

综述

碳纳米材料电化学传感器检测亚硝酸盐的研究进展

张 童^{1,2}, 贺燕燕^{1,2}, 张 浩^{1,2}, 李金玲^{1,2*}, 韩舒艳^{1,2*}, 刘慧涛^{1,2*}

(1. 河南工业大学 前沿交叉科学与技术学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南省分子耦合技术与应用重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 亚硝酸盐广泛应用于多个领域, 但过量摄入会危害人体健康, 因此精准检测至关重要。传统检测方法存在成本高、检测时间长等缺点, 电化学传感器因其检测限低、响应快速和成本低等优势成为研究热点。该文综述了碳纳米材料修饰的电化学传感器在亚硝酸盐检测中的研究进展, 重点分析了石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、碳点、纳米多孔碳、金属有机框架及生物炭等碳基材料的独特优势, 其大的比表面积、优异的导电性和表面活性位点显著提升了传感器的电催化活性和电子转移动力学, 杂原子掺杂、金属纳米颗粒负载、聚合物复合等功能化策略进一步赋予了材料的特异性识别能力, 使检出限普遍达到 μmol 级, 部分传感器在实际样品, 如水样、食品等检测中展现出良好的回收率和抗干扰性。但这些技术仍面临制备工艺复杂、活性材料易脱落、复杂基质中离子干扰显著及长期稳定性不足等挑战。未来研究可聚焦于构建多维度复合体系、开发原位生长与激光雕刻等可控合成技术、结合分子印迹技术增强选择性, 同时推动与人工智能和可持续材料的交叉融合, 以突破性能瓶颈, 为食品安全监控和环境污染防控提供高效可靠的技术支撑。

关键词: 碳纳米材料; 电化学传感器; 亚硝酸盐; 检测技术; 材料修饰

中图分类号: O657.1; TS207.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 05-0939-11

Advances in nitrite detection by electrochemical sensors of carbon nanomaterials

ZHANG Tong^{1,2}, HE Yanyan^{1,2}, ZHANG Hao^{1,2}, LI Jinling^{1,2*}, HAN Shuyan^{1,2*}, LIU Huitao^{1,2*}

(1. College of Advanced Interdisciplinary Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, Henan, China; 2. Henan Linker Technology Key Laboratory, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: Nitrite has been widely used in many fields, and its accurate detection is crucial due to the fact that excessive intake of nitrite is hazardous to human health. Traditional detection methods have disadvantages such as high cost and long detection time. Electrochemical sensors have become a research hotspot due to their advantages of low detection limit, rapid response and low cost. Herein, the research progress on electrochemical sensors modified with carbon nanomaterials in nitrite detection was reviewed. The unique advantages of carbon-based materials such as graphene, carbon nanotubes, carbon nanofibers, carbon dots, nanoporous carbon, metal-organic frameworks and biochar were emphatically analyzed, and their large specific surface area, excellent electrical conductivity and surface active sites significantly enhanced the electrocatalytic activity and electron transfer kinetics of the sensor. Functionalization strategies such as heteroatom doping, metal nanoparticle loading and polymer composite further endowed the material with specific recognition ability, making the detection limit generally reach the μmol level. Some sensors demonstrated good recovery rates and anti-interference capabilities in the detection of actual samples, such as water samples and food. However, these technologies are still facing challenges such as complex preparation processes, easy shedding of active materials, significant ionic interference in complex

收稿日期: 2025-03-22; 定用日期: 2025-04-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250199

基金项目: 2022 年河南省专业学位研究生精品教学案例项目 (YJS2022AL045); 2025 年河南省高端外国专家引进计划项目 (HNGD2025024)

作者简介: 张 童 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: zhangtong1077@163.com。联系人: 李金玲 (1984—), 女, 副教授, E-mail: jinling_li@haut.edu.cn; 韩舒艳 (1993—), 女, 讲师, E-mail: caist_hsy@haut.edu.cn; 刘慧涛 (1988—), 男, 讲师, E-mail: caist_hliu@haut.edu.cn。

matrices, and insufficient long-term stability. Future research should focus on constructing multi-dimensional composite systems, developing controllable synthesis technologies such as *in-situ* growth and laser engraving, combining molecular imprinting techniques to enhance selectivity, and promoting cross-integration with artificial intelligence and sustainable materials to break through performance bottlenecks and provide efficient and reliable technical support for food safety monitoring and environmental pollution prevention and control.

Key words: carbon nanomaterials; electrochemical sensors; nitrite; detection techniques; material modification

亚硝酸盐是自然界中最常见的含氮化合物,是一类无机化合物的总称,主要指 NaNO_2 和 KNO_2 。随着对亚硝酸盐在不同环境中作用机理研究的不断深入,其应用领域持续拓展,包括但不限于食品防腐剂和护色剂^[1]、工业除锈剂^[2]、药物分子^[3]等。亚硝酸盐与人体生理系统关系复杂,在适量的情况下,可转化为一氧化氮而对心血管系统、消化系统起到保护作用,还可能参与代谢调节。但过量摄入会带来诸多的健康风险,尤其与癌症和高铁血红蛋白血症等疾病相关^[4-5]。世界卫生组织(WHO)已正式将亚硝酸盐列入致癌物名录,鉴于其潜在的健康风险,全球多数国家已通过立法手段,严格限制并监管亚硝酸盐在食品加工及工业生产中的应用,以确保公共健康安全。为控制和监测亚硝酸盐的使用,针对亚硝酸盐的检测已发展出多种方法,如荧光分光法^[6]、酶联免疫吸附测定法(ELISA)^[7]、化学发光法^[8]、高效液相色谱法(HPLC)^[9]和气相色谱-质谱法(GC-MS)^[10]等。尽管这些方法具有显著的优势,但也存在成本高、检测时间长、预处理繁琐、操作要求高等缺点。因此,实现特异性、灵敏、快速和便携的技术,对检测亚硝酸盐至关重要。近年来,利用传感器与亚硝酸盐分子之间特定的物理化学相互作用,成功探索出一些前沿型的亚硝酸盐传感器,由于电化学传感器具有最小检测限低(通常为 pmol 级别)、快速响应和低成本等显著优势,使其成为应用最广泛的传感器类型之一。电化学传感器的工作原理示意图如图 1 所示。

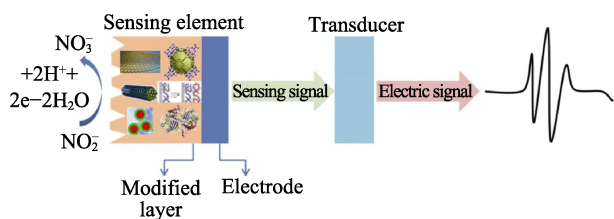


图 1 电化学传感器的工作原理示意图^[11]

Fig. 1 Schematic diagram of working principle of electrochemical sensor^[11]

亚硝酸盐电化学检测的核心传感机制是其在电极表面发生电化学氧化反应生成硝酸盐的过程,反

应过程中产生的电信号强度与亚硝酸盐浓度呈良好的线性关系,该特性为亚硝酸盐的定量检测提供了理论依据^[12]。尽管传统电极材料(如贵金属和玻碳)存在稳定性差、灵敏度低及成本高昂的局限性,但碳纳米材料(CNs),如石墨烯(GR)、碳纳米管(CNTs)等凭借其优异的界面吸附能力、电催化活性、生物相容性及快速电子转移动力学特性,显著提升了检测性能^[13]。CNs 能够选择性地电化学检测亚硝酸盐而不受其他还原物种干扰,这主要得益于其独特的物理化学性质及针对性的功能化设计。首先,CNs,如 CNTs、GR 衍生物具有超大的比表面积和优异的导电性,能够提供丰富的电催化活性位点,加速亚硝酸盐的电化学氧化反应动力学,使其在较低的电位下即可发生氧化,从而与其他还原物种的反应电位区分;其次,通过表面修饰或复合策略,如掺杂杂原子、负载金属/金属氧化物纳米颗粒、结合导电聚合物或生物分子等,能够赋予材料对亚硝酸盐的特异性识别能力^[12]。当前,针对 CNs 的整合策略,主要涵盖直接生长法、滴铸法、聚合物掺杂、金属纳米颗粒共沉积技术、场效应晶体管(FET)器件的应用等多个方面^[14]。与传统浸涂/滴铸技术相比,直接原位生长技术可构建更均匀的涂层结构,并显著提升规模化制备的可行性。虽然聚合物修饰策略能够有效调控 CNs 的表界面物理化学特性,并改善其分散稳定性^[15],但该方法存在溶质扩散动力学受限、响应时间延迟及体系电导率降低等固有缺陷^[16]。LIN 等^[17]研究表明,金属纳米颗粒作为高效电子转移介质,可显著增强复合材料的整体导电性。基于场效应,晶体管(FET)的器件设计是通过碳纳米结构体独特的电子传输特性,实现了目标分析物的高灵敏度检测。配合杂原子掺杂等功能化策略对 CNs 进行针对性改良,其选择性和灵敏度实现跨越式增长,性能优势突显。柔性材料与微型化技术的融合为可穿戴传感器发展另辟蹊径,而结合人工智能算法,CNs 基传感器有望在食品安全、环境监测和生物医学等领域实现高精度、高通量的亚硝酸盐检测,成为未来传感技术的重要发展方向。

本综述聚焦于碳纳米结构修饰电化学传感器在

亚硝酸盐检测中的应用, 系统阐述多种 CNs, 包括 GR、CNTs 及其衍生物、碳纳米纤维 (CNFs)、碳纳米点 (CDs)、纳米多孔碳 (NC)、金属有机框架 (MOFs) 和生物炭的特性及其修饰对电化学性能的影响。深入分析不同碳纳米传感器对亚硝酸盐的检测性能及其实际应用效果, 为亚硝酸盐检测技术的发展提供全面的理论与实践参考, 以推动食品安全保障水平的提升。

1 CNs 修饰电化学传感器在亚硝酸盐检测中的应用

1.1 GR、GR 衍生物及其复合材料

GR 是一种由 sp^2 杂化碳原子构成的二维单层材料, 其六方晶格结构赋予了其独特的物理和电化学特性。作为零禁带半导体, GR 表现出双极电场效应、高载流子迁移率以及无质量狄拉克费米子行为, 这些本征优势使其在电子器件和量子计算领域展现出广阔的应用前景^[18]。其超大的比表面积和高导电性使其成为理想的电极材料, 同时在电化学传感中展现出高灵敏度、低电荷转移电阻和快速电子转移速率等优势^[19]。近年来, GR 及其衍生物的制备与功能化研究取得了显著的进展, 通过机械剥离、化学气相沉积、化学还原等多种方法, 可调控其结构参数, 而 O、N、S、P 等杂原子的掺杂及其掺杂策略进一步提升了其催化活性和导电性能^[20]。GR 独特的二维结构和易功能化特性使其成为与金属纳米颗粒、金属氧化物等功能材料复合的理想基体^[17], 在电化学传感领域展现出巨大的潜力。

1.1.1 GR 及其复合材料

在亚硝酸盐检测领域, GR 纳米带 (GNRs) 凭借其一维结构带来的密集边缘缺陷位点、量子限制效应及半导体特性等本征优势, 展现出对吸附过程中电荷变化的高灵敏度响应机制。MEHMETI 等^[21]使用 GNRs 修饰的玻碳电极 (GCE) 检测亚硝酸盐, 与裸 GCE 相比, GNRs/GCE 电极的氧化峰电流显著增加, 峰电位降低。在最佳条件下, 即工作电位为 0.9 V、pH 为 3 时, 线性检测范围为 0.5~45 和 45~105 $\mu\text{mol/L}$, 灵敏度高达 6.3219 $\text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$, 检测限低至 0.22 $\mu\text{mol/L}$ 。这些数据充分证明了 GNRs 对亚硝酸盐检测的高灵敏度。为提高 GR 基电化学亚硝酸盐传感器的综合性能, 可通过调控 GR 本征特性和构建复合体系来实现。在调控 GR 本征特性时, 可优先采用化学掺杂技术, 如氮 (N)、硼 (B) 等杂原子掺杂, 以此精准调控碳晶格中的电荷分布, 有效调控 GR 的电子结构, 显著增强其电导率和表面催化活性。YUAN 等^[22]利用一步激光雕刻技术,

将商用聚酰亚胺胶带直接制成 N、O 共掺杂自支撑多孔 GR 电化学传感器 (N、O 共掺杂 LIG, 其中, LIG 为激光诱导 GR), 经 SEM、TEM 及光谱分析证实, 其褶皱片状多孔结构具有均匀的 N/O 共掺杂和多种氮形态。该传感器在 pH 为 4 的磷酸盐缓冲液 (PBS 溶液) 中表现出优异的电催化活性, 亚硝酸盐检测线性范围达 5~450 $\mu\text{mol/L}$, 检测限 0.8 $\mu\text{mol/L}$ (低于 WHO 标准), 具备高的选择性 (抗离子干扰)、稳定性 (3500 s 电流保持率 93.2%) 和重现性 [相对标准偏差 (RSD) = 4.6%], 应用于自来水、泡菜检测时回收率达 95.6%~102.4%, 验证了实用可靠性。YU 等^[23]通过 H_2O_2 与氧化石墨烯 (GO) 反应结合水热法制备了 B 掺杂多孔 GR (B-PG), SEM、TEM 及 XPS 表征证实, B 原子均匀掺杂。其修饰的 GCE (B-PG/GCE) 对亚硝酸盐表现出较高的电催化活性, 检测线性范围为 3×10^{-3} ~3 和 3~15 mmol/L , 检测限低至 1.1 $\mu\text{mol/L}$, 兼具高的选择性 (抗离子干扰)、优异的重现性 (峰电流波动 < 5%) 和稳定性 (室温储存 30 d 电流保持率 96.4%)。实际检测食品样品时回收率达 97.13%~104.29%, RSD 为 0.97%~4.80%, 与紫外-可见吸收光谱法结果一致, 验证了传感器的实用价值。

GR 还可通过有机功能化修饰, 如 π - π 共轭分子接枝或导电聚合物包覆, 在改善自身分散稳定性的同时, 能够定向引入特定官能团以增强对亚硝酸根离子的识别能力。KUNG 等^[24]通过溶剂热法, 在分散良好的 GNRs 悬浮液中生长 MOF-525 纳米晶体, 制备出由 GNRs 连接 MOF-525 纳米晶体的纳米复合材料 (MOF-525/GNR)。该复合材料修饰电极用于电化学亚硝酸盐传感器, 表现出良好的电催化活性。其中, MOF-525 纳米晶体作为大比表面积电催化剂提供了丰富的活性位点, 而 GNRs 作为导电桥构建了高效电荷传输通道, 二者的协同作用使复合薄膜在亚硝酸盐电化学传感中表现出显著优于纯 MOF-525 薄膜的性能。

在复合体系构建方面, 通过多维度材料耦合可发挥协同效应, 将 GR 与金 (Au)、铂 (Pt) 等贵金属纳米粒子复合, 利用金属表面等离子体共振效应与催化活性位点协同作用, 同步提升检测灵敏度和选择性。LIU 等^[25]采用一步电沉积法, 在 LIG 电极上协同修饰 Au、NiO 和铑 (Rh), 得到了 Au/NiO/Rh 三金属复合修饰 LIG, 将其构建了用于检测水中亚硝酸盐的电化学传感器。其中, Au 纳米颗粒作为主要催化位点, 借助表面等离子体共振效应增强电催化活性, 直接参与亚硝酸盐的氧化反应; Rh 纳米颗粒凭借稳定的化学性质和高催化活性, 显著降低了电极界面阻抗, 并提升了电子传输效率; NiO 纳米

颗粒则通过提供大比表面积和分级多孔结构增加了反应位点,并有效抑制了 Au 颗粒团聚。多种表征结果证实,金属纳米粒子均匀分布在 LIG 表面,且 Au、NiO 和 Rh 之间存在显著的协同效应。该传感器在优化条件下,线性范围为 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \text{ mmol/L}$,检测限为 $0.3 \text{ } \mu\text{mol/L}$,具有良好的抗干扰性、重复性和稳定性,并已成功应用于自来水检测。

其次,GR 可以与 TiO_2 、ZnO 等金属氧化物半导体结合,形成异质结界面以优化电荷传输路径,实现半导体特性与 GR 导电网络的互补增强。MORADI 等^[26]通过原位合成法,制备了由钯(Pd)、ZnO 和 GO 组成的 PZGO 纳米复合材料,将其用于亚硝酸盐检测。该材料中,Pd 凭借其高电催化活性、低成本、无毒及对氧气、水分化学惰性等优势,成为亚硝酸盐检测的核心功能组分;ZnO 纳米结构与 GO 复合后,GO 作为支撑体可显著增强材料的电子传输性能。基于 PZGO 修饰的 GCE 传感器对亚硝酸盐氧化表现出优异的催化活性,其线性检测范围为 $3.17 \sim 1111 \text{ } \mu\text{mol/L}$,检测限低至 $2.39 \text{ } \mu\text{mol/L}$,且材料稳定性良好,合成后至少可稳定保存 9 个月。

1.1.2 GR 衍生物及其复合材料

GO 作为 GR 的重要衍生物,通常采用改良 Hummer 法以石墨为原料合成。其表面及边缘富集的含氧官能团(如环氧基、羟基、羰基和羧基)赋予材料优异的亲水性与溶液的分散性,并提供丰富的电活性及吸附位点,但绝缘特性限制了其直接电化学应用^[12]。相比之下,还原氧化石墨烯(rGO)通过恢复碳共轭网络可实现高导电性,同时保留部分含氧官能团维持水分散能力,兼具导电可调控性与表面功能化优势^[27]。两者在电化学传感器领域展现出独特优势:GO 丰富的官能团利于化学修饰,rGO 通过平衡导电性与表面活性位点成为理想传感材料,二者共同具备结构多样性、生物相容性及可功能化特性,使其在亚硝酸盐检测等传感器构建中具有重要的应用价值。通过与金属及其氧化物纳米材料复合,可有效提升 GR 衍生物的催化性能。IKHSAN 等^[28]采用大蒜提取物辅助阳光合成法制备了 GO-银纳米复合材料(GO-Ag),用于修饰 GCE 检测亚硝酸盐。该材料中,GO 提供的大比表面积和功能化位点可增强吸附亚硝酸盐的能力,而 Ag 纳米颗粒(Ag NPs)不仅提升了材料的导电性,还通过其催化活性加速了电子转移过程。二者协同作用显著降低了电催化氧化过电位,提升了检测性能。结果表明,该电极在线性扫描伏安(LSV)法的模式下,检测限为 $2.1 \text{ } \mu\text{mol/L}$,安培法检测限低至 37 nmol/L ,并表现出高的选择性、良好的稳定性及重复性,适用于痕量亚硝酸盐的高灵敏检测。

ZHANG 等^[29]采用喷雾干燥法制备了 Au 纳米颗粒(AuNP)-rGO 空心微球(HMS)(AuNP/rGO HMS),将其修饰 GCE 表面,构建了亚硝酸盐传感器。该材料独特的三维空心结构有效抑制了 GR 片层堆叠,在提升比表面积和分散性的同时,显著增强了检测液与电极界面的接触效率。AuNPs 与 rGO 的协同作用体现在两方面:一方面,通过增强电催化活性使亚硝酸盐氧化峰电流显著提高,同时氧化电位向负方向偏移;另一方面,通过降低电荷转移电阻加速电子传输过程。结果表明,修饰电极对亚硝酸盐的线性响应范围为 $5.0 \times 10^{-3} \sim 2.6 \text{ mmol/L}$,检测限低至 $0.5 \text{ } \mu\text{mol/L}$,并在实际水样检测中表现出高的选择性、良好的稳定性及实用价值。

与聚合物复合是提升 GR 衍生材料电化学性能的另一有效策略。SIVAKUMAR 等^[30]通过原位聚合制备了聚苯胺(PANI)掺杂 GO(PANI@GO)纳米复合材料修饰电极,用于亚硝酸盐的检测。该材料通过 PANI 与 GO 的 π - π 共轭作用实现协同改性,GO 提供了大比表面积及高活性位点,PANI 增强了结构稳定性。协同作用降低了电荷转移电阻和过电位,提升了氧化电流及检测灵敏度,传感器灵敏度高达 $117.23 \text{ } \mu\text{A} \cdot \text{cm}^2/\text{mmol}$,线性范围为 $0.002 \sim 44 \text{ mmol/L}$,检测限低至 $0.5 \text{ } \mu\text{mol/L}$,抗干扰性强,稳定性优异(电流保持率 94.15%),重复性和再现性良好($\text{RSD} \leq 2.4\%$),适用于亚硝酸盐的高灵敏度检测。

生物分子,如抗体、酶和蛋白质等在电极表面的固定化,可促进杂化纳米材料交联网络形成,显著改善 GR 衍生材料的电荷转移效率与结构稳定性。LIU 等^[31]采用水热法结合煅烧工艺,制备了多孔 Co_3O_4 六角纳米片(PCHNSs),并将其与辣根过氧化物酶(HRP)、rGO 协同修饰 GCE,构建了无媒介体亚硝酸盐生物传感器。该复合体系中,多孔纳米片的三维多孔结构不仅扩大了活性表面积,其稳定的六边形形态还为检测提供了可靠的物理支撑;rGO 凭借高电荷迁移率加速了电子传递,并通过大比表面积增加了底物与酶的碰撞概率。多孔 Co_3O_4 纳米片和 rGO($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$)复合膜展现出优异的生物相容性,能有效维持 HRP 的构象完整性和生物活性,进而促进了 HRP 与电极间的直接电子转移,并实现多层 HRP 分子的协同参与。基于此制备的生物传感器检测性能优异,线性范围宽($1 \sim 5400 \text{ } \mu\text{mol/L}$)、检测限($0.21 \text{ } \mu\text{mol/L}$)和定量限($0.58 \text{ } \mu\text{mol/L}$)低、响应时间短、选择性好、稳定性和重现性佳,在实际检测中可靠性高。JAMALUDDIN 等^[32]选用聚(丙烯酸正丁基酯)[poly(nBA)]-rGO 复合膜共价固定血红蛋白(Hb)[Hb-poly(nBA)-rGO]修饰碳糊丝网印刷电极(SPE)来检测亚硝酸盐。

该复合膜中, rGO 凭借其高导电性缩短了电子传递路径, 并通过大比表面积为 Hb 提供了充足负载位点; poly(*n*BA)作为成膜聚合物, 能通过强黏附性稳固电极界面, 其引入的琥珀酰亚胺基团还可增强传感器对目标物的响应灵敏度。二者协同作用实现了 Hb 与电极间的高效直接电子转移, 显著提升电化学响应性能。该传感器检测性能出色, 线性范围为 0.05~5 mg/L, 检测限低至 0.03 mg/L, 且响应快速。同时, 其稳定性好, 在 4 ℃储存 40 d, 其响应仍约有初始值的 50%, 选择性佳, 常见干扰离子在一定条件下干扰不显著, 能在复杂样品中准确检测亚硝酸盐。上述 GR 及其衍生物电化学亚硝酸盐传感器汇总于表 1。

GR 及其复合材料凭借其卓越的导电性、超大比表面积、优异的催化活性及化学稳定性, 在电化学传感领域展现出显著的应用潜力。然而, 该类材料仍面临多重技术瓶颈: 复杂的制备工艺(如化学氧化还原法易引入结构缺陷)、金属纳米颗粒的团聚与脱落问题导致器件长期稳定性不足、材料本征性能对掺杂改性的高度依赖性, 以及对 pH 波动及共存离子等环境因素较为敏感。针对上述挑战, 通过优化激光参数调控、水热掺杂等制备工艺, 构建分级多孔异质结构以增强界面传质效率, 以及引入表面功能化多金属协同效应策略, 以提升电荷转移效率等手段, 可显著改善传感器的稳定性、抗干扰能力及检测性能。

表 1 GR 及其衍生物电化学亚硝酸盐传感器
Table 1 Graphene and its derivatives electrochemical nitrite sensors

材料	线性范围/(μmol/L)	检测限/(μmol/L)	样品	参考文献
GNRs/GCE	0.5~45、45~105	0.22	自来水	[21]
N, O 共掺杂 LIG	5~450	0.8	自来水、泡菜水	[22]
B-PG	3~3000、3000~15000	1.1	食品样品(火腿、酸菜等)	[23]
MOF-525/GNR	100~2500	750	未明确提及, 推测为溶液	[24]
Au/NiO/Rh 三金属复合修饰 LIG	1~1000	0.3	自来水	[25]
PZGO	3.17~1111	2.39	食品样品(香肠、菠菜)	[26]
GO-Ag	10~180	2.1	湖水	[28]
AuNP/rGO HMS	5.0~2600	0.5	自来水	[29]
PANI@GO	2~44000	0.5	雨水、自来水	[30]
Co ₃ O ₄ /rGO 复合膜	1~5400	0.21	环境水	[31]
Hb-poly(<i>n</i> BA)-rGO	0.05~5 ^①	0.03 ^①	食用燕窝(加工及未加工样品)	[32]

①单位为 mg/L。

1.2 CNTs 及其复合材料

CNTs 是由 GR 片卷曲形成的无缝圆柱结构, 主要分为单壁碳纳米管(SWCNT)和多壁碳纳米管(MWCNT)^[33]。其中, SWCNT 是由单层 GR 通过不同卷曲方式形成, 根据卷曲轴方向分为扶手椅型(图 2a)、锯齿型(图 2b)和手性型(图 2c), 六边形碳环网络结构决定其导电性(绝缘至导电)^[34]; MWCNT 包含多层 GR, 每层可具有不

同的手性(图 2d)。CNTs 在电子学、化学和生物传感、增强复合材料以及更多领域显示出强大的应用潜力^[35]。与其他 CNs 相比, CNTs 不仅具备良好的生物相容性、电子转移能力、高机械强度等共性特征, 还具有电学性能更强、比表面积更大、电极过程动力学更快的独特优势^[12], 因而在近几十年里, 其在电化学传感器结构中的应用备受关注, 汇总见表 2。

表 2 基于 CNTs 的电化学亚硝酸盐传感器
Table 2 Electrochemical nitrite sensor based on carbon nanotubes

材料	线性范围/(μmol/L)	检测限/(μmol/L)	样品	参考文献
海胆状 Pd 纳米结构/SWCNT (urchin-like Pd/SWCNT)	2~238、283~1230	0.25	PBS 溶液	[36]
氧化铜/SWCNTs (CuO/SWCNTs)	1.0~10000	0.5	食品样品(果汁、香肠等)	[37]
Ag NPs/MWCNTs	1~100	0.095	自来水	[38]
羧基化 MWCNT/炭黑/二氧化铈/氟掺杂氧化锡 (c-MWCNT/CB/CeO ₂ /FTO)	10~13000	0.59	绿茶样品	[39]
羧基化 MWCNT/炭黑/二氧化铈/玻碳电极 (c-MWCNT/CB/CeO ₂ /GCE)	10~33000	0.45	绿茶样品	[39]
铁钴金属有机框架/MWCNTs (FeCo-MOF/MWCNTs)	5~5000	1.68	河水、饮用水	[40]
铜基金属有机凝胶-MWCNTs (MOG-Cu-MWCNTs)	0.3~100	0.086	香肠、泡菜等食品样品	[41]
MWCNTs/金纳米颗粒/聚三聚氰胺 (MWCNTs/Au NPs/PM)	0.4~1475	0.041	牛奶、山楂汁、香肠等食品	[42]
碳化铌@MWCNT-硬脂基三甲基溴化铵 (Nb ₂ C@MWCNTs-STAB)	0.1~100、100~2000	0.022	牛奶、菠菜、火腿等	[43]

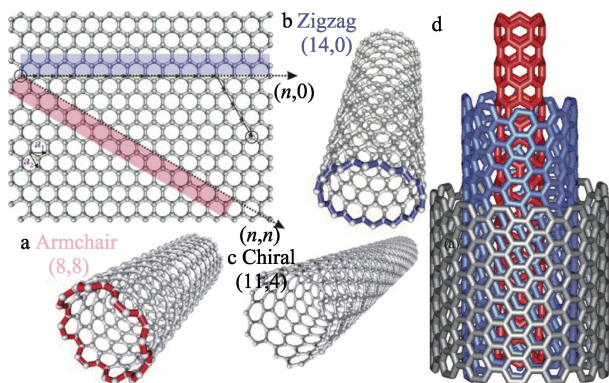


图 2 3 种不同类型的 CNTs (a~c) 及由 3 个不同手性的外壳组成的 MWCNTs 结构 (d)^[34]

Fig. 2 Structure of three different types of CNTs (a~c) and MWCNTs made up of three shells of differing chirality (d)^[34]

1.2.1 SWCNTs 及其复合材料

SWCNTs 凭借其独特的一维纳米结构, 通过大的比表面积^[44]、优异的导电性^[45]、表面可修饰性 (如贵金属负载、分子印迹) 及生物相容性的协同作用^[46], 构建的传感器具有高灵敏度、毫秒级响应速度、强抗干扰性, 成为痕量检测亚硝酸盐的理想平台。当 SWCNTs 与金属纳米颗粒复合时, 二者能够产生协同效应。金属纳米颗粒可均匀地分散在 SWCNTs 表面, 不仅增大了电极的有效表面积, 还显著提高了电子转移效率。PHAM 等^[36]通过光刻和电化学沉积相结合的方法, 在 SWCNT 薄膜上修饰海胆状 Pd 纳米结构。这种复合结构使电极对亚硝酸盐氧化的电流响应比球形 Pd/SWCNT 电极高 1.5 倍, 检测限低至 0.25 $\mu\text{mol/L}$, 在 2~238 和 283~1230 $\mu\text{mol/L}$ 时呈现良好的线性关系, 展现出优异的检测性能。

此外, SWCNTs 因强范德华力存在溶解性差、分散性不佳和表面活性位点有限等问题, 限制了其在电化学传感器中的应用, 因而可通过对 SWCNTs 表面的特殊基团或分子进行修饰来增强 SWCNTs 的功能。ADEKUNLE 等^[47]通过强酸功能化处理将 SWCNTs 转化为羧基修饰的短链无帽结构, 显著增加了表面活性位点, 为后续金属纳米颗粒负载及电极修饰奠定基础。通过电沉积法在边缘平面热解石墨电极 (EPPGE) 上修饰钴和钴氧化物纳米颗粒, 并与化学处理后的 SWCNTs 复合。电化学测试表明, 钴纳米颗粒修饰电极较钴氧化物修饰电极具有更优的电子转移性能, 其中, EPPGE-SWCNT-Co 的电子传输最快, 这得益于 SWCNTs 与钴纳米颗粒的协同效应。该电极对亚硝酸盐的检测和电催化氧化效果显著, 在 pH 为 7.4 和 3.0 的条件下, 催化速率常数 (K) 约为 $3 \times 10^4 \text{ cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$, 检测限在 $\mu\text{mol/L}$

级别。

在材料科学领域, SWCNTs 与离子液体 (ILs) 之间存在独特的分子尺度协同作用, 这种协同作用增强了传感器对目标物质的选择性。BIJAD 等^[37]制备了 1-甲基-3-丁基咪唑溴盐 (1-M-3-BIBr) 和 CuO 修饰 SWCNTs 改性的碳糊电极 (CPE) (1-M-3-BIBr/CuO/SWCNTs/CPE), 用于食品中亚硝酸盐的测定。1-M-3-BIBr 与 CuO/SWCNTs 协同作用显著提升了电极对亚硝酸盐的电化学氧化效率及有效表面积。在优化条件下, 亚硝酸盐的检测限为 0.5 $\mu\text{mol/L}$, 线性范围为 1.0~10000 $\mu\text{mol/L}$ 。该电极成功应用于食品样品中亚硝酸盐的检测, 具有良好的稳定性和重现性, 干扰物质对检测结果影响较小。

1.2.2 MWCNTs 及其复合材料

MWCNTs 凭借大的比表面积、优异的导电性及生物相容性^[48], 在电化学传感器领域展现出高灵敏度、快速响应及低过电位的电催化性能。通过与金属纳米颗粒复合, 二者协同效应可进一步提升传感器的电催化性能。WAN 等^[38]通过简单的电化学沉积法, 将 Ag NPs 修饰在 MWCNTs 表面, 制备了 Ag NPs/MWCNTs 复合材料。该复合材料修饰的电极对亚硝酸盐表现出快速的电流响应, 检测限低至 0.095 $\mu\text{mol/L}$, 这得益于 Ag NPs 和 MWCNTs 的协同催化作用, 增大了工作电极的面积, 能为亚硝酸盐的氧化提供更多活性位点, 加快了电子转移速率。MWCNTs 导电性优异但功能单一, 金属氧化物虽导电性较差却具备较高的催化活性或独特的光电性能, 两者复合可协同优化, 显著提升材料的综合性能。DING 等^[39]通过水热法合成二氧化铈 (CeO_2), 将其与羧基化的 MWCNTs (c-MWCNT) 及炭黑 (CB) 复合, 构建了独特的纳米复合材料。该体系中, 一维 CB 与二维 c-MWCNT 形成互补导电网络, 有效提升了 CeO_2 的导电性及电子转移效率, 三者协同作用显著增加了催化活性位点。基于此复合材料的传感器在亚硝酸盐检测中表现出宽线性范围、高灵敏度及低检测限的优势。

MWCNTs 与 MOFs 复合通过多尺度协同效应可实现性能突破, LIU 等^[40]采用室温超声法, 在分散均匀的 MWCNTs 悬浮液中原位生长双金属 FeCo-MOF, 构建了 FeCo-MOF/MWCNTs 异质结构纳米复合材料。该复合体系中, 一维 MWCNTs 与三维 MOFs 的协同作用形成了独特的多孔结构, 既提供了丰富的催化活性位点, 又构建了高效的电子传输通道, 其检测线性范围为 5~5000 $\mu\text{mol/L}$, 检测限低至 1.68 $\mu\text{mol/L}$ 。此外, MWCNTs 还可通过引入功能基团实现性能跃升, DING 等^[41]通过羧基化

处理, 在 MWCNTs 表面引入羟基、羧基等官能团, 不仅改善了其在水溶液中的分散性, 还通过与金属-有机凝胶 (MOG-Cu) 中金属离子的配位作用, 增强了复合材料的结构稳定性与界面相容性。该传感器在最佳条件下, 在约 0.77 V (相对于饱和甘汞电极) 处的氧化峰电流与亚硝酸盐浓度呈正比, 线性范围为 0.3~100 $\mu\text{mol/L}$, 具有良好的抗干扰能力、高灵敏度、低检测限 (0.086 $\mu\text{mol/L}$)、令人满意的重现性和储存稳定性。

MWCNTs 与聚合物复合后产生协同效应, 其高的导电性、力学强度及热稳定性可有效弥补聚合物基体绝缘、脆性及热稳定性不足的缺陷, 而聚合物的轻质、柔韧性与易加工性则赋予复合材料多功能设计潜力。HAN 等^[42]采用层层自组装技术, 构建了多壁碳纳米管/金纳米颗粒/聚三聚氰胺 (MWCNTs/Au NPs/PM) 复合电极体系: 一维 MWCNTs 为 Au NPs 提供了高负载量的载体, Au NPs 催化促进了 PM 聚合, 三者协同形成高效催化界面。该传感器检测亚硝酸盐的线性范围为 0.4~1475 $\mu\text{mol/L}$, 检测限为 0.041 $\mu\text{mol/L}$ 。材料间的协同作用显著提升了传感器的检测性能。CHEN 等^[43]通过“一锅”水热法制备了壳聚糖固定的 $\text{Nb}_2\text{C}@\text{MWCNT}$ 复合材料, 并经 STAB 功能化修饰 GCE。其中, 壳聚糖作为超分子载体, 既增强了 $\text{Nb}_2\text{C}@\text{MWCNTs}$ -STAB 与电极表面的固定效果, 又通过强吸附作用加速目标物传质;

Nb_2C 与 MWCNTs 的复合提升了整体的导电性, STAB 修饰则通过静电作用强化了对亚硝酸盐的富集能力, 共同实现了传感器性能的优化。该传感器检测亚硝酸盐的线性范围为 0.1~100 和 100~2000 $\mu\text{mol/L}$, 检测限低至 0.022 $\mu\text{mol/L}$ 。

CNTs 及其复合材料兼具高机械强度、优异的导电性、超大比表面积和化学稳定性等特性。这些性能相互协同, 使其在电子器件、能源存储、传感器及生物医学等领域展现出广阔的应用前景。然而, 其发展仍面临多重挑战: 合成过程中金属催化剂的残留与结构缺陷导致性能不稳定; 大比表面积引发的团聚问题影响分散性; 潜在的毒性限制了生物医学应用的安全性; 金属与半导体 CNTs 的混合特性也制约了其在电子领域的精确应用。目前, 通过优化化学气相沉积和密度梯度离心等合成工艺, 可有效减少杂质; 表面功能化, 如氧化处理、聚合物接枝等能改善分散性和生物相容性; 与金属氧化物或聚合物复合, 则可进一步增强综合性能。

1.3 其他 CNs

在材料科学领域, CNs 凭借其独特的性能而备受关注。除常见的 GR 和 CNTs 外, CNFs、碳点、氮掺杂碳材料以及纳米碳等也展现出优异的特性, 在电化学传感器中应用广泛。尤其是在亚硝酸盐传感器的发展上, 这些材料近年来已成为研究热点, 显著推动了检测技术的进步 (表 3)。

表 3 其他基于 CNs 的电化学亚硝酸盐传感器
Table 3 Other electrochemical nitrite sensors based on carbon nanomaterials

材料	线性范围/($\mu\text{mol/L}$)	检测限/ ($\mu\text{mol/L}$)	样品	参考文献
蠕虫状金纳米线/碳纳米纤维-石墨烯杂化材料 (Au WNWs/CNFs-GR)	1.98~3770	1.24	河水基样品	[49]
氧化碳纤维纸 (OCFP)	0.1~3838.5	0.07	食品样品 (香肠、矿泉水等)	[50]
氮掺杂石墨烯量子点修饰氮掺杂碳纳米纤维 (NGQDs@NCNFs)	5~300、400~3000	3	香肠、泡菜、湖水、自来水	[51]
金@碳量子点-MXene 纳米复合材料 (Au@CQDs-MXene)	1~3200	0.078	自来水、腌制蔬菜	[52]
氟硼共掺杂多孔碳材料 (FB-CTPNI-PC)	100~9500	0.011	油田水	[53]
金纳米颗粒修饰铜基金属有机框架 (Cu-MOF/Au)	0.1~4000、4000~10000	0.082	环境水样 (如河水、自来水)	[54]
棒状 Co@碳纳米棒 (CoN-CRs)	0.5~4000、4000~8000	0.17	香肠样品、自来水	[55]
$\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{Cu-BDC}$ 纳米复合材料	1~2000	0.074	自来水、矿泉水	[56]
Cu^{2+} - Cu^+ /生物炭	1~300	0.63	自来水、矿泉水、香肠	[57]
铁氧化物/氮掺杂生物炭	10~160000 (CV 法)	0.32 (CV 法)	土壤、菠菜、芥菜	[58]
纳米生物炭	0~1400	2.08	矿泉水、白葡萄酒	[59]

注: BDC 为对苯二甲酸; CV 法为循环伏安法。

1.3.1 CNFs

CNFs 的纳米级直径与多样化 GR 片堆叠成鱼骨状、板状和平行状结构, 如图 3 所示^[60], 赋予其大的比表面积、优异的导电性及丰富边缘活性位点。

这种独特的微观构造不仅为电化学反应提供了充足的活性位点和高效的电子传输路径, 更通过纳米级孔径与片层间隙形成理想的物质传输通道, 从而在电化学传感器领域展现出显著的性能优势^[61]。

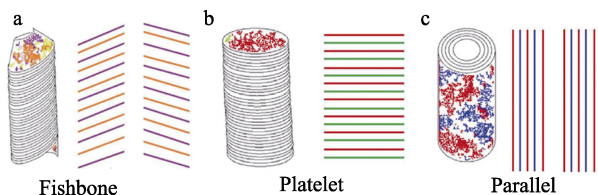


图 3 不同形式的碳纳米纤维：鱼骨状 (a)、板状 (b) 和平行状 (c)^[60]

Fig. 3 Different forms of CNFs: fishbone (a), platelet (b), and parallel (c)^[60]

LE 等^[49]通过简便合成法制备了蠕虫状杂化材料 Au WNWs/CNFs-GR。其中, Au WNWs 具有暴露缺陷多、开放比表面积大和活性位点丰富的结构特征, 展现出优异的电催化性能, 可高效促进亚硝酸盐的氧化反应; 而 CNFs-GR 杂化网络提供了大比表面积与良好的导电性, 为 Au WNWs 的沉积提供了理想的支撑。该杂化材料作为无黏合剂传感器, 在亚硝酸盐检测中展现出诸多优势, 如 $836 \mu\text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^2 / \text{mmol}$ 的高灵敏度、 $1.98 \sim 3770 \mu\text{mol/L}$ 的宽线性范围、 $1.24 \mu\text{mol/L}$ 的低检测限、良好的选择性、耐久性和重现性, 在实际水样检测中准确性高。ZHU 等^[50]研究发现, 空气退火处理的碳纤维纸 (OCFP) 可显著提升亚硝酸盐的电化学检测性能。通过空气退火, 增加了表面粗糙度、引入缺陷位点及含氧官能团, 优化了材料的电催化性能, 表面缺陷位点为亚硝酸盐氧化提供活性中心, 而羟基等含氧基团增强亲水性并参与电化学反应, 协同促进电荷转移。拉曼光谱与 XPS 分析表明, OCFP 的缺陷密度与含氧官能团含量显著增加。得益于上述结构变化, OCFP 在亚硝酸盐检测方面性能卓越。其检测限低至 $0.07 \mu\text{mol/L}$, 线性范围为 $0.1 \sim 3838.5 \mu\text{mol/L}$, 灵敏度高达 $930.4 \mu\text{A} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^2 / \text{mmol}$ 。不仅如此, OCFP 还具有良好的稳定性和重现性, 在实际食品样品检测中表现出色, 能够准确检测出样品中的亚硝酸盐含量。

1.3.2 CDs

CDs、碳量子点 (CQDs)、GR 量子点 (GQD) 同属光致发光纳米材料, 在生物医学、传感、催化、太阳能电池等领域应用前景广阔。近期, CDs 与 GQD 凭借其一系列独特性质, 在电化学传感领域的应用显著增多^[62]。CDs 为无定形碳基纳米颗粒, 表面富含羟基、羧基官能团, 而 CQDs 是 GR 衍生的二维晶态纳米片; 在亚硝酸盐传感中, GQD 通过氮掺杂 GR 结构的本征电催化活性直接氧化亚硝酸盐, 而 CDs 需与金属纳米颗粒复合, 依赖金属催化特性实现亚硝酸盐氧化检测^[51,63]。

FENG 等^[52]通过“一锅”绿色合成法制备了 Au@CQDs-MXene, 构建了高灵敏度亚硝酸盐电化学传感器。该复合材料中, Au 纳米颗粒与 CQDs 的

协同催化效应可加速亚硝酸盐的电化学氧化反应, 而 MXene 不仅凭借大比表面积提供丰富活性位点, 还与 Au 纳米颗粒形成了高效导电网络, 共同提升了电子传输效率。此外, Au@CQDs 的空间位阻效应有效抑制了 MXene 的团聚, 而 MXene 作为分散基质增强了复合材料的结构稳定性。该传感器检测亚硝酸盐具有高灵敏度、良好的稳定性、宽线性范围 ($1 \sim 3200 \mu\text{mol/L}$) 和出色的选择性, 检测限低至 $0.078 \mu\text{mol/L}$, 优于大多数已报道的采用差分脉冲伏安法 (DPV) 的传感器, 且成功应用于自来水和腌制蔬菜中亚硝酸盐的检测, 回收率良好。LI 等^[51]通过静电纺丝、后退火及水热法制备了 N 掺杂 GQD 修饰的 N 掺杂 CNFs (NGQDs@NCNFs), 并构建了亚硝酸盐电化学传感器。该复合材料的薄膜结构与高柔韧性为电极修饰提供了便利, 其中, NGQDs 均匀负载在 NCNFs 表面, 既避免了自身团聚以维持大比表面积, 又通过 NCNFs 的支撑作用形成了高效电子传输通道。基于该复合材料的传感器对亚硝酸盐的检测表现出优异的分析性能, 如宽线性范围 ($5 \sim 300 \mu\text{mol/L}$, $R^2=0.999$; $400 \sim 3000 \mu\text{mol/L}$, $R^2=0.997$)、低检测限 ($3 \mu\text{mol/L}$)、良好的重现性和选择性, 在香肠、泡菜、湖水和自来水中的检测回收率良好, 表明其在实际检测中具有应用潜力。

1.3.3 纳米多孔碳

纳米多孔碳材料作为 CNs 的一员, 具备大的比表面积、良好的导电性、丰富的孔隙结构、优异的化学稳定性、高导电性、化学惰性以及环境友好等诸多优势, 已广泛应用于构建高性能的电化学传感器, 为亚硝酸盐的检测提供了良好的解决方案。

杂原子掺杂可通过改变纳米多孔碳的电子结构、增加孔结构的复杂性以及提高化学稳定性来提升其性能。YALIKUN 等^[53]以煤焦油沥青正戊烷不溶物 (CTPNI) 为原料, 掺杂氟 (F) 和 B 制备了 FB-CTPNI-PC 材料修饰电极, 用于检测亚硝酸盐。FB-CTPNI-PC 材料表面相对光滑, 且有致密多孔结构, 这种结构为电解质离子传输提供了通道, 降低了扩散阻力, 能有效地提高材料的电化学性能, 进而提升对亚硝酸盐检测的效果。该电极对亚硝酸盐检测范围为 $0.1 \sim 9.5 \text{ mmol/L}$, 灵敏度达 $219.86 \text{ A} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$, 检测限为 $0.011 \mu\text{mol/L}$, 在实际油田水样检测中回收率为 $99.7\% \sim 103.4\%$ 。纳米多孔碳在多领域应用前景广阔, 制备缺陷结构是提升其性能的有效手段。MOHAMMADI 等^[64]采用纳米二氧化硅为硬模板、蔗糖为碳源、 KNO_3 为造孔剂, 通过硬模板法合成了高度缺陷介孔碳 (DMC)。实验表明, 缺陷密度的增加可显著提升电子转移速率, DMC 电极的有效异相电子转移速率常数相较于石

墨、MWCNTs 和 GR 大幅提高, 对亚硝酸盐检测具有积极意义。

1.3.4 MOFs

基于 MOFs 的亚硝酸盐传感器的研究近年来取得了显著的进展。MOFs 凭借其大比表面积、可调控结构及催化活性, 在电化学和光学检测领域展现出独特的优势。电化学传感器通过设计原始 MOFs、MOF 复合材料(如与 CNTs、贵金属纳米颗粒结合)及 MOF 衍生物(如碳基或金属氧化物材料), 显著提升了检测的灵敏度和稳定性^[65-66]。

CHEN 等^[54]构建了基于 Au NPs 修饰 Cu-MOF 的电化学传感器(Cu-MOF/Au), 将其用于亚硝酸盐的检测。该传感器利用 Cu-MOF 大比表面积和孔隙率, 防止 Au NPs 聚集、增加亚硝酸盐的吸附, 结合 Au NPs 高导电性和催化活性, 对亚硝酸盐氧化有协同催化作用。优化条件下, 线性范围为 0.1~4000 和 4000~10000 $\mu\text{mol/L}$, 检测限 0.082 $\mu\text{mol/L}$, 灵敏度在低浓度范围为 252 $\mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^2/\text{mmol}$ 。该平台选择性、稳定性和重现性良好, 在实际水样检测中回收率为 96.7%~104.4%。YANG 等^[55]通过聚乙炔吡咯烷酮诱导热解棒状 Co-ZIF-L, 制备了低维 Co@N-掺杂碳纳米棒(CoN-CRs), 并将其作为亚硝酸盐检测的传感器。CoN-CRs 具有独特的低维棒状结构, 继承了前驱体形态, 形成了多孔结构, 既增加了比表面积, 提供了更多的催化位点, 又促进了亚硝酸盐在电极界面的迁移。同时, CoN-CRs 中, 碳基质赋予高导电性, N 原子掺杂和 Co 粒子提供高活性, 共同提升其电催化性能, 由其构建的传感器检测亚硝酸盐具有线性范围宽、灵敏度高、检测限低, 且选择性好、重现性佳、稳定性强的优点, 实际应用于香肠样品和自来水中亚硝酸盐检测的回收率达 93.52%~104.90%, 为亚硝酸盐检测提供了一种高效且可靠的材料体系。AMALI 等^[56]构建了基于 Fe_2O_3 @Cu-BDC 纳米复合材料的亚硝酸盐电化学传感器, 该材料结合了 Cu-BDC 金属有机框架大比表面积、结构可调控的特性, 以及 Fe_2O_3 纳米颗粒良好的电催化活性。其中, Cu-BDC 的方形板状结构提供了较大的活性比表面积, 而 Fe_2O_3 纳米颗粒能够加速电子转移, 二者协同降低了复合材料的界面电子转移电阻, 提升了整体的导电性。基于该材料构建的传感器检测亚硝酸盐性能卓越, 线性范围为 1~2000 $\mu\text{mol/L}$, 检测限低至 0.074 $\mu\text{mol/L}$, 灵敏度高达 220.59 $\mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^2/\text{mmol}$, 还具备良好的选择性、重现性(RSD=1.91%)和稳定性(4 周后保留 91.4%原始电流)。其检测亚硝酸盐的氧化电位低至 0.55 V, 功耗低, 在实际水样检测中的回收率为 96.9%~99.2%, 为亚硝酸盐检测提供了可靠的技术

手段。

1.3.5 生物炭

生物炭因其大比表面积、多孔结构及表面丰富的含氧官能团, 在电化学传感器领域展现出显著的优势。通过酸、碱活化、金属纳米颗粒负载(如 Au、Ni 氢氧化物)或杂原子掺杂等改性策略, 能够显著提升其导电性和吸附能力, 从而实现对重金属、有机污染物及生物分子的高灵敏度检测^[67]。例如: 生物炭修饰的 CPE 或 GCE 通过静电吸附、离子交换或催化作用, 结合 DPV 等技术能够实现痕量目标物的快速检测, 检测限低至 μmol 级^[68]。此外, 生物炭与酶或抗体结合的生物传感器可进一步提高选择性, 应用于复杂样品(如血清、水样)的分析^[64]。该生物传感器具有低成本、环境友好及可再生等特性, 在环境监测、食品安全及生物医学领域具有广阔的应用前景。

CAO 等^[57]利用蛋壳膜(ESM)吸附废水中的 Cu^{2+} , 通过快速热解制备出含 Cu^{2+} - Cu^+ 的生物炭材料 Cu^{2+} - Cu^+ /生物炭, 用于电化学检测水中的亚硝酸盐。该材料通过蛋壳膜的三维多孔网络结构、 Cu^{2+} - Cu^+ 的协同作用以及生物炭的高导电性和催化活性, 实现了对亚硝酸盐的高灵敏度(30 $\mu\text{A}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^2/\text{mmol}$)和低检测限(0.63 $\mu\text{mol/L}$)的电化学检测, 成功应用于自来水、矿泉水和香肠中的亚硝酸盐检测。QU 等^[58]以废弃陈皮为原料合成铁氧化物/氮掺杂碳纳米复合材料, 用于亚硝酸盐的电化学检测。通过陈皮衍生生物炭的多孔结构、铁氧化物的催化活性及氮掺杂增强的导电性和活性位点, 该材料展现出宽线性范围(0.01~160 mmol/L, CV 法)和低检测限(0.32 $\mu\text{mol/L}$), 在土壤、菠菜和芥菜等实际环境样品中实现了 97.3%~104%的回收率, 为农业废弃物资源化利用和环境污染检测提供了绿色的解决方案。FERLAZZO 等^[59]利用橙皮废弃物制备了纳米生物炭, 开发了同时检测亚硝酸盐和亚硫酸盐的电化学传感器。通过生物炭的多孔结构、大比表面积及含氧官能团的协同作用, 该传感器在 0.01 mol/L PBS 溶液(pH 7.4)中对亚硝酸盐和亚硫酸盐(SO_3^{2-})展现出双氧化峰(0.45 和 0.67 V), 线性范围分别为 0~1400 和 0~3200 $\mu\text{mol/L}$, 检测限低至 2.08 和 43 $\mu\text{mol/L}$ 。实际应用中, 传感器在矿泉水和白葡萄酒中实现了 94%~102%的回收率, 为农业废弃物资源化和环境污染检测提供了低成本的解决方案。

在亚硝酸盐检测技术领域, 碳基纳米材料通过精准的结构调控, 显著提升了传感器的灵敏度, 其与功能材料的协同复合效应有效增强了电子传输效率及电催化活性。生物炭的引入在降低制备成本的

同时显著提升了环境友好性,而元素掺杂策略则通过优化表面化学性质,显著增强了检测的选择性和材料的稳定性。当前技术存在四方面核心局限:器件长期稳定性不足、复杂基质环境下的抗干扰能力尚未得到充分验证、部分纳米材料的制备工艺仍存在步骤繁琐问题、检测选择性易受共存氧化还原物质的干扰。未来技术改进可聚焦于以下维度:构建核-壳或多孔结构提升材料稳定性;开发复合涂层技术或分子印迹技术增强目标物选择性;采用一步水热合成或原位生长技术降低制备成本;加强传感器在实际环境中的长期性能测试;探索可回收材料,推动可持续检测技术发展。

2 结束语与展望

本综述系统总结了 CNs 在亚硝酸盐电化学传感器中的研究进展。碳基材料凭借大的比表面积、优异的导电性和表面活性位点,显著提升了传感器的检测性能,其检出限普遍达到 μmol 级,远低于食品与环境中亚硝酸盐的安全阈值。然而,该领域仍面临多重挑战:CNs 尺寸的精准调控、缺陷密度及分散性是制约传感器工业化进程的关键因素;界面固定技术的局限性导致活性材料脱落问题仍需突破;复杂基质中离子干扰问题亟需开发突破性、特异性识别元件。未来研究应重点聚焦以下方向:其一,构建多维度复合体系,如 MOFs/CNTs 异质结,协同优化电子传输效率与目标物选择性;其二,开发原位生长技术、激光雕刻技术等可控合成技术,实现材料一致性调控;其三,探索分子印迹技术,提升复杂基质抗干扰能力。随着纳米技术、人工智能及可持续材料科学的交叉融合,碳基传感器有望突破现有性能瓶颈,为食品安全监测与环境污染防控提供更高效、可靠的技术支撑。

参考文献:

- [1] ZHANG Y, ZHANG Y J, JIA J L, *et al.* Nitrite and nitrate in meat processing: Functions and alternatives[J]. *Current Research in Food Science*, 2023, 6: 100470.
- [2] FANG H (方红). Discussion on the antirust of phosphated metal parts by nitrite[J]. *Modern Salt and Chemical Industry (现代盐化工)*, 2024, 51(6): 64-65.
- [3] BUTLER A R, FEELISCH M. Therapeutic uses of inorganic nitrite and nitrate: From the past to the future[J]. *Circulation*, 2008, 117(16): 2151-2159.
- [4] KOTOPOULOU S, ZAMPELAS A, MAGRIPLIS E. Dietary nitrate and nitrite and human health: A narrative review by intake source[J]. *Nutrition Reviews*, 2022, 80(4): 762-773.
- [5] MA L S, HU L, FENG X Y, *et al.* Nitrate and nitrite in health and disease[J]. *Aging and Disease*, 2018, 9(5): 938.
- [6] WANG Q H, MA S F, HUANG H W, *et al.* Highly sensitive and selective spectrofluorimetric determination of nitrite in food products with a novel fluorogenic probe[J]. *Food Control*, 2016, 63: 117-121.
- [7] LIN S Q, DENG H, JIA B Z, *et al.* Rapid pre-analysis derivatization-enabled high-throughput immunoassay for nitrite detection in foods[J]. *LWT*, 2024, 207: 116624.
- [8] XIAO Y J, LONG X Q, ZHANG X, *et al.* Enhanced chemiluminescence by carbon dots for rapid detection of bisphenol A and nitrite[J]. *Food Chemistry*, 2025, 463: 141374.
- [9] JOBGEN W S, JOBGEN S C, LI H, *et al.* Analysis of nitrite and nitrate in biological samples using high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography B*, 2007, 851(1/2): 71-82.
- [10] CAMPANELLA B, ONOR M, PAGLIANO E. Rapid determination of nitrate in vegetables by gas chromatography mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 980: 33-40.
- [11] YAN M, YU B, HAN D X, *et al.* Research progress on nitrite electrochemical sensor[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2018, 46(2): 147-155.
- [12] LI X J, PING J F, YING Y B. Recent developments in carbon nanomaterial-enabled electrochemical sensors for nitrite detection[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 113: 1-12.
- [13] ADHIKARI B R, GOVINDHAN M, CHEN A. Carbon nanomaterials based electrochemical sensors/biosensors for the sensitive detection of pharmaceutical and biological compounds[J]. *Sensors*, 2015, 15(9): 22490-22508.
- [14] YANG C, DENNO M E, PYAKUREL P, *et al.* Recent trends in carbon nanomaterial-based electrochemical sensors for biomolecules: A review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 887: 17-37.
- [15] MALEKI N, SAFAVI A, TAJABADI F. High-performance carbon composite electrode based on an ionic liquid as a binder[J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(11): 3820-3826.
- [16] JACOBS C B, PEAIRS M J, VENTON B J. Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2010, 662(2): 105-127.
- [17] LIN C H, HSIAO C Y, HUNG C H, *et al.* Ultrasensitive detection of dopamine using a polysilicon nanowire field-effect transistor[J]. *Chemical Communications*, 2008(44): 5749-5751.
- [18] WU S X, HE Q Y, TAN C L, *et al.* Graphene-based electrochemical sensors[J]. *Small*, 2013, 9(8): 1160-1172.
- [19] LAVAL A T. Synthesis and utilisation of graphene for fabrication of electrochemical sensors[J]. *Talanta*, 2015, 131: 424-443.
- [20] KUILA T, BOSE S, MISHRA A K, *et al.* Chemical functionalization of graphene and its applications[J]. *Progress in Materials Science*, 2012, 57(7): 1061-1105.
- [21] MEHMETI E, STANKOVIĆ D M, HAJRIZI A, *et al.* The use of graphene nanoribbons as efficient electrochemical sensing material for nitrite determination[J]. *Talanta*, 2016, 159: 34-39.
- [22] YUAN X M, CHEN J Y, LING Y H, *et al.* A facile and efficient nitrite electrochemical sensor based on N,O co-doped porous graphene film[J]. *Microchemical Journal*, 2022, 178: 107361.
- [23] YU R C, CHEN M J, LI X R, *et al.* An ultrasensitive electrochemical sensor based on boron-doped porous graphene for efficient detection of nitrite in food[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2024, 132: 106314.
- [24] KUNG C W, LI Y S, LEE M H, *et al.* *In situ* growth of porphyrinic metal-organic framework nanocrystals on graphene nanoribbons for the electrocatalytic oxidation of nitrite[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(27): 10673-10682.
- [25] LIU Z Y, SHAN X H, XUE Q, *et al.* Efficient detection of nitrite in water based on an Au/NiO/Rh trimetallic composite modified laser-induced graphene electrode prepared by one-step electrodeposition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145486.
- [26] MORADI A H, DEGHAN P, ALIPOUR E, *et al.* Detection of nitrite using a novel electrochemical sensor based on palladium/zinc oxide/graphene oxide nanocomposite[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2024, 104(2): 373-388.

- [27] LI G L, XIA Y H, TIAN Y L, *et al.* Recent developments on graphene-based electrochemical sensors toward nitrite[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(12): B881.
- [28] IKHSAN N I, RAMESHKUMAR P, PANDIKUMAR A, *et al.* Facile synthesis of graphene oxide-silver nanocomposite and its modified electrode for enhanced electrochemical detection of nitrite ions[J]. *Talanta*, 2015, 144: 908-914.
- [29] ZHANG F H, YUAN Y W, ZHENG Y Q, *et al.* A glassy carbon electrode modified with gold nanoparticle-encapsulated graphene oxide hollow microspheres for voltammetric sensing of nitrite[J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184: 1565-1572.
- [30] SIVAKUMAR M, SAKTHIVEL M, CHEN S M, *et al.* An electrochemical selective detection of nitrite sensor for polyaniline doped graphene oxide modified electrode[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12(6): 4835-4846.
- [31] LIU H, GUO K, LYU J, *et al.* A novel nitrite biosensor based on the direct electrochemistry of horseradish peroxidase immobilized on porous Co_3O_4 nanosheets and reduced graphene oxide composite modified electrode[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 238: 249-256.
- [32] JAMALUDDIN R Z A R, HENG L Y, TAN L L, *et al.* Electrochemical biosensor for nitrite based on polyacrylic-graphene composite film with covalently immobilized hemoglobin[J]. *Sensors*, 2018, 106(5): 41-48.
- [33] ZHANG M, LI J. Carbon nanotube in different shapes[J]. *Materials Today*, 2009, 12(6): 12-18.
- [34] BALASUBRAMANIAN K, BURGHARD M. Chemically functionalized carbon nanotubes[J]. *Small*, 2005, 1(2): 180-192.
- [35] SCHNORR J M, SWAGER T M. Emerging applications of carbon nanotubes[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(3): 646-657.
- [36] PHAM X H, LI C A, HAN K N, *et al.* Electrochemical detection of nitrite using urchin-like palladium nanostructures on carbon nanotube thin film electrodes[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 193: 815-822.
- [37] BIJAD M, KARIMI-MALEH H, FARSI M, *et al.* Simultaneous determination of amaranth and nitrite in foodstuffs via electrochemical sensor based on carbon paste electrode modified with CuO/SWCNTs and room temperature ionic liquid[J]. *Food Analytical Methods*, 2017, 10: 3773-3780.
- [38] WAN Y, ZHENG Y F, WAN H T, *et al.* A novel electrochemical sensor based on Ag nanoparticles decorated multi-walled carbon nanotubes for applied determination of nitrite[J]. *Food Control*, 2017, 73: 1507-1513.
- [39] DING S W, AO J L, SHU T. $\text{CeO}_2/\text{MWCNT}/\text{carbon black}$ modified electrode for improving the performance of electrochemical nitrite sensor[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2025, 172(1): 017513.
- [40] LIU K K, CHEN Y N, DONG X L, *et al.* Bimetallic FeCo metal-organic-frameworks anchored multi-walled carbon nanotubes for electrochemical nitrite sensing[J]. *Electrochimica Acta*, 2023, 456: 142441.
- [41] DING F, ZHANG G, CHEN C P, *et al.* A metal-organic gel-carbon nanotube nanocomposite for electrochemical detection of nitrite[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3(2): 761-768.
- [42] HAN E, LI L, GAO T, *et al.* Nitrite determination in food using electrochemical sensor based on self-assembled $\text{MWCNTs}/\text{AuNPs}/\text{poly-melamine}$ nanocomposite[J]. *Food Chemistry*, 2024, 437: 137773.
- [43] CHEN Y F, WATERHOUSE G I N, QIAO X G, *et al.* Sensitive analytical detection of nitrite using an electrochemical sensor with STAB-functionalized $\text{Nb}_2\text{C}/\text{MWCNTs}$ for signal amplification[J]. *Food Chemistry*, 2022, 372: 131356.
- [44] BIRCH M E, RUDA-EBERENZ T A, CHAI M, *et al.* Properties that influence the specific surface areas of carbon nanotubes and nanofibers[J]. *Annals of Occupational Hygiene*, 2013, 57(9): 1148-1166.
- [45] MIYATA Y, YANAGI K, MANIWA Y, *et al.* Highly stabilized conductivity of metallic single wall carbon nanotube thin films[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(10): 3591-3596.
- [46] KAROUSIS N, TAGMATARCHIS N, TASIS D. Current progress on the chemical modification of carbon nanotubes[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(9): 5366-5397.
- [47] ADEKUNLE A S, PILLAY J, OZOEMENA K I. Probing the electrochemical behaviour of SWCNT-cobalt nanoparticles and their electrocatalytic activities towards the detection of nitrite at acidic and physiological pH conditions[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(14): 4319-4327.
- [48] OLIVEIRA T M B F, MORAIS S. New generation of electrochemical sensors based on multi-walled carbon nanotubes[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(10): 1925.
- [49] LE H T, TRAN D T, KIM N H, *et al.* Worm-like gold nanowires assembled carbon nanofibers-CVD graphene hybrid as sensitive and selective sensor for nitrite detection[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 583: 425-434.
- [50] ZHU W X, ZHANG Y, GONG J D, *et al.* Surface engineering of carbon fiber paper toward exceptionally high-performance and stable electrochemical nitrite sensing[J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(11): 2980-2987.
- [51] LI L B, LIU D, WANG K, *et al.* Quantitative detection of nitrite with N-doped graphene quantum dots decorated N-doped carbon nanofibers composite-based electrochemical sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 252: 17-23.
- [52] FENG X W, HAN G D, CAI J H, *et al.* Au@carbon quantum dots- MXene nanocomposite as an electrochemical sensor for sensitive detection of nitrite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 607: 1313-1322.
- [53] YALIKUN N, GONG H Z, LIU C F. Fluorine and boron co doped porous carbon materials as an electrochemical platform in trace-level sodium nitrite sensing[J]. *Microchemical Journal*, 2024, 207: 111769.
- [54] CHEN H Y, YANG T, LIU F Q, *et al.* Electrodeposition of gold nanoparticles on Cu-based metal-organic framework for the electrochemical detection of nitrite[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 286: 401-407.
- [55] YANG Z F, ZHOU X Y, YIN Y Q, *et al.* Metal-organic framework derived rod-like Co@carbon for electrochemical detection of nitrite[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 911: 164915.
- [56] AMALI R K A, LIM H N, IBRAHIM I, *et al.* A copper-based metal-organic framework decorated with electrodeposited Fe_2O_3 nanoparticles for electrochemical nitrite sensing[J]. *Microchimica Acta*, 2022, 189(9): 356.
- [57] CAO L Q, KANG Z W, DING Q, *et al.* Rapid pyrolysis of Cu^{2+} -polluted eggshell membrane into a functional $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^+/\text{biochar}$ for ultrasensitive electrochemical detection of nitrite in water[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 723: 138008.
- [58] QU K, HU X, LI Q L. Electrochemical environmental pollutant detection enabled by waste tangerine peel-derived biochar[J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 131: 109617.
- [59] FERLAZZO A, BRESSI V, ESPRO C, *et al.* Electrochemical determination of nitrites and sulfites by using waste-derived nanobiochar[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 928: 117071.
- [60] KUNDU A, SHETTI N P, BASU S, *et al.* Versatile carbon nanofiber-based sensors[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2022, 5(9): 4086-4102.
- [61] YU P (余澎), SHI C Q (史创奇), WANG W D (王闻达), *et al.* Carbon nanotube arrays in electrochemistry[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2215-2224, 2267.
- [62] HASSANVAND Z, JALALI F, NAZARI M, *et al.* Carbon nanodots in electrochemical sensors and biosensors: A review[J]. *ChemElectroChem*, 2021, 8(1): 15-35.

- polyaromatic molecules as high-performance lithium-ion battery anodes[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 412-421.
- [63] SUN J Y, LI Y C, LYU L Z, *et al.* Selective adsorption of electrolyte anions with chitosan skin producing LiF-enriched solid electrolyte interphase for Si-based lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(52): 2410693.
- [64] WANG Z Y, YAO M, LUO H, *et al.* Rational design of ion-conductive layer on Si anode enables superior-stable lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2024, 20(5): 2306428.
- [65] HU T J, ZHOU H C, TANG J J, *et al.* Stable lithium storage with strong-grain sustained pinning-reinforced nanocrystalline silicon[J]. *Energy & Environmental Science*, 2024, 17(17): 6377-6392.
- [66] SHIN H J, HWANG J Y, KWON H J, *et al.* Sustainable encapsulation strategy of silicon nanoparticles in microcarbon sphere for high-performance lithium-ion battery anode[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(37): 14150-14158.
- [67] GU L H, HAN J J, CHEN M F, *et al.* Enabling robust structural and interfacial stability of micron-Si anode toward high-performance liquid and solid-state lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 52: 547-561.
- [68] FU J (付举), MA X Y (马星阳), XIE W N (谢雯娜), *et al.* Advances in the expansion mechanism and modification of silicon-based anode for lithium-ion batteries[J/OL]. *Materials Reports (材料导报)*, 2024, 1-20[2024-09-23]. <https://link.cnki.net/urlid/50.1078.TB.20240921.1712.012>. DOI: 10.11896/cldb.24070028.
- [69] ZHAO J F, WEI W X, XU N, *et al.* Dealloying synthesis of silicon nanotubes for high-performance lithium ion batteries[J]. *ChemPhysChem*, 2022, 23(9): e202100832.
- [70] CHEN N, SABET M, SAPKOTA N, *et al.* Bioderived silicon nano-quills: Synthesis, structure and performance in lithium-ion battery anodes[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26(8): 4691-4702.
- [71] DI F, GU X, CHU Y, *et al.* Enhanced stability and kinetic performance of sandwich Si anode constructed by carbon nanotube and silicon carbide for lithium-ion battery[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 670: 204-214.
- [72] WEI Y W, WANG T, WANG J X, *et al.* Scalable synthesis of Si nanosheets as stable anodes for practical lithium-ion batteries[J]. *Small Methods*, 2024, 8(12): 2400069.
- [73] RYU J, HONG D, CHOI S, *et al.* Synthesis of ultrathin Si nanosheets from natural clays for lithium-ion battery anodes[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(2): 2843-2851.
- [74] SUN L, XIE J, HUANG S C, *et al.* Rapid CO₂ exfoliation of Zintl phase CaSi₂-derived ultrathin free-standing Si/SiO_x/C nanosheets for high-performance lithium storage[J]. *Science China Materials*, 2022, 65(1): 51-58.
- [75] REN Y, XIANG L Z, YIN X C, *et al.* Ultrathin Si nanosheets dispersed in graphene matrix enable stable interface and high rate capability of anode for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(16): 2110046.
- [76] WU H, DU N, SHI X X, *et al.* Rational design of three-dimensional macroporous silicon as high performance Li-ion battery anodes with long cycle life[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 331: 76-81.
- [77] MA J J, ZHANG H, LIU R Q, *et al.* In-situ processing nano-porous silicon into 3D conductive structure as high-capacity anode for lithium-ion batteries[J]. *Science China Materials*, 2023, 66(2): 493-504.
- [78] ZOU X C, LI M, LI H, *et al.* Three-dimensional CNTs boosting the conductive confinement structure of silicon/carbon anodes in lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155573.
- [79] LI Z K (李子坤), WEI Q (魏沁), ZHOU H J (周豪杰), *et al.* Research progress of micron silicon-based materials for lithium ion batteries[J]. *Carbon Techniques (炭素技术)*, 2023, 42(3): 1-9.
- [80] YI R, DAI F, GORDIN M L, *et al.* Micro-sized Si-C composite with interconnected nanoscale building blocks as high-performance anodes for practical application in lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(3): 295-300.
- [81] SOHN H, KIM D H, YI R, *et al.* Semimicro-size agglomerate structured silicon-carbon composite as an anode material for high performance lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 334: 128-136.
- [82] LI F Z, XU Y, CHEN L, *et al.* A 3D flexible conductive network skeleton by SWCNT-COOH and PVA-PAA enabling high performance for Si anode[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156644.
- [83] CHEN T, WU J, ZHANG Q L, *et al.* Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 363: 126-144.
- [84] YANG Z, YANG Y Z, LI Z L, *et al.* A scalable and effective strategy for boosting the initial coulombic efficiency of silicon suboxide anode[J]. *Energy Material Advances*, 2024, 1: 374-383.
- [85] SUN L, JIANG X W, LIU Y, *et al.* Batch-scale synthesis and interfacially enhanced stability of silicon suboxide-based anodes toward high-performance lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(32): 42343-42351.
- [86] YAN G Q (闫共琴), XU T Q (徐天齐). Preparation and electrochemical property of silicon-carbon composite films used as anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Functional Materials and Devices (功能材料与器件学报)*, 2022, 28(3): 272-279.
- [87] YANG L, LI S N, ZHANG Y M, *et al.* Multi-scale design of silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries: A review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 97(10): 30-45.
- [88] KIM M J, LEE I, LEE J W, *et al.* A novel structured Si-based composite with 2D structured graphite for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Small*, 2024, 20(49): 2405005.

(上接第 949 页)

- [63] ZHANG S, LIU X Y, HUANG N, *et al.* Sensitive detection of hydrogen peroxide and nitrite based on silver/carbon nanocomposite synthesized by carbon dots as reductant via one step method[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211: 36-43.
- [64] MOHAMMADI N, ADEH N B, NAJAFI M. Synthesis and characterization of highly defective mesoporous carbon and its potential use in electrochemical sensors[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(40): 33419-33425.
- [65] LI X S, ZOU X, CHEN W Y, *et al.* High sensitivity detection of nitrite electrochemical sensor modified with MOF composite materials[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(12): 127514.
- [66] YANG Z F, ZHONG Y Y, ZHOU X Y, *et al.* Metal-organic framework-based sensors for nitrite detection: A short review[J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2022, 16(2): 1572-1582.
- [67] SARAVANAN A, KUMAR P S. Biochar derived carbonaceous material for various environmental applications: Systematic review[J]. *Environmental Research*, 2022, 214: 113857.
- [68] KALINKE C, DE OLIVEIRA P R, BONACIN J A, *et al.* State-of-the-art and perspectives in the use of biochar for electrochemical and electroanalytical applications[J]. *Green chemistry*, 2021, 23(15): 5272-5301.