular Imprinting Electrochemical Sensors

SUN Zhao-hui, LIAN Hui-ting, SUN Xiang-ying, LIU Bin

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** Graphene oxide-chitosan/molecular imprinting polymers (MIPs) and graphene-chitosan/MIPs sensors were prepared on the surface of glass carbon electrodes by using chitosan doped with graphene oxide and graphene as a functional matrix, uric acid as the template molecule. The effects of graphene on the sensitivity of the developed sensors were investigated via electrochemical and spectroscopic techniques. The obtained results show that  $sp^2$  conjugated structure of graphene and the forms of its interface play important roles in the sensitivity enhancement.

**Keywords:** graphene; molecular imprinted; electrochemical sensor; uric acid; sensitivity enhancement

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 熊兴泉)