

新型碳材料——石墨烯的制备及其在电化学中的应用

黄海平^{1,2} 朱俊杰^{* 2}

¹(江西理工大学工程研究院分析测试中心, 赣州 341000)

²(南京大学化学化工学院生命分析化学教育部重点实验室, 南京 210093)

摘要 作为单原子厚度的二维碳原子材料, 石墨烯由于其特殊的结构和物化性能而成为目前碳基材料中的一个研究热点。本文主要介绍了石墨烯及其复合纳米材料制备的一些新方法。结合石墨烯优良的导电性和生物相容性, 论述了石墨烯在电化学分析领域, 以及电催化、超级电容器和电化学电池等方面的应用。

关键词 石墨烯; 制备; 电化学应用; 综述

1 引言

近年来, 碳基纳米材料, 包括零维富勒烯(Fullerene)、一维碳纳米管(Carbon Nanotube) 以及三维石墨(Graphite) 材料备受关注。传统理论认为: 准二维晶体材料由于其自身的热力学不稳定性容易在室温环境下分解^[1,2]。受此影响, 作为构成上述材料结构单元的准二维碳纳米材料——石墨烯(Graphene), 一直都被视为理论模型而存在。2004 年, Novoselov 等第一次用微机械剥离法(Micromechanical cleavage) 获得石墨烯薄片层^[3], 进而又制备出可在外界环境中稳定存在的单层石墨烯^[4]。2007 年, Meyer 等人报道单层石墨烯片层可以在真空或空气中自由地附着在微型金属支架上, 这些片层只有一个碳原子层厚度(0.35 nm)^[5]。自由态的石墨烯在室温下在真空或空气中可稳定存在, 这一发现推翻了历来被公认的“完美二维晶体结构无法在非绝对零度下稳定存在”的这一观点, 震惊了科学界并成为碳基纳米材料研究的新热点。单层石墨烯是指只有一个 C 原子层厚度的石墨, C—C 间依靠共价键相连接而形成蜂窝状结构。完美的石墨烯具有理想的二维晶体结构, 由六边形晶格组成, 理论比表面积高达 $2.6 \times 10^3 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[6]。石墨烯具有优异的导热性能($3 \times 10^3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) 和力学性能($1.06 \times 10^3 \text{ GPa}$)^[7]。此外, 石墨烯稳定的正六边形晶格结构使其具有优良的导电性, 室温下的电子迁移率高达 $1.5 \times 10^4 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ^[8]。石墨烯特殊的结构、突出的导热导电性能和力学性能, 引起科学界巨大兴趣, 成为材料科学研究热点^[9,10]。此外, 石墨烯还具有有良好的生物相容性^[11]。因此, 石墨烯的电催化性能及其在生物传感中的应用也受到强烈关注。本综述主要简介石墨烯制备方法及其在电化学领域中的应用。

2 石墨烯制备方法

研究如何制备较大量具有结构稳定、且形貌可控的石墨烯, 是系统研究这种新型碳基材料的物化性质及其应用的基础。近年来, 很多学者都在致力于探索单层石墨烯的制备方法, 本文在一些已发表综述基础之上^[12~16] 结合最近发表的一些关于石墨烯制备的新方法, 根据其制备原理作如下评述。

2.1 机械剥离法

机械剥离法(Mechanical cleavage) 是最早用于制备石墨烯的方法, 主要通过机械力从新鲜石墨晶体的表面剥离出石墨烯片层。早期的机械剥离法所制得的石墨薄片通常含有几十至上百个片层, 随着技术方法的改进, 逐渐可以制备出层数为几个片层的石墨薄片^[17~20]。Novoselov 等将此方法运用至极限。他们利用微机械剥离法(Micromechanical cleavage) 首次成功地从高定向热解石墨(Highly oriented pyrolytic graphite) 上剥离并观测到单层石墨烯^[3,4]。所制备的石墨烯在外界环境下能稳定存在, 具有良

2010-12-11 收稿; 2011-02-09 接受

本文系国家自然科学基金(Nos. 20635020, 21005034), 江西省教育厅基金(No. GJJ11121) 资助项目

* E-mail: jjzhu@nju.edu.cn

好的晶体质量和宏观尺寸。此后,机械剥离法被广泛应用于石墨烯片层的制备,特别在石墨烯的一些光学^[21]、电学^[22,23]性能研究中,一般均以机械剥离法作为主要的制备方法。该方法操作简单,无需太多繁琐的实验步骤,但所制备的石墨烯薄片尺寸不易控制、产率较低,而且难以规模化制备单层石墨烯。

2.2 氧化石墨还原法

该方法主要采用强酸(如浓硫酸和发烟硝酸等)将本体石墨进行氧化处理,通过热力学膨胀或者强力超声进行剥离,利用化学还原法或其它方法将氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)还原为石墨烯。根据氧化剂的不同,常用的方法主要有 Brodie 法、Staudenmaier 法和 Hummers 法。

氧化法由 Brodie 于 1860 年提出^[24],在发烟硝酸环境中,用 KClO_3 为氧化剂,对本体石墨进行氧化。此后,Staudenmaier 提出另一种氧化方法^[25],Aksay 小组对该方法进行了改进^[26]。主要实验过程为:在混酸(浓 H_2SO_4 + 浓 HNO_3)中,以 KClO_3 为氧化剂,对本体石墨进行氧化处理,最后以稀 HCl 和水洗涤。

目前,对本体石墨进行氧化处理多采用 Hummers 法^[27]。一般步骤为:将石墨粉和无水 NaNO_3 加入置于冰浴内的浓 H_2SO_4 中,以 KMnO_4 为氧化剂进行氧化处理,用 30% H_2O_2 还原剩余的氧化剂。最后过滤、洗涤、真空脱水得到 GO。在此基础之上,研究者对 Hummers 法不断改进,以便制备具有特殊性能的石墨烯产物^[28-31]。为了进一步强化其氧化强度,Wang 等^[32]利用过 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 P_2O_5 对本体石墨进行预氧化处理后,再进行 Hummers 法氧化。Zhang 等^[33]系统研究了氧化剂用量与氧化时间对所得石墨烯产物的影响,发现随着氧化剂用量与反应时间的增加,所得产物的平均粒径变小,并呈现高斯分布。

本体石墨经过氧化-剥离过程形成氧化石墨烯后,利用化学还原或者其它方法还原氧化石墨烯可得到石墨烯产物。目前文献报道中主要使用的是化学还原方法。在 80 ~ 100 °C 和快速搅拌条件下,加入化学还原剂反应 24 h,最终得到石墨烯产物。主要的还原剂有胍类^[34]、酚类^[35]等。但是低温水合肼还原法制备的石墨烯产物在 Raman 谱图上保留有较强的晶格缺陷。为进一步减少产物晶格缺陷和降低含氧基团,Wang 等^[36]对水合肼还原法进行改进,采用溶剂热还原方法,以 DMF 为溶剂,以水合肼为还原剂,在 180 °C 条件下反应 12 h,制备所得石墨烯产物的 Raman 谱图显示其 D/G 值远远小于液相还原产物。该方法还有效降低产物的电阻系数,导电性能接近本体石墨。化学还原法研究较早,但此方法耗时过长,而且有机还原剂的毒性使得该方法难以用于大产量的制备使用。另一类方法需要的热处理条件更为苛刻(高温 1050 °C,高真空或者惰性气体保护)。为了解决上述问题,Murugan 等^[37]建立了一种快速、低温、简便的微波溶剂热法制备石墨烯纳米片层。与传统化学还原法长达 12 ~ 24 h 的反应时间相比,微波水热法只需 5 ~ 15 min,大大缩短了反应时间。通过对产物的 XRD, FTIR 和 XPS 数据分析证实微波水热法能有效的将氧化石墨烯还原得到石墨烯。Wu 等^[38]采用氢电弧放电方法解离氧化石墨、去除含氧基团,愈合结构缺陷,进而提高了石墨烯的质量,产物导电率达 $2 \times 10^3 \text{ S/cm}$ 。最近 Zhu 等^[39]利用还原性糖(如葡萄糖、果糖)还原氧化石墨制备得到石墨烯,该方法为大规模制备石墨烯提供了一种绿色而简便的制备方法。Cota 等^[40]利用在 N_2 气氛下氙灯的快速闪光热处理还原法,在无其它化学还原剂存在条件下,直接将石墨氧化物还原制得石墨烯。随后,Matsumoto 等^[41]在紫外灯的激发作用下,直接将石墨氧化物还原制得石墨烯。石墨烯的制备逐步向绿色、环保方向发展。

近来,电化学家将电化学方法引入石墨烯的制备当中,并取得了良好效果。通过恒电位电化学还原法,Guo 等^[42]首次在玻碳电极上直接对氧化石墨烯进行电化学还原,制得石墨烯产物,建立了绿色、快速的制备石墨烯的方法。产物的红外光谱图证实,电化学还原法能完全去除氧化物中的各种含氧基团,将氧化石墨烯还原为石墨烯。此外,由于没有使用其它还原剂,产物未被杂质污染、具有比化学还原法更高的纯度。Wang 等^[32]利用循环伏安法(Cyclic voltammetry, CV)将固载到玻碳电极表面的氧化石墨烯还原为石墨烯。首先通过 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(3-Aminopropyltriethoxysilane, APTES)将氧化石墨烯固载到玻碳电极表面,于 0.5 mol/L NaCl 溶液中,在 -1.1 ~ 0.7 V 电位范围内, CV 扫描直接得到石墨烯产物。所得产物继续保持了石墨烯的良好生物相容性,将葡萄糖氧化酶(Glucose oxidase, GOx)固载到石墨烯修饰电极上,仍具有良好的直接电子传递速率和生物活性,可直接用于葡萄糖的检测^[32]。

化学氧化-还原法成本较低,应用也较为广泛。但由于利用了强酸的氧化性对本体石墨进行氧化处理,因此对所制备的产物引入诸多晶格缺陷,容易导致一些物理、化学性能的损失,尤其是导电性能下降。

2.3 SiC 分解法

Heer 小组利用 6H-SiC 的热分解作用来制备石墨烯片层,为石墨烯的制备引入一种新的方法。以单晶 6H-SiC 为原料,在超低真空(1×10^{-10} Torr)下高温(1200 ~ 1450 °C)热分解其中的 Si,最后得到连续的二维石墨烯片层膜^[43,44]。通过对不同反应阶段产物的低能电子衍射(Low energy electron diffraction patterns, LEED)和扫描隧道显微镜(Scanning tunneling microscope, STM)分析证实石墨烯是沿着 SiC 下方取向附生。通过俄歇电子能谱(Auger electron spectroscopy, AES)确认所得产物含的片层数。导磁性测量显示所制备的石墨烯产物具有二维电子气属性(2D Electron gas properties),包括各向异性、高流动性及二维局域性。为简化实验过程, Juang 等^[45]通过在 SiC 基底上预先镀一层 Ni 膜,使得反应温度降低到 750 °C,实现了石墨烯的低温制备。

由于 SiC 的热分解不仅能形成石墨烯,还是制备 CNT 的一种常用方法。Cambaz 等^[46]系统研究了 SiC 结构、Si 蒸发速率、反应温度及载气组分对产物结构和形貌的影响。在 1400 ~ 1500 °C 时,主要在 SiC 基底形成石墨烯产物;在高真空条件下,主要在 Si 面形成石墨烯产物;但当反应温度超过 1600 ~ 1900 °C 时,主要在 SiC 基底形成 CNTs;高真空条件下则在 C 面形成 CNTs 产物。

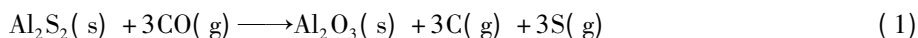
2.4 化学气相沉积法

作为制备半导体薄膜材料的经典方法,化学气相沉积法(Chemical vapor deposition, CVD)也被应用于石墨烯的制备。早在 1990 年前, Johansson 等^[47]便通过 CVD 法制备石墨薄膜。CVD 法制备石墨烯时一般过程为^[48]:先在基底表面形成一层过渡金属薄膜,以此金属膜为催化剂,以 CH₄ 为碳源,经气相解离后在过渡金属膜表面形成石墨烯片层,最后通过酸液腐蚀金属膜得到石墨烯。文献报道用于 CVD 法制备石墨烯的过渡金属有 Cu^[49], Co^[50], Pt^[51,52], Ir^[53,54], Ru^[55] 及 Ni^[48,56] 等。

由于传统的 CVD 法需要用到金属作为催化剂与生长附着物,因此在最后的产物中通常会残存金属元素。为消除杂质,获得更高纯度的石墨烯产物,各类无需使用催化剂的改进型 CVD 法相继被报道。如以 H₂ 和 CH₄ 为载气,在等离子体作用下可直接进行进行化学气相沉积,得到厚度均匀的单层、双层或三层石墨烯产物^[57,58]。选区电子衍射图(Selected area electron diffraction, SAED)显示所制备的石墨烯与微机械剥离法制备的产物一样具有突出而清晰的衍射点。Li 等^[59]以纯石墨棒为碳源,利用直流电弧放电法(Direct current arc-discharge)可直接制备得到纯石墨烯及氮掺杂石墨烯复合物。

2.5 其他方法

利用 CO 提供碳源, Kim 等^[60]首次通过直接还原 CO 的方法制备得到石墨烯片层。以 CO 和 Ar 组成的混合气体(10% CO)为载气,在 1300 °C 高温下灼烧 Al₂S₃ 粉末,最终得到 α -Al₂O₃ 和石墨烯片层,相应的反应方程式为^[60]:



最近, Qian 等^[61]采用有机合成法,制备了具有确定结构而无缺陷的石墨烯纳米带; Jiao 等^[62]利用 CNTs “剪开”铺展,得到石墨烯。这些方法为石墨烯的制备提供了新途径。此外,为适应不同的应用需要,关于石墨烯与其它材料形成复合材料的制备方法也不断被报道。石墨烯能与多种聚合物(如聚苯胺^[63]、聚苯乙烯^[64]、聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)^[65]、聚丙烯胺^[66]等)和金属纳米粒子(如 Au^[67], Pt^[68], Pd^[69]等)形成复合材料。Shan 等^[70]采用共价键合法,在碱性溶液中制备了石墨烯/聚 L-赖氨酸复合物,该聚合物具有良好的水溶性和生物相容性。Wang 等^[63]通过原位阳极电化学聚合方法制备了石墨烯/聚苯胺复合物薄片。以石墨烯薄片为工作电极,以 0.5 mol/L H₂SO₄ 为支持电解质,在恒电位条件下,原位氧化聚合苯胺单体制得复合物薄片。所得产物具有良好的弹性、导电性和电化学活性。而通过原位聚合反应,制备石墨烯片层/CNT/PANI 复合物,其电容率达到 1035 F/g^[71]。利用金属纳米粒子(如 Au^[67], Pt^[68])与石墨烯形成的 NPs-石墨烯复合物对 CO 的氧化反应,能有效降低反应能垒,表现出

极高的催化性能。

3 石墨烯在电化学中的应用

石墨除了具有良好的电子迁移率、单原子厚的结构之外,还具有良好的生物相容性,各种生物分子和金属蛋白在石墨烯表面能保持原有的结构完整性和生物活性^[11]。因此,石墨烯的电催化性能及其在生物器件方面的研究也受到电分析化学家们的强烈关注^[72,73]。

3.1 对小分子的电化学检测

结合石墨烯高比表面积对金属离子的富集作用和溶出伏安法高灵敏度的特性,石墨烯修饰电极被广泛应用于无机金属离子的检测。将石墨烯分散于 Nafion 溶液后,滴涂于玻碳电极表面可以制备成 Nafion-石墨烯复合材料修饰电极。Li 等^[32]利用此修饰电极,结合电化学微分脉冲阳极溶出伏安法(Differential pulse anodic stripping voltammetry, DPASV)实现了对重金属离子 Cd^{2+} ^[74]和 Pb^{2+} ^[75]的检测。由于石墨烯比表面积大,有利于金属离子与汞膜之间的成核作用,减少成核时间。其次,由于石墨烯良好的导电性能,有利于晶核的生成。以上因素使得修饰电极的电化学信号得到极大的增强。与单纯的 Nafion 膜修饰电极相比, Nafion 与石墨烯片层之间的协同效应使得 Nafion-石墨烯复合材料能够有效的减少了干扰物质的影响,极大地提高了对金属离子检测的选择性。借助于电化学高灵敏度的特点,对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的线性检测范围分别达到 $1.5 \sim 30 \mu\text{g/L}$ 和 $0.5 \sim 50 \mu\text{g/L}$ 。Wu 等^[76]成功将细胞色素 C 固载到石墨烯修饰玻碳电极表面,利用细胞色素 C 的直接电化学对 NO 的还原催化作用,实现对 NO 的检测。利用石墨烯、离子液体及壳聚糖之间形成三明治夹心结构,结合血色素(Hemoglobin, HB)对硝基甲烷(Nitromethane, CH_3NO_2)的催化性能, Wang 等^[77]构建了基于石墨烯的硝基甲烷电化学传感器。由于三明治结构能使 HB 最大程度保持其原有的生物活性,石墨烯及离子液体良好的导电性及生物相容性能有效实现 HB 和被分析物之间的电子传递,因而该传感器对 CH_3NO_2 的检出限低至 $6.0 \times 10^{-10} \text{mol/L}$,并具备高灵敏度、良好的稳定性。

最近,本课题组通过将 PDDA 功能化的石墨烯分散于离子液体当中制备修饰电极,成功实现了对血色素的直接电化学^[78],用于对亚硝酸盐的检测时,取得良好的效果,检出限为 $0.04 \mu\text{mol/L}$ 。Xu 等^[79]将壳聚糖修饰到石墨烯表面用于固定血色素,所制备的传感器对 H_2O_2 的线性检测范围达到 $6.5 \sim 230 \mu\text{mol/L}$ 。利用纳米金的信号放大作用,结合辣根过氧化物酶(Horseradish peroxidase, HRP)对 H_2O_2 的催化性能, Zhou 等^[80]将石墨烯、HRP 通过壳聚糖固载到玻碳电极上电沉积纳米金颗粒构建 H_2O_2 电化学生物传感器,使其检出限达到 $1.7 \mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$),线性检测范围达到 $0.005 \sim 5.13 \text{mmol/L}$,并且具有良好的重现性和稳定性能。由于石墨烯良好的电子传递性能,不断有文献报道基于石墨烯的无酶 H_2O_2 电化学传感器的构建。通过在石墨烯修饰电极表面原位电聚合, Zhang 等^[81]制备石墨烯/普鲁士蓝(Prussian blue, PB)修饰电极,可直接用于 H_2O_2 电化学测量,其检出限达 $1.22 \times 10^{-7} \text{mol/L}$ ($S/N=3$)。Li 等^[82]通过将 MnO_2 与石墨烯形成复合物,利用石墨烯的高比表面性能与金属氧化物纳米粒子的催化性能,构建新型无酶 H_2O_2 电化学传感器及能量贮存器。除了对上述小分子的检测之外,石墨烯还被应用于对一些典型的氧化还原电对的测定分析,如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ ^[83],抗坏血酸(AA)^[84],多巴胺(DA)^[30,85]等检测。

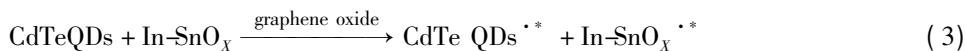
3.2 在生物传感器中的应用

利用石墨烯良好的导电性能,各类基于石墨烯修饰电极的生物传感器被广泛研究并应用于对生物物质的检测,目标分析物包括谷胱甘肽^[86]、NADH^[87]及葡萄糖^[29,88~91]等。

2009年, Shan 等^[29]首次报道了利用石墨烯纳米材料构建电化学葡萄糖生物传感器,聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinylpyrrolidone, PVP)修饰石墨烯在水中具有良好的分散性能,并且对 O_2 和 H_2O_2 的还原表现出极高的电化学催化作用。而经聚乙烯亚胺(Polyethylenimine)功能化的离子液体具有良好的溶解能力、成膜稳定性和离子电导性。该小组将功能化的石墨烯分散于功能化的离子液体后,制备得到石墨烯/离子液体修饰电极能极好的固定葡萄糖氧化酶(Glucose oxidase, GOD),保持酶的活性,实现 GOD

在电极上的直接电子传递过程。利用材料对 O_2 和 H_2O_2 的还原催化作用,成功制备出葡萄糖电化学生物传感器检测,线性范围为 $2 \sim 14 \text{ mmol/L}$ 。为进一步增加电化学响应信号,他们通过原位还原氯金酸的方法将纳米金颗粒结合到石墨烯形成石墨烯-纳米金复合材料用于高选择性和高灵敏度传感器的制备,对 H_2O_2 的线性检测范围达到 $0.2 \sim 4.2 \text{ mmol/L}$ ^[88]。基于同样的思路,Wu 等^[89]通过电沉积的方法将 Pt 纳米颗粒修饰到石墨烯表面形成复合材料制成电化学传感器,对葡萄糖的检出限达到 $0.6 \mu\text{mol/L}$ 。最近,Baby 等^[91]利用原位化学还原的方法,同时将 Au 和 Pt 颗粒同时结合到石墨烯表面,使传感器的检出限达到 25 mmol/L 。

利用石墨烯快速的电子传递性能,Wang 等^[86]制备了基于石墨烯信号放大功能的量子点电致化学发光 (Electrogenated chemiluminescence of quantum dots, ECL of QDs) 生物传感器用于对谷胱甘肽的检测。在量子点发光过程中,石墨烯的存在能加速量子点的氧化,有利于自由基的产生,促使量子点激发态的形成,最终提高 ECL 强度。该报道所提出的机理如下:



与单用量子点时的测量信号相比,复合材料的 ECL 信号强度提高了 5 倍。复合材料所制备的 ECL 传感器对谷胱甘肽的最低检出限低至 $8.3 \mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$),用于对未经前处理的实际样品进行检测时,线性范围达到 $0.04 \sim 0.29 \text{ mg/L}$ 。另有研究表明,通过将 CdS 量子点与石墨烯形成复合材料用于修饰电极材料固载 GOD 时,由于石墨烯与 CdS 之间的协同效应,使 GOD 的速率常数 (K_s) 达到 5.9 s^{-1} ,对葡萄糖的检出限可达到 0.7 mmol/L ^[92];石墨烯与卟啉铁形成复合材料用于固载 GOD 时,对葡萄糖的测量线性范围下限低至 0.5 mmol/L ,线性范围为 $0.5 \sim 10 \text{ mmol/L}$ ^[93]。Li 等^[94]通过将石墨烯掺杂到 Nafion 膜后能有效地加速钌联吡啶 ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$) 的电子转移速率,抑制 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 向 Nafion 膜疏水端的扩散,进而提高 ECL 传感器的稳定性,对三丙胺 (Tripropylamine, TPA) 的检出限达到 50 nmol/L 。

最近,Wang 等^[95]利用溶液中细菌对石墨烯修饰电极电子传递性能的影响,构建了一种基于石墨烯的电化学阻抗生物传感器,用于对海洋致命性细菌的检测,线性范围为 $18 \sim 1.8 \times 10^7 \text{ cfu/mL}$ 。

3.3 在 DNA 检测中的应用

脱氧核糖核酸 (DNA) 是构成生物遗传功能、维持生物体各种机能正常运行的基本单元。DNA 在结构上的任何变动、缺失、差错,都有可能对遗传信息的改变及各种疾病的发生。因此,对 DNA 的分离、检测技术成为医学诊断、药物研制、生物工程等诸多领域研究的热点。特别是在疾病的预防、诊断和治疗之中,对 DNA 碱基序列的分析以及对 DNA 链中碱基突变的检测日益受到重视。DNA 检测包括对 DNA 链中各类碱基的检测以及 DNA 系列的检测,其中对 DNA 链中各类碱基的检测,主要依据各类碱基之间不同的电化学信号,实现定性及定量分析;而 DNA 序列的测量主要利用 DNA 探针与被检测的单链 DNA 杂交,从而检出所要查明的 DNA 序列及其浓度。已报道的 DNA 检测方法有电化学^[96,97]、电化学发光^[98]及荧光^[99]等,石墨烯由于其优良的光电性能,在 DNA 分析领域的应用也引起了分析化学工作者的极大兴趣。Liu 等^[100]将纳米金修饰石墨烯上形成基底,将探针 DNA 链结合到复合材料上,再根据碱基互补匹配原则与互补 DNA 链结合形成双螺旋结构。通过 DNA 链对石墨烯荧光的猝灭原理,测量结合互补链前后石墨烯荧光性能的变化,实现对互补 DNA 链的测量,从而开启了石墨烯在 DNA 检测领域的应用。随后,Huang 等^[101]研究了腺嘌呤 (Adenine) 和鸟嘌呤 (Guanine) 在裸玻碳电极及石墨烯修饰电极上氧化峰的变化。与裸玻碳电极相比,两种嘌呤在修饰电极上的氧化电位发生负移,并且峰电流变大,且对 A 和 G 的氧化电位能很好分离,从而实现同时对两种嘌呤的同时检测,其检出限分别为 $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ (G) 和 $2.5 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ (A) ($S/N=3$)。Zhang 等^[102]将石墨烯与聚苯乙烯磺酸化-吡咯 (Poly(styrenesulfonic acid-g-pyrrole)) 形成复合材料用于固载黄嘌呤氧化酶 (Xanthine oxidase) 实现对次黄嘌呤的检测,其线性范围达 $3.0 \times 10^{-8} \sim 2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。根据探针 DNA 链对石墨烯及目标链之间结合力的不同,Zhao 等^[103]以石墨烯-量子点复合物为基底,构建了石墨烯电化学传感器用于对 DNA 链的测量。探针 DNA 链首先与石墨烯相结合,受 DNA 链磷酸基团负电荷的影响,电解液中 [Fe

(CN)₆]^{3-/4-} 氧化还原电对与修饰电极之间的静电排斥作用使得传感器电化学响应信号降低。在目标分析物存在的条件下,结合到石墨烯表面的探针 DNA 链被目标链所捕获而脱离石墨烯,使传感器电化学信号得到增加,依据与目标链结合前后电化学响应信号的变化实现对目标物的定性定量分析。

3.4 在电化学其他领域中的应用

双电层电容器又称超级电容器,被广泛应用于能量转化与存储领域。与传统电容器相比,超级电容器由于电荷传输距离短、电极接触面积大,因而具有更强的电荷存储能力。石墨烯作为单原子厚度的二维碳材料,由于具有高的比表面积及良好的导电性能,因此石墨烯材料、特别是石墨烯复合材料在超级电容器领域的应用受到广泛关注。有研究表明,当电化学扫描速率高达 250 mV/s 时,石墨烯仍然能够保持良好的充/放电性能^[104]。在电化学电池领域也引起广泛关注。石墨烯用作锂离子电池的阳极材料时,由于高比表面积对锂离子的储存性能,其可逆电容可达 672 mA h/g,并且具有良好的循环性能和快速充/放电特点^[105]。通过与一些贵金属纳米粒子形成复合材料,其电容性能比单组分材料显著提高。通过将石墨烯电沉积在三维多孔镍上形成复合材料,其电容率增大至 164 F/g^[106]。石墨烯与 Co(OH)₂ 的电容率分别为 137.6 和 726.1 F/g,而两者形成复合材料后,电容率高达 972.5 F/g^[107]。石墨烯不仅能与金属纳米粒子形成复合材料,与传统的有机导电高分子材料之间的复合同样可以增加其电容性能。在与聚环氧烷形成复合材料时,高聚物中的胺基官能团能渗透到石墨层间并与单层石墨烯很好的相互作用,从而扩大复合材料在电容器能量存储中的应用范围^[108]。通过将苯胺单体与石墨烯溶解于盐酸当中,可原位氧化聚合制备得到聚苯胺-石墨烯复合材料,所得材料在电流密度为 0.1 A/g 时,其电容率可达 300~500 F/g^[109]。在甲醇燃料电池领域,石墨烯及其复合物良好的电催化性能,如与 Pt^[68]、Pd^[69] 等形成复合材料,石墨烯能有效降低甲醇的氧化电位,表现出高效的电催化能力,为燃料电池的开发应用提供新材料。

2008 年 Fan 等^[110]首次报道了石墨烯氧化物纳米颗粒的电致化学发光现象。通过以三丙胺(TPrA)作为共反应物,石墨烯具有良好的电化学发光性能。此发现使得石墨烯成为量子点之后又一新型的电化学发光材料。由于石墨烯本身所具有的导电性能和生物相容性,以及电化学发光的高灵敏度、高选择性等优势,基于石墨烯电致化学发光的生物传感器将是又一研究热点^[111]。不仅进一步扩大了碳基纳米材料的应用范围,也为电化学发光生物传感器的研制提供新的技术和手段。

4 结束语

作为单层二维原子结构,石墨烯近年来日益受到关注。石墨烯具有大的比表面积、良好的导热导电性能、优异的力学性能和生物相容性,以上优点促使石墨烯具备广泛的用途。本文主要阐述了近年来有关石墨烯及其复合物的制备和电化学应用最新发展动态。石墨烯制备主要有机械剥离法、氧化石墨还原法、SiC 分解法、化学气相沉积法及近年来发现的其他方法。诸多方法在石墨烯的制备研究领域取得了不菲成绩,但也存在不少需改进之处。如机械剥离法虽然操作简单,但所得产物尺寸、形状和片数不均;化学还原法由于强酸的氧化作用容易造成产物在结构上的缺陷以及一些物理化学性能、特别是导电性的损失;SiC 分解则需要高温高真空环境。寻求新型、易操作的方法制备高质量、层数可控的石墨烯产物,尤其是单片层石墨烯的大规模制备方法,仍然是材料学家一直追求的目标。

本文还详细介绍了石墨烯及其复合物在电化学领域的应用,包括在小分子的电化学检测、生物传感器制备、DNA 检测以及超级电容器、电池材料等其它电化学领域中的应用。石墨烯由于自身的优异性能而被广泛用于制备石墨烯修饰电极实现其在电化学领域中的应用,并从原子和分子层面探讨其作用机理。但是对于本体结构和含氧基团对其电化学性能的影响、复合物中不同组分之间协同效应的产生、以及制备方法的不同对产物最终催化性能的影响,仍需作细致深入的研究。综上所述,关于石墨烯的制备及其电化学应用,还有大量的相关研究课题等待化学工作者挖掘、分析及解决。

References

- 1 Peierls R E. *Ann I H Poincare*, **1935**, *5*: 177~222

- 2 Mermin N D. *Phys. Rev.* ,**1968** ,176(1) : 250 ~254
- 3 Novoselov K S , Geim A K , Morozov S V , Jiang D , Zhang Y , Dubonos S V , Grigorieva I V , Firsov A A. *Science* ,**2004** , 306(5696) : 666 ~669
- 4 Novoselov K S , Jiang D , Schedin F , Booth T J , Khotkevich V V , Morozov S V , Geim A K. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* , **2005** , 102(30) : 10451 ~10453
- 5 Meyer J C , Geim A K , Katsnelson M I , Novoselov K S , Booth T J , Roth S. *Nature* ,**2007** ,446(7131) : 60 ~63
- 6 Chae H K , Siberio Perez D Y , Kim J. *Nature* ,**2004** ,427(6974) : 523 ~527
- 7 Schadler L S , Giannaris S C , Ajayan P M. *Appl. Phys. Lett.* ,**1998** ,73(26) : 3842 ~3844
- 8 Zhang Y B , Tan J W , Stormer H L , Kim P. *Nature* ,**2005** ,438(7065) : 201 ~204
- 9 Brumfiel G. *Nature* ,**2009** ,458(7237) : 390 ~391
- 10 Geim A K , Novoselov K S. *Nat. Mater.* ,**2007** ,6(3) : 183 ~191
- 11 Zuo X L , He S J , Li D , Peng C , Huang Q , Song S. P , Fan C H. *Langmuir* ,**2010** ,26(3) : 1936 ~1939
- 12 Allen M J , Tung V C , Kaner R B. *Chem. Rev.* ,**2010** ,110(1) : 132 ~145
- 13 Rao C N R , Sood A K , Subrahmanyam K S , Govindaraj A. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,**2009** ,48(42) : 7752 ~7777
- 14 Zhu Y W , Murali S , Cai W W , Li X S , Suk J W , Potts J R , Ruoff R S. *Adv. Mater.* ,**2010** ,22(35) : 3906 ~3924
- 15 Chen D , Tang L H , Li J H. *Chem. Soc. Rev.* ,**2010** ,39(8) : 3157 ~3180
- 16 Pumera M. *Chem. Soc. Rev.* ,**2010** ,39(11) : 4146 ~4157
- 17 Ebbesen T W , Hiura H. *Adv. Mater.* ,**1995** ,7(6) : 582 ~586
- 18 Lu X , Huang H , Nemchuk N , Ruoff R S. *Appl. Phys. Lett.* ,**1999** ,75(2) : 193 ~195
- 19 Zhang Y B , Small J P , Amori M E S , Kim P. *Appl. Phys. Lett.* ,**2005** ,86(7) : 073104
- 20 Bunch J S , Yaish Y , Brink M , Bolotin K , McEuen P L. *Nano Lett.* ,**2005** ,5(2) : 287 ~290
- 21 Chen C C , Bao W Z , Theiss J , Dames C , Lau C N , Cronin S B. *Nano Lett.* ,**2009** ,9(12) : 4172 ~4176
- 22 Moriyama S , Tsuya D , Watanabe E , Uji S , Shimizu M , Mori T , Yamaguchi T , Ishibashi K. *Nano Lett.* ,**2009** , 9(8) : 2891 ~2896
- 23 Chen F , Qing Q , Xia J L , Li J H , Tao N J. *J. Am. Chem. Soc.* ,**2009** ,131(29) : 9908 ~9909
- 24 Brodie B C. *Ann. Chim. Phys.* ,**1860** ,59: 466 ~472
- 25 Staudenmaier L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* ,**1898** ,31: 1481 ~1487
- 26 Schniepp H C , Li J L , McAllister M J , Sai H , Herrera M , Adamson D H , Prudhomme R K , Car R , Saville D A , Aksay I A. *J. Phys. Chem. B* ,**2006** ,110(17) : 8535 ~8539
- 27 Hummers W S , Offeman R E. *J. Am. Chem. Soc.* ,**1958** ,80(6) : 1339
- 28 Srinivas G , Zhu Y W , Piner R , Skipper N , Ellerby M , Ruoff R. *Carbon* ,**2010** ,48(3) : 630 ~635
- 29 Shan C S , Yang H F , Song J F , Han D X , Ivaska A , Niu L. *Anal. Chem.* ,**2009** ,81(6) : 2378 ~2382
- 30 Zhou M , Zhai Y M , Dong S J. *Anal. Chem.* ,**2009** ,81(14) : 5603 ~5613
- 31 Shen J F , Hu Y Z , Li C , Qin C , Shi M , Ye M X. *Langmuir* ,**2009** ,25(11) : 6122 ~6128
- 32 Wang Z J , Zhou X Z , Zhang J , Boey F , Zhang H. *J. Phys. Chem. C* ,**2009** ,113(32) : 14071 ~14075
- 33 Zhang L , Liang J J , Huang Y , Ma Y F , Wang Y , Chen Y S. *Carbon* ,**2009** ,47(14) : 3365 ~3380
- 34 Li D , Muller M B , Gilje S , Kaner R B , Wallace G G. *Nat. Nanotechnol.* ,**2008** ,3(2) : 101 ~105
- 35 Wang G X , Yang J , Park J , Gou X L , Wang B , Liu H , Yao J. *J. Phys. Chem. C* ,**2008** ,112(22) : 8192 ~8195
- 36 Wang H L , Robinson J T , Li X L , Dai H J. *J. Am. Chem. Soc.* ,**2009** ,131(29) : 9910 ~9911
- 37 Murugan A V , Muraliganth T , Manthiram A. *Chem. Mater.* ,**2009** ,21(21) : 5004 ~5006
- 38 Wu Z S , Ren W C , Gao L B , Zhao J P , Chen Z P , Liu B L , Tang D M , Yu B , Jiang C B , Cheng H M. *ACS Nano* , **2009** ,3(2) : 411 ~417
- 39 Zhu C Z , Guo S J , Fang Y X , Dong S J. *ACS Nano* ,**2010** ,4(4) : 2429 ~2437
- 40 Cote L J , Cruz-Silva R , Huang J X. *J. Am. Chem. Soc.* ,**2009** ,131(31) : 11027 ~11032
- 41 Matsumoto Y , Koinuma M , Kim S Y , Watanabe Y , Taniguchi T , Hatakeyama K , Tateishi H , Ida S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* ,**2010** ,2(12) : 3461 ~3466
- 42 Guo H L , Wang X F , Qian Q Y , Wang F B , Xia X H. *ACS Nano* ,**2009** ,3(9) : 2653 ~2659
- 43 Berger C , Song Z M , Li T B , Li X B , Ogbazghi A Y , Feng R , Dai Z T , Marchenkov A N , Conrad E H , First P N , de Heer W A. *J. Phys. Chem. B* ,**2004** ,108(52) : 19912 ~19916
- 44 Berger C , Song Z M , Li X B , Wu X S , Brown N , Naud C , Mayou D , Li T B , Hass J , Marchenkov A N , Conrad E H , First P N , de Heer W A. *Science* ,**2006** ,312(5777) : 1191 ~1196
- 45 Juang Z Y , Wu C Y , Lo C W , Chen W Y , Huang C F , Hwang J C , Chen F R , Leou K C , Tsai C H. *Carbon* ,**2009** ,47(8) : 2026 ~2031
- 46 Cambaz Z G , Yushin G , Osswald S , Mochalin V , Gogotsi Y. *Carbon* ,**2008** ,46(6) : 841 ~849
- 47 Johansson A S , Lu J , Carlsson J O. *Thin Solid Films* ,**1994** ,252(1) : 19 ~25

- 48 Reina A, Jia X, Ho J, Nezhich D, Son H, Bulovich V, Dresselhaus M S, Kong J. *Nano Lett.*, **2009**, 9(1): 30 ~ 35
- 49 Wei D C, Liu Y Q, Wang Y, Zhang H L, Huang L P, Yu G. *Nano Lett.*, **2009**, 9(5): 1752 ~ 1758
- 50 Vaari J, Lahtinen J, Hautojrvi P. *Catal. Lett.*, **1997**, 44(1): 43 ~ 49
- 51 Ueta H, Saida M, Nakai C, Yamada Y, Sasaki M, Yamamoto S. *Surf. Sci.*, **2004**, 560(1-3): 183 ~ 190
- 52 Starr D E, Pazhetnov E M, Stadnichenko A I, Boronin A I, Shaikhutdinov S K. *Surf. Sci.*, **2006**, 600(13): 2688 ~ 2695
- 53 Gall N, Rutkov E, Tontegode A. *Phys. Solid State*, **2004**, 46(2): 371 ~ 377
- 54 Coraux J, Ndiaye A T, Busse C, Michely T. *Nano Lett.*, **2008**, 8(2): 565 ~ 570
- 55 Parga A L V, Calleja F, Borca B, Passeggi J M, Hinarejos J J, Guinea F, Miranda R. *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, 100(5): 056807
- 56 Starodubov A G, Medvetskii M A, Shikin A M, Adamchuk V K. *Phys. Solid State*, **2004**, 46(7): 1340 ~ 1348
- 57 Yuan G D, Zhang W J, Yang Y, Tang Y B, Li Y Q, Wang J X, Meng X M, He Z B, Wu C M L, Bello I, Lee C S, Lee S T. *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, 467(4-6): 361 ~ 364
- 58 Zhu M Y, Wang J J, Outlaw R A, Hou K, Manos D M, Holloway B C. *Diam. Relat. Mater.*, **2007**, 16(2): 196 ~ 201
- 59 Li N, Wang Z Y, Zhao K K, Shi Z J, Gu Z N, Xu S K. *Carbon*, **2010**, 48(1): 255 ~ 259
- 60 Kim C D, Min B K, Jung W S. *Carbon*, **2009**, 47(6): 1610 ~ 1612
- 61 Qian H L, Negri F, Wang C R, Wang Z H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(52): 17970 ~ 17976
- 62 Jiao L Y, Zhang L, Wang X R, Diankov G, Dai H J. *Nature*, **2009**, 458(7240): 877 ~ 880
- 63 Wang D W, Li F, Zhao J P, Ren W C, Chen Z G, Tan J, Wu Z S, Gentle I, Lu G Q, Cheng H M. *ACS Nano*, **2009**, 3(7): 1745 ~ 1752
- 64 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. *Nature*, **2006**, 442(7100): 282 ~ 286
- 65 Xu Y F, Wang Y, Liang J J, Huang Y, Ma Y F, Wan X J, Chen Y S. *Nano Res.*, **2009**, 2(4): 343 ~ 348
- 66 Xu J Y, Hu Y A, Song L, Wang Q G, Fan W C. *Mater. Res. Bull.*, **2001**, 36(10): 1833 ~ 1836
- 67 Lu Y H, Zhou M, Zhang C, Feng Y P. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113(47): 20156 ~ 20160
- 68 Yoo E J, Okata T, Akita T, Kohyama M, Nakamura J J, Honma I. *Nano Lett.*, **2009**, 9(6): 2255 ~ 2259
- 69 Guo S J, Dong S J, Wang E K. *ACS Nano*, **2010**, 4(1): 547 ~ 555
- 70 Shan C S, Yang H F, Han D X, Zhang Q X, Ivaska A, Niu L. *Langmuir*, **2009**, 25(20): 12030 ~ 12033
- 71 Yan J, Wei T, Fan Z J, Qian W Z, Zhang M L, Shen X D, Wei F. *J. Power Sour.*, **2010**, 195(9): 3041 ~ 3045
- 72 Shao Y Y, Wang J, Wu H, Liu J, Aksay I A, Lin Y H. *Electroanal.*, **2010**, 22(10): 1027 ~ 1036
- 73 Pumera M, Ambrosi A, Bonanni A, Chng E L K, Poh H L. *TrAC Trends Anal. Chem.*, **2010**, 29(9): 954 ~ 965
- 74 Li J, Guo S J, Zhai Y M, Wang E K. *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11(5): 1085 ~ 1088
- 75 Li J, Guo S J, Zhai Y M, Wang E K. *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 649(2): 196 ~ 201
- 76 Wu J F, Xu M Q, Zhao G C. *Electrochem. Commun.*, **2010**, 12(1): 175 ~ 177
- 77 Wang L, Zhang X H, Xiong H Y, Wang S F. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 26(3): 991 ~ 995
- 78 Liu K P, Zhang J J, Yang G H, Wang C M, Zhu J J. *Electrochem. Commun.*, **2010**, 12(3): 402 ~ 405
- 79 Xu H F, Dai H, Chen G N. *Talanta*, **2010**, 81(1-2): 334 ~ 338
- 80 Zhou K F, Zhu Y H, Yang X L, Luo J, Li C Z, Luan S R. *Electrochim. Acta*, **2010**, 55(9): 3055-3060
- 81 Zhang Y, Sun X M, Zhu L Z, Shen H B, Ji N Q. *Electrochim. Acta*, **2011**, 56(3): 1239 ~ 1245
- 82 Li L M, Du Z F, Liu S, Hao Q Y, Wang Y G, Li Q H, Wang T H. *Talanta*, **2010**, 82(5): 1637-1641
- 83 Shang N G, Papakonstantinou P, McMullan M, Chu M, Stamboulis A, Potenza A, Dhessi S S, Marchetto H. *Adv. Funct. Mater.*, **2008**, 18(21): 3506 ~ 3514
- 84 Kim Y R, Bong S, Kang Y J, Yang Y, Mahajan R K, Kim J S, Kim H. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25(10): 2366 ~ 2369
- 85 Wang Y, Li Y M, Tang L H, Lu J, Li J H. *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11(4): 889 ~ 892
- 86 Wang Y, Lu J, Tang L H, Chang H X, Li J H. *Anal. Chem.*, **2009**, 81(23): 9710 ~ 9715
- 87 Shan C S, Yang H F, Han D X, Zhang Q X, Ivaska A, Niu L. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25(6): 1504 ~ 1508
- 88 Shan C S, Yang H F, Han D X, Zhang Q X, Ivaska A, Niu L. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25(5): 1070 ~ 1074
- 89 Wu H, Wang J, Kang X H, Wang H M, Wang D H, Liu J, Aksay I A, Lin Y H. *Talanta*, **2009**, 80(1): 403 ~ 406
- 90 Kang X H, Wang J, Wu H, Aksay I A, Liu J, Lin Y H. *Biosens. Bioelectron.*, **2009**, 25(4): 901 ~ 905
- 91 Baby T T, Aravind S S J, Arockiadoss T, Rakhi R B, Ramaprabhu S. *Sensors and Actuators B*, **2010**, 145(1): 71 ~ 77
- 92 Wang K, Liu Q, Guan Q M, Wu J, Li H N, Yan J J. *Biosens. Bioelectron.*, **2011**, 26(5): 2252 ~ 2257
- 93 Zhang S Y, Tang S, Lei J P, Dong H F, Ju H X, J. *Electroanal. Chem.*, **2010**, 656(1-2): 285 ~ 288
- 94 Li H J, Chen J, Han S, Niu W X, Liu X Q, Xu G B. *Talanta*, **2009**, 79(2): 165 ~ 170
- 95 Wan Y, Lin Z F, Zhang D, Wang Y, Hou B R. *Biosens. Bioelectron.*, **2011**, 26(5): 1959 ~ 1964
- 96 XU Kai, YE Zun-Zhong, YING Yi-Bin (许凯,叶尊忠,应义斌). *Chinese J. Anal. Chem. (分析化学)*, **2008**,

- 36(8): 1113 ~ 1116
- 97 ZHOU Na, YANG Tao, JIAO Kui, SONG Cai-Xia (周娜 杨涛 焦奎 宋彩霞). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(3): 301 ~ 306
- 98 Huang H P, Li J J, Tan Y L, Zhou J J, Zhu J J. *Analyst*, **2010**, 135(7): 1773 ~ 1778
- 99 HU Min, ZHANG Zhen-Xi, SHEN Guo-Li, LIU Ya-Li (胡敏 张镇西 沈国励 刘娅莉). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(6): 890 ~ 892
- 100 Liu F, Choi J Y, Seo T S. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 25(10): 2361 ~ 2365
- 101 Huang K J, Niu D J, Sun J Y, Han C H, Wu Z W, Li Y L, Xiong X Q. *Colloid. Surface B*, **2011**, 82(2): 543 ~ 549
- 102 Zhang J, Lei J P, Pan R, Xue Y D, Ju H X. *Biosens. Bioelectron.*, **2010**, 26(2): 371 ~ 376
- 103 Zhao J, Chen G F, Zhu L, Li G X. *Electrochem. Commun.*, **2011**, 13(1): 31 ~ 33
- 104 Du X, Guo P, Song H H, Chen X H. *Electrochim. Acta*, **2010**, 55(16): 4812 ~ 4819
- 105 Guo P, Song H H, Chen X H. *Electrochem. Commun.*, **2009**, 11(6): 1320 ~ 1324
- 106 Chen Y, Zhang X, Yu P, Ma Y W. *J. Power Sour.*, **2010**, 195(9): 3031 ~ 3035
- 107 Chen S, Zhu J W, Wang X. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114(27): 11829 ~ 11834
- 108 Tien C P, Teng H S. *J. Power Sour.*, **2010**, 195(8): 2414 ~ 2418
- 109 Gómez H, Ram M K, Alvi F, Villalba P, Stefanakos L, Kumar A. *J. Power Sour.*, **2011**, 196(8): 4102 ~ 4108
- 110 Fan F R, Park S J, Zhu Y W, Ruoff R S, Bard A J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(3): 937 ~ 939
- 111 LI Hai-Juan, HAN Shuang, HU Lian-Zhe, XU Guo-Bao (李海娟, 韩双, 胡连哲, 徐国宝). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2009**, 37(11): 1557 ~ 1565

Preparation of Novel Carbon-based Nanomaterial of Graphene and Its Applications for Electrochemistry

HUANG Hai-Ping^{1,2}, ZHU Jun-Jie^{* 2}

¹(Center for Analysis and Testing, Institute of Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000)

²(Key Lab of Analytical Chemistry for Life Science, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract Graphene is a single layer of carbon atoms in a closely packed honeycomb lattice. As a new class of two-dimensional nanostructures, graphene has attracted considerable attention from the experimental and theoretical aspects in recent years. The unique nanostructure and property endue graphene with potential applications ranging from capacitors, cell images, sensors, devices, drug delivery, and solar cell. This review presents a general description of the preparation route for graphene and its composite in the last few years. The new developments and improvements of its electrochemical application in inorganic substance analysis, organics analysis, immunoassay and other electrochemical fields are also discussed.

Keywords Graphene; Preparation; Electrochemical application; Review

(Received 11 December 2010; accepted 9 February 2011)