

面向神经递质多巴胺检测的 原位 ZnS/石墨烯电化学传感器

余浩, 车琪, 韩昱亭, 马延昊, 季欣, 艾珂, 成永红
(西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 针对临床诊断与生理学研究中对多巴胺超痕量、即时检测(POCT)的需求,为克服传统器件灵敏度受限与工程可靠性低的难题,研制了一种基于 ZnS/石墨烯异质结的多巴胺电化学传感器,实现了 100 pmol/L 级超低检出限。采用无转移原位构建策略,通过化学气相沉积在蓝宝石基底直接生长少层石墨烯,然后利用受控氧等离子体改性结合脉冲电沉积工艺,实现了 ZnS 纳米晶在石墨烯表面沿(111)晶面为主的致密、择优取向生长。研究表明:原位异质结的形成有利于界面电荷转移,同时避免了传统转移工艺引入的界面污染风险;构建的多巴胺电化学传感器检测性能优异,动态响应范围覆盖 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$,且具有高稳定性以及高浓度尿酸和抗坏血酸等干扰下的优异选择性;在胎牛血清实际样本检测中,加标回收率可达 96.0%~102.4%。该研究可为生理体液中多巴胺的超痕量检测提供一种微纳器件方案,为进一步研制低成本、高精度的集成化 POCT 医疗终端构筑了核心硬件基础,在基层医疗与个人健康管理领域具有重要的应用前景。

关键词: ZnS/石墨烯异质结;原位构建;多巴胺电化学传感器;等离子体改性;脉冲电沉积;即时检测

中图分类号: TM23 文献标志码: A

DOI: 10.7652/xjtuxb202608013 文章编号: 0253-987X(2026)08-0149-11

An *In-Situ* Constructed ZnS/Graphene Electrochemical Sensor for Neurotransmitter Dopamine Detection

YU Hao, CHE Qi, HAN Yuting, MA Yanhao, JI Xin, AI Ding, CHENG Yonghong
(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To meet the demand for the ultra-trace point-of-care testing (POCT) of dopamine in clinical diagnosis and physiological research, and to address the limited sensitivity and poor engineering reliability of conventional devices, a dopamine electrochemical sensor based on a ZnS/graphene heterojunction was developed, achieving an ultra-low detection limit at the 100 pmol/L level. A transfer-free *in-situ* construction strategy was adopted. Few-layer graphene was directly grown on a sapphire substrate via chemical vapor deposition. Subsequently, highly dense, preferentially oriented growth of ZnS nanocrystals, predominantly along the (111) plane, was achieved on the graphene surface using controlled oxygen plasma modification combined with pulsed electrodeposition. The results demonstrate that the formation of the *in-situ* heterojunction facilitates interfacial charge transfer and avoids the risk of interfacial contamination introduced by

conventional transfer processes. The fabricated dopamine electrochemical sensor exhibits excellent detection performance, featuring a broad dynamic response range from 1×10^{-4} to $1 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$, along with high stability and excellent selectivity against interferences from high concentrations of uric acid and ascorbic acid. Furthermore, the spiked recovery rates ranged from 96.0% to 102.4% in real-sample analysis using fetal bovine serum. This study provides a micro-nano device solution for the ultra-trace detection of dopamine in physiological fluids, lays a core hardware foundation for the further development of low-cost, high-precision integrated POCT medical terminals, and demonstrates significant application prospects in primary healthcare and personalized health management.

Keywords: ZnS/graphene heterojunction; in-situ construction; dopamine electrochemical sensor; plasma modification; pulse electrodeposition; point-of-care testing

多巴胺(DA)作为人体内的关键神经递质,在情绪调节、运动控制、奖惩机制及内分泌稳态维持等方面发挥着核心作用^[1]。研究表明,多巴胺可经生理性转运及特定代谢过程反映于外周体液中,其浓度的异常波动与多种神经退行性疾病的病理过程密切相关^[1-2]。例如,帕金森病患者脑内黑质致密部多巴胺能神经元的变性死亡,导致纹状体区域及体液中多巴胺浓度显著降低^[3];而阿尔兹海默病或精神分裂症患者则常伴随多巴胺代谢通路的异常亢进或紊乱^[1]。鉴于此类变化通常早于震颤、认知障碍等临床症状的出现,精准检测体液中多巴胺浓度,不仅可辅助此类疾病的早期筛查与疗效评估^[2],更对揭示神经系统-内分泌调控机制的生理学研究方面具有重要价值^[1]。然而,生理体液中多巴胺含量极低($10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ mol/L}$)^[4],且常与高浓度抗坏血酸、尿酸等活性干扰物质共存,临床检测中还需多级稀释以规避基质效应,这对多巴胺检测技术的灵敏度、抗干扰能力及稳定性提出了严苛要求。当前,多巴胺检测主要采用荧光光谱分析、高效液相色谱(HPLC)、酶联免疫吸附测定(ELISA)等方法^[5],虽准确度高,但分析周期冗长,成本高昂,严重依赖专用仪器和专业人员,限制了其在基层医疗和个人健康管理场景应用。

当前,随着“健康中国2030”规划纲要的深入推进^[6],以及“主动健康”国家战略全面布局^[7],亟需开发适用于唾液、汗液或微量血等无创/微创样本,面向多巴胺即时检测(POCT)的传感器件,辅助临床诊断,支撑精准医疗下沉化的发展趋势。此类器件有望与可穿戴设备及家庭化健康管理终端深度融合,构建起“个人-家庭-云端”覆盖的健康监测生态;通过对生理体液中高频次、长周期的超痕量多巴胺波动追踪,实现神经退行性疾病从被动医疗向主动预防的突破。电化学传感器凭借响应迅速、易于集

成等优势,已成为研制POCT医疗终端的理想选择^[8],其核心在于构建兼具高电化学活性中心与高速电子传输通道的传感电极^[9-13]。但在迈向实用化过程中,仍面临两大挑战。一是超痕量检测灵敏度受限,难以在汗液、唾液等复杂基质中提取到亚纳摩尔级多巴胺的有效信号。在现有研究中,基于贵金属纳米材料的传感电极虽已展现出良好性能^[9-10],但其在负载过程中易发生团聚^[14],导致活性下降;同时,昂贵的成本也限制了大规模应用。二是器件工程化可靠性不足,现有的复合传感电极多采用滴涂或转移工艺^[11-13],易引入界面污染,且在复杂体液环境中易发生脱落,影响器件规模化制造和长期可靠性。

石墨烯因超高的载流子迁移率与巨大的比表面积,被视为构建电化学传感电极的理想基底^[15],但其零带隙特性与化学惰性往往限制了传感选择性^[16]。由此,可将石墨烯与过渡金属硫化物复合,在保持高导电性的同时引入电化学活性中心^[17]。其中,硫化锌(ZnS)因优异的物理化学活性^[18]和生物相容性^[19]备受关注,但宽带隙特性导致电荷传输效率受限^[20]。通过构建ZnS/石墨烯异质结,利用石墨烯提供快速电子通道协同ZnS高活性表面,有望提高多巴胺检测性能。尽管一些工作已证实了硫化物/石墨烯复合体系对多巴胺高灵敏检测的潜力^[12-13],但其多依赖于物理滴涂等非原位电极制备工艺,难以满足POCT医疗终端对超痕量检出限与工程化可靠性的严苛要求。

本文研制了一种基于无转移原位构建策略的ZnS/石墨烯异质结电化学传感器,可面向复杂生理体液中多巴胺的超痕量POCT需求。原位异质结的构建有利于界面电荷转移并避免了界面污染风险,克服了传统器件超痕量检测灵敏度受限和工程化可靠性不足的难题。该传感器具备 100 pmol/L 级的超低检出限,以及在复杂生物基质中优异的抗

干扰能力与长期稳定性,为生理体液中多巴胺的超痕量检测提供了一种具有潜力的微纳器件方案,也为进一步研制低成本、高精度的集成化 POCT 医疗终端构筑了核心硬件基础,在基层医疗与个人健康管理领域具有重要的应用前景。

1 实验部分

1.1 ZnS/石墨烯异质结传感电极制备

本文提出了一种氧等离子体改性结合脉冲电沉积的原位异质结构建策略,以制备高性能传感电极,其过程如图 1 所示。首先,采用低压化学气相沉积(LPCVD)方法,以甲烷为前驱体,氩气和氢气为载气(体积分数均为 99.999%),在尺寸为 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的蓝宝石基底(C-plane 晶面)上制备石墨烯,具体流程可参考课题组前期工作^[21]。随后,利用功率为 40 W 的氧等离子体清洗机(Diener ZEPTO)对该石墨烯进行表面改性,优选氧气流速为 20 mL/min,腔体气压为 30 Pa,处理时间为 10 s。最后,通过电沉积工艺在改性石墨烯表面生长 ZnS 纳米颗粒,从而原位构建层状 ZnS/石墨烯异质结材料。

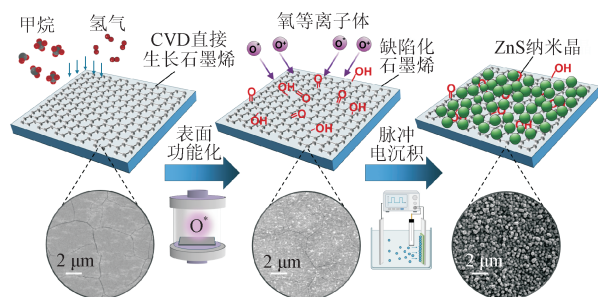


图1 ZnS/石墨烯异质结传感电极制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of ZnS/graphene heterojunction sensing electrode preparation

电沉积采用三电极体系:以改性石墨烯为工作电极,铂片为对电极,银/氯化银(Ag/AgCl)为参比电极。电解液由含有七水硫酸锌($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 mmol/L)、硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 100 mmol/L)、二水柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100 mmol/L)和酒石酸($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, 50 mmol/L)的混合溶液组成,并采用稀硫酸调节 $\text{pH} = 5$ 。为研究电沉积模式对 ZnS 成核与生长的影响,在沉积电位为 -1.2 V (相对参比)、沉积时间为 900 s 的条件下,进行恒电位沉积作为对照实验。在此基础上,针对本文工作电极与电解液体系优化脉冲电沉积参数,采用周期为 1 s 的单极性矩形脉冲,电压幅值为 -1.2 V (相对参

比),脉冲导通时间 $T_{\text{on}} = 0.4\text{ s}$,脉冲关断时间 $T_{\text{off}} = 0.6\text{ s}$,总沉积时间为 900 s。沉积完成后,样品经去离子水清洗,并于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥。

1.2 电化学传感器制备

采用三电极体系构建电化学传感器,其结构如图 2 所示。工作电极为蓝宝石基底上原位构建的 ZnS/石墨烯异质结电极,通过图案化干法刻蚀工艺对其活性工作区域(尺寸为 $0.5\text{ cm} \times 0.5\text{ cm}$)进行限定,以确保与待测液接触面积一致性。对电极和参比电极分别选用钨针、Ag/AgCl。为实现可靠的电学连接与测试,采用电子束蒸镀,在异质结表面制备厚度为 20 nm 的图案化金电极作为测试接口,并借助原子层沉积,在金电极接口区域生长厚度为 10 nm 的二氧化硅(SiO_2)介质层作为钝化层,以避免接口与待测液接触导致的短路及杂散电流干扰。

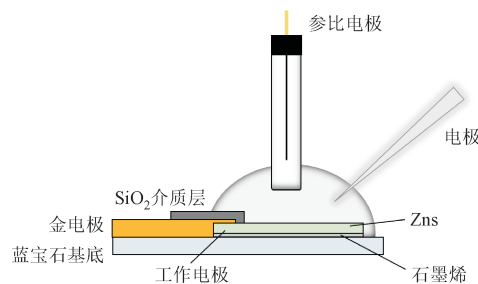


图2 ZnS/石墨烯异质结电化学传感器示意图

Fig.2 Schematic diagram of ZnS/graphene heterojunction electrochemical sensor

1.3 传感器表征与测试

在传感器的构建及优化过程中,采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Zeiss GeminiSEM 500)表征材料的微观形貌;采用共聚焦拉曼光谱仪(Raman, Renishaw inVia)分析材料的晶格结构,激光波长为 532 nm;采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)和 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher K-Alpha)分析材料的晶体结构与表面化学组成。

室温下,采用 1.2 节所述的三电极体系,基于 CS 电化学工作站(武汉科思特仪器)完成传感器的电化学测试。为排除溶解氧干扰,所有溶液在测试前均通过氮气洗气脱氧。电化学阻抗谱(EIS)测试在含有铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 5 mmol/L)、亚铁氰化钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 5 mmol/L)和氯化钾(KCl, 0.1 mol/L)的电化学探针溶液中进行,频率范围为 $0.1 \sim 100.0\text{ kHz}$,交流电压振幅为 10 mV。差分脉冲伏安(DPV)参数设置如下:电位范围为 $-0.3 \sim -0.6\text{ V}$,脉冲幅度为 200 mV,脉冲宽度为 20 ms,脉

冲周期为 100 ms。

传感器性能评估所使用的试剂均为分析纯,包括多巴胺、抗坏血酸(AA)、尿酸(UA)、过氧化氢(H_2O_2)和葡萄糖(Glucose)。采用磷酸盐缓冲盐水(PBS, $1\times$, $\text{pH}=7.2\sim 7.4$)作为溶剂,配制和稀释出不同浓度梯度的待测液。定义传感器电响应 S 为 DPV 氧化峰电流相对于背景电流的变化率,计算式为

$$S = (I_r - I_0)/I_0 \quad (1)$$

式中: I_r 为传感器在不同浓度多巴胺溶液中的 DPV 氧化峰电流; I_0 为传感器在纯 PBS 缓冲液中的背景电流。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯表面功能化调控

化学气相沉积(CVD)生长的石墨烯表面因缺乏悬挂键呈现高度的化学惰性,难以作为金属离子的有效成核中心^[22]。为改善其界面并引入活性锚定位点,采用氧等离子体技术,对蓝宝石基底上直接生长的石墨烯进行受控表面修饰,结果表明:优化的等离子体改性时间为 10 s,且适量活性位点的引入能诱导 ZnS 均匀成核,也能避免过度刻蚀对石墨烯骨架的破坏。

图 3 展示了氧等离子体改性前、后石墨烯的微观形貌。由图可见,直接 CVD 生长的石墨烯在改性前呈现典型的二维薄膜特征,整体平整致密且洁净,仅可见生长过程中因热膨胀系数失配形成的少量皱褶与晶界。然而,在氧等离子体改性后,石墨烯表面出现均匀高密度的纳米亮点与细微起伏,且膜层整体未出现破裂或大面积孔洞,表明该工艺在有效活化表面的同时,较好地维持了石墨烯薄膜的宏观连续性。

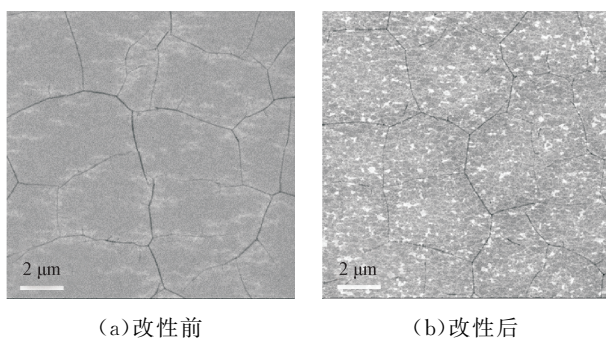


图 3 氧等离子体改性前、后石墨烯的微观形貌

Fig. 3 Microscopic morphology of graphene before and after oxygen plasma modification

通过 Raman 光谱对改性前、后的石墨烯质量进行分析,结果如图 4 所示。由图可见,改性前的样品呈现高质量少层石墨烯的典型特征:尖锐且对称的 2D 峰($\sim 2\,690\text{ cm}^{-1}$)和 G 峰($\sim 1\,580\text{ cm}^{-1}$),同时 D 峰($\sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$)强度极低,表明初始石墨烯结晶度高、缺陷少。在 10 s 氧等离子体改性后,样品 D 峰与 G 峰强度的比值(I_D/I_G)由初始约 0.15 上升至约 1.00,表明此时已引入相当密度的 sp^3 型缺陷;同时, G 峰仍然保持尖锐,表明石墨烯 sp^2 共轭网络仍得以维持,其在活性位点增加与导电网络完整性之间取得了良好平衡^[23]。相应地,在氧等离子体改性后,2D 峰与 G 峰强度的比值(I_{2D}/I_G)呈显著下降趋势。由于 2D 峰源于双声子共振拉曼散射过程,其强度对晶格完整性及电子能带结构高度敏感^[23],因此 I_{2D}/I_G 的降低表明缺陷引起的空穴散射削弱了双共振过程,反映出石墨烯长程有序性下降。此外,2D 峰发生明显宽化(半波宽由 29 cm^{-1} 增至 35 cm^{-1})以及蓝移现象(峰位由 $2\,689\text{ cm}^{-1}$ 移至 $2\,700\text{ cm}^{-1}$)。这进一步表明,等离子体改性在石墨烯晶格中引入了含氧官能团,引起了晶格应变,从而导致显著的 p 型掺杂效应^[24]。

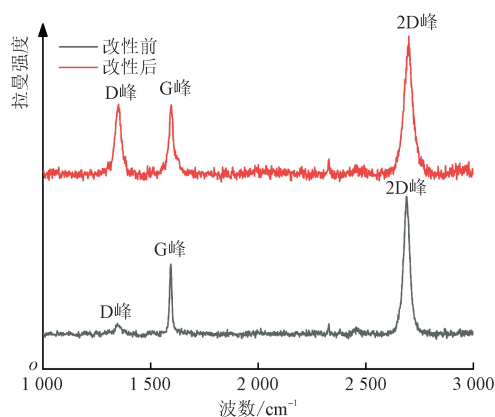


图 4 氧等离子体改性前、后石墨烯的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of graphene before and after oxygen plasma modification

2.2 脉冲电沉积参数调控

在优化的改性石墨烯基底上,进一步实验探究了电沉积模式和脉冲参数对 ZnS 晶体生长动力学的影响。固定脉冲导通时间 $T_{\text{on}}=0.4\text{ s}$,通过调节脉冲关断时间 T_{off} ,调控电极表面扩散层的离子浓度恢复程度。实验结果表明,优化的脉冲关断时间 $T_{\text{off}}=0.6\text{ s}$,能在保持石墨烯准模板效应的同时,有效平衡成核与生长速率,诱导高质量 ZnS(111) 纳米晶形成。

图5对比了不同电沉积模式下,ZnS/石墨烯异质结的微观形貌。由图可见,恒电位模式下,沉积的ZnS呈现连续二维层状生长特征,晶粒致密但界限模糊。这是由于持续的过电位结合石墨烯表面丰富的含氧缺陷位点,显著降低了ZnS形核势垒,电极界面附近 Zn^{2+} 被迅速消耗并形成稳定的浓差极化层。这种稳态扩散限制的动力学环境,促使ZnS遵循Frank-van der Merwe模式进行二维连续生长^[25]。相比之下,优化的脉冲电沉积下,样品表面由尺寸均一的球状ZnS纳米颗粒致密铺展,颗粒高度单分散形成致密阵列,几乎无明显裸露区域和大尺度团聚。这种形貌归因于合适脉冲间隔引入的弛豫效应,既保证了界面 Zn^{2+} 浓度的充分恢复,有效减小浓度差极化,又抑制了晶粒的过度生长,促进了瞬时成核与晶粒细化^[26]。

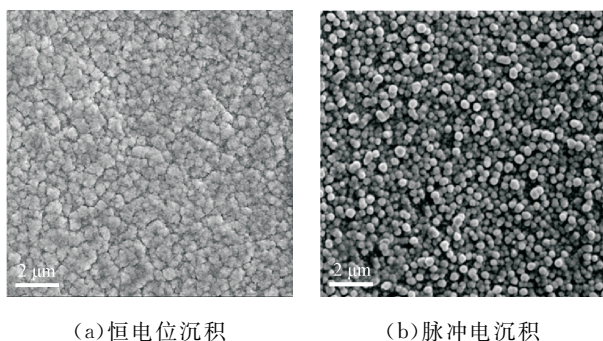


图5 不同电沉积模式下 ZnS 的微观形貌

Fig. 5 Microstructural morphology of ZnS under different electrodeposition modes

图6所示的异质结XRD谱图,进一步揭示了电沉积形式对ZnS晶体生长动力学的影响。为消除基底强衍射干扰,图谱均以蓝宝石(0006)峰($\sim 41.7^\circ$)为基准进行了归一化并截断处理。异质结在 $2\theta \approx 28.5^\circ, 47.5^\circ, 56.3^\circ$ 处均出现明显衍射峰,比对PDF # 05-0566标准卡片,分别对应ZnS的(111)、(220)和(311)晶面,证明了电沉积ZnS的立方闪锌矿结构^[27]。值得注意的是,因为石墨烯高度有序共轭六元环结构展现出的显著准模板诱导效应,配合络合剂对电解液中游离 Zn^{2+} 浓度的热力学调控,共同促进了ZnS沿(111)方向的择优生长。与恒电位模式相比,当采用脉冲电沉积时,适度的脉冲关断时间($T_{\text{off}} = 0.6 \text{ s}$)提供了最佳的离子弛豫,有利于缓解异质结表面的浓差极化,使得扩散层内的离子浓度得以充分恢复,从而形成结晶度更高的ZnS纳米结构。

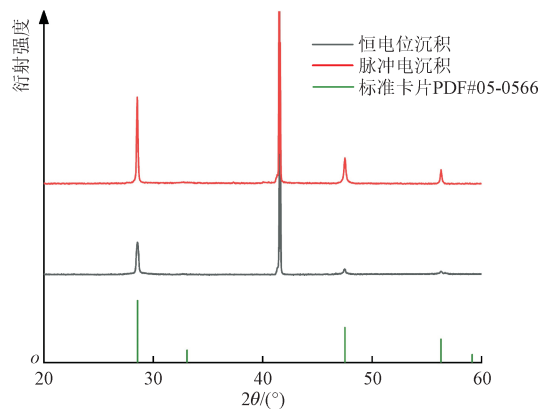


图6 不同电沉积模式下 ZnS 的 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectra of ZnS under different electrodeposition modes

2.3 ZnS/石墨烯异质结结构表征

采用Raman和XPS光谱,进一步对优化异质结材料的化学组成和表面状态进行表征。图7为ZnS/石墨烯异质结材料的拉曼光谱。由图可见,在低波数区域,可于 274 cm^{-1} 和 349 cm^{-1} 波数处分别观察到归属于ZnS晶格振动的横向光学声子模(TO)与纵向光学声子模(LO)特征峰^[28],证实了ZnS纳米晶已在石墨烯表面成功构建且结晶良好。在高波数区域,石墨烯的典型特征峰依然可见,表明经过等离子体缺陷化处理及电沉积后,其 sp^2 共轭骨架主体结构得以保留。与此同时,石墨烯特征峰表现出明显的强度衰减与基线偏移,这种信号淬灭现象主要源于表层致密ZnS纳米阵列对入射激光的光学遮蔽与散射效应^[29],这也与SEM下ZnS的高覆盖度形貌相互印证。

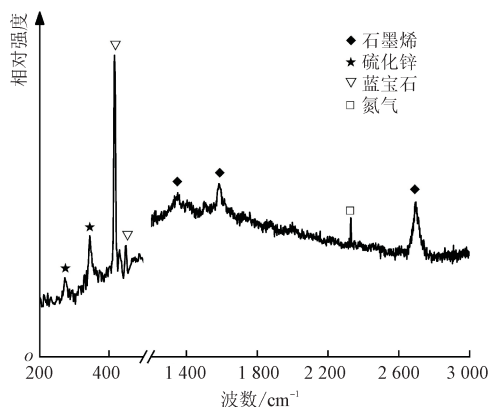


图7 ZnS/石墨烯异质结的 Raman 光谱

Fig. 7 Raman spectra of ZnS/graphene heterojunction

根据图8(a)的XPS全谱分析,材料中Zn与S的原子比约为1:1,接近ZnS的理想化学计量比,与XRD中仅观测到的立方相衍射峰结果一致。

图 8(b)、8(c)分别为 Zn 2p 和 S 2p 的高分辨精细谱。Zn 2p 谱图中,位于 1 021.1 eV 和 1 044.1 eV 处的两个对称峰分别对应 Zn 2p_{3/2}、Zn 2p_{1/2},二者自旋轨道分裂能约为 23 eV,表明锌元素以 Zn²⁺ 形式存在^[30]。S 2p 谱可拟合为 S 2p_{3/2} (161.7 eV) 和 S 2p_{1/2} (162.9 eV) 双峰,峰裂距约为 1.2 eV,对应于 ZnS 中的 S²⁻ 信号^[30]。在 168~170 eV 高结合能区间,未发现明显的含氧硫物种(如硫酸盐或亚硫酸盐)特征峰,表明硫元素主要以硫化物形式存在,且薄膜表面几乎无氧化产物附着。

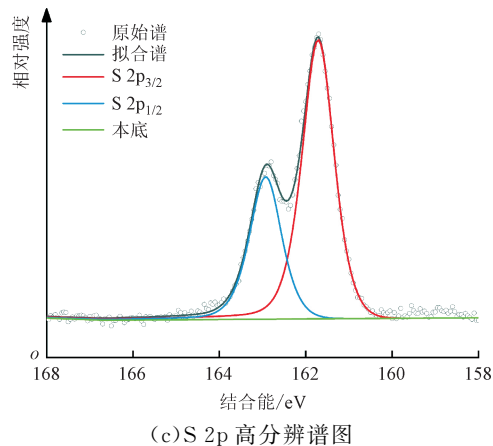
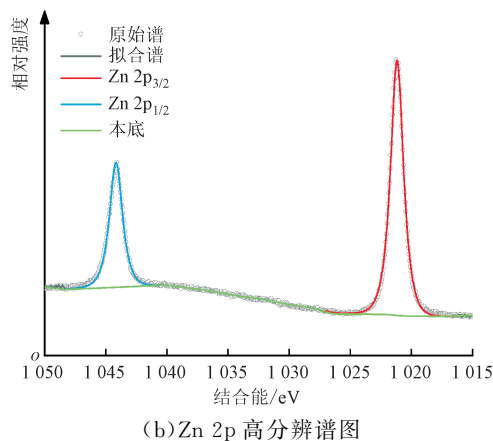
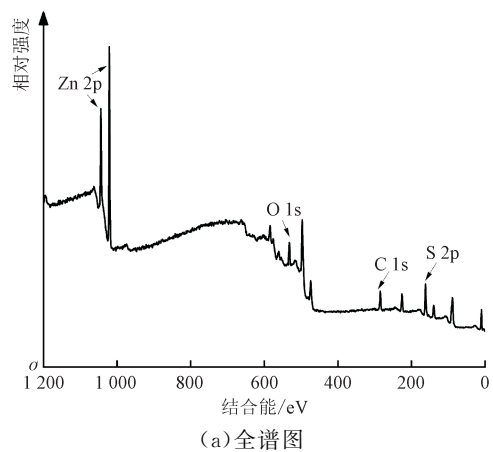


图 8 ZnS/石墨烯异质结的 XPS 谱图

Fig. 8 XPS spectra of ZnS/graphene heterojunction

综上,石墨烯表面成功构建了标准化学计量比的高价态 Zn²⁺/S²⁻ 半导体层,同时保留了连续的石墨烯导电骨架。这为异质结电极实现高效电荷传输和稳定电化学响应提供了坚实的结构与化学基础。

2.4 多巴胺电化学传感器性能表征

为了评估所构建 ZnS/石墨烯异质结传感器在多巴胺检测中的应用潜力,采用 DPV 对其电化学传感性能进行表征。为减小实验随机误差并验证器件的可靠性,所有电化学测试均经 5 次平行测定,即电化学测试样品数 $n_1=5$ 。图 9 给出了不同多巴胺浓度下,传感器的 DPV 响应曲线。由图可见,随着多巴胺浓度从 100 pmol/L 逐渐增加至 1 mmol/L,位于约 0.08 V 处的氧化峰强度持续增强,且峰形始终保持对称尖锐。这可能得益于 ZnS/石墨烯异质界面优异的电子转移性能,以及 ZnS 纳米晶对多巴胺显著的电化学活性^[13]。

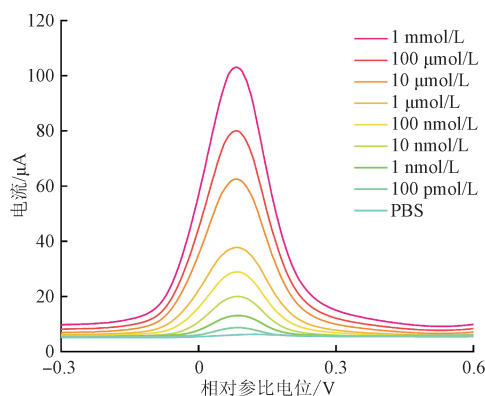


图 9 传感器对不同浓度多巴胺的 DPV 响应

Fig. 9 DPV response of sensor to different concentration of dopamine

图 10 展示了传感器电响应 S 与多巴胺浓度 c 的对数之间的拟合曲线。

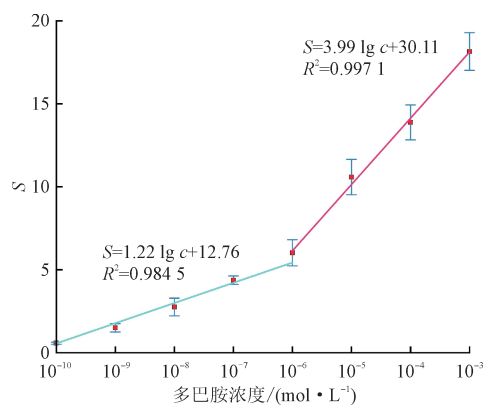


图 10 传感器电响应与多巴胺浓度对数的拟合曲线 ($n_1=5$)

Fig. 10 Fitting curve of sensor electrical response to logarithm of dopamine concentration ($n_1=5$)

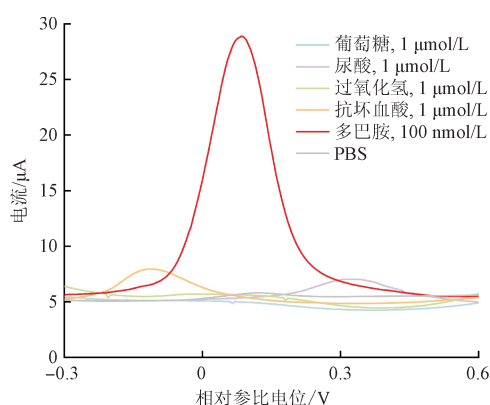
由图 10 可见,在低浓度($1 \times 10^{-4} \sim 1 \mu\text{mol/L}$)和高浓度($1 \sim 1 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$)区间内,传感器的电响应与多巴胺浓度的对数均呈良好的分段线性关系,其线性回归方程分别为

$$S = \begin{cases} 1.22 \lg c + 12.76, & 1 \times 10^{-4} \mu\text{mol/L} \leq c < 1 \mu\text{mol/L} \\ 3.99 \lg c + 30.11, & 1 \mu\text{mol/L} \leq c \leq 1 \times 10^3 \mu\text{mol/L} \end{cases} \quad (2)$$

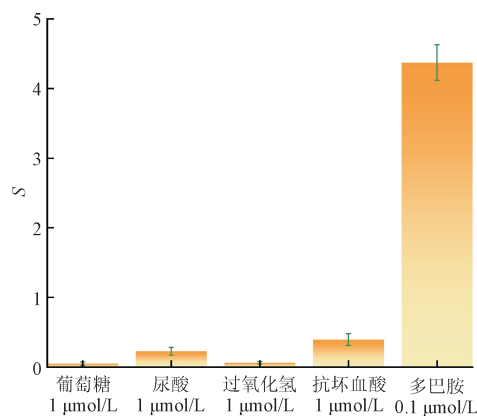
综上可知,该传感器的检出限可达 100 pmol/L 级,优于多数文献结果^[9-13]。

选择性是评估传感器在复杂生物体系中应用潜力的重要指标。考虑到实际生理体液的复杂性,选

取氧化电位与多巴胺相近的抗坏血酸与尿酸,以及常见的高浓度生理代谢物葡萄糖和活性氧化物过氧化氢作为代表性干扰物。图 11 对比了传感器在多巴胺浓度为 100 nmol/L 和 10 倍浓度($1 \mu\text{mol/L}$)干扰物下的响应情况,以评估器件在检测超痕量多巴胺时,对高浓度共存干扰物的选择性。可以看出,干扰物引起的相对电流变化均低于多巴胺响应的 10%,表明该传感器对多巴胺具有优异的选择性。这一方面源于 ZnS 表面在中性条件下对易带负电的抗坏血酸等的静电排斥作用^[31],另一方面得益于 ZnS/石墨烯界面上对含儿茶酚结构分子的优先吸附与电化学氧化^[13]。



(a) 不同待测液的 DPV 响应曲线



(b) 不同待测液的电响应对比 ($n_1 = 5$)

图 11 传感器对不同待测液的选择性响应对比

Fig. 11 Comparison of selective response of sensors to different test liquids

图 12 给出了传感器的长期稳定性测试结果。非测试期间,传感器存放于室温的密闭干燥环境内,以避免空气中的杂质对传感器表面的污染。由图 12 可见,保存 9 d 后,传感器电响应仍保持 85% 以上,且单

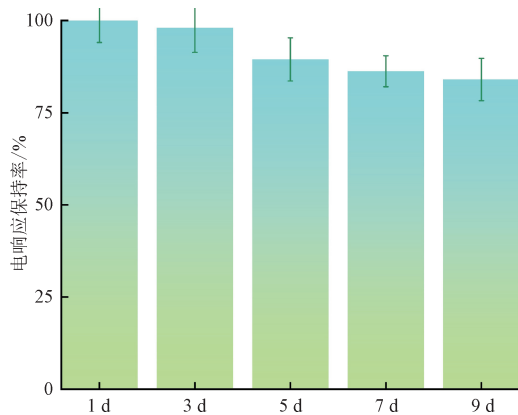


图 12 不同保存时间下传感器的电响应保持率 ($n_1 = 5$)

Fig. 12 Electrical response retention of sensor under different storage times ($n_1 = 5$)

日内重复测量的相对标准偏差 S_r 接近 5%,表明该传感器具有良好的重复性与长期稳定性。这是因为氧等离子体改性引入的含氧锚定位点,能够显著增强 ZnS 纳米晶与石墨烯基底之间的结合强度,从而有效抑制了在循环使用过程中活性物质的脱落与团聚,有利于传感器保持良好的响应稳定性。

为进一步验证 ZnS/石墨烯异质结电化学传感器在复杂生物基质中的可靠性与适用性,选取商业胎牛血清(FBS)作为实际样本进行加标回收实验。胎牛血清中富含蛋白质、氨基酸及无机盐等成分,可有效模拟复杂生物基质环境。为减弱大分子蛋白对电极表面的非特异性吸附,测试前对原始血清进行了预处理:首先,将解冻后的血清在 $10\,000 \text{ r/min}$ 转速下离心 10 min ;然后,取上清液用 PBS 缓冲液稀释 100 倍;随后,采用标准加入法,向处理后的血清样本中分别加入多巴胺标准溶液;最后,得到加标浓度为 10、50、 100 nmol/L 。利用 DPV 技术测量响应电流,每个浓度进行 3 次平行测定,即加标回收测

试样品数 $n_2=3$ 。测试结果如表 1 所示。
表 1 胎牛血清样本不同浓度多巴胺加标回收测试结果

Table 1 Recovery testing results of different concentrations of dopamine spiked fetal bovine serum sample

待测 样本	加标浓度/ (nmol · L ⁻¹)	检测浓度/ (nmol · L ⁻¹)	回收率/%	S _r / %
FBS 1	0			
FBS 2	10.0	9.6	96.0	3.2
FBS 3	50.0	51.2	102.4	2.8
FBS 4	100.0	98.7	98.7	4.5

由表 1 可见,在未加标的空白血清样本(FBS 1)中未检测到明显的多巴胺信号,这可能归因于血清

中内源性多巴胺水平极低^[4],经高倍稀释后进一步下降;加之商业血清在处理 and 储存过程中,多巴胺易发生氧化降解^[1],最终导致其浓度低于传感器检出限。在加标样本中,传感器测得的回收率为 96.0%~102.4%,相对标准差 S_r 均小于 5%,展现了该传感器在含复杂生物基质的实际样本检测中的可靠性与适用性。

为了客观评估所构建 ZnS/石墨烯异质结传感器的检测性能,将其关键指标与近年来报道的其他多巴胺电化学传感器进行对比,结果如表 2 所示。由表可知,该传感器优于多数文献报道的石墨烯基多巴胺传感器,能够满足生理体液中超痕量多巴胺的检测需求。

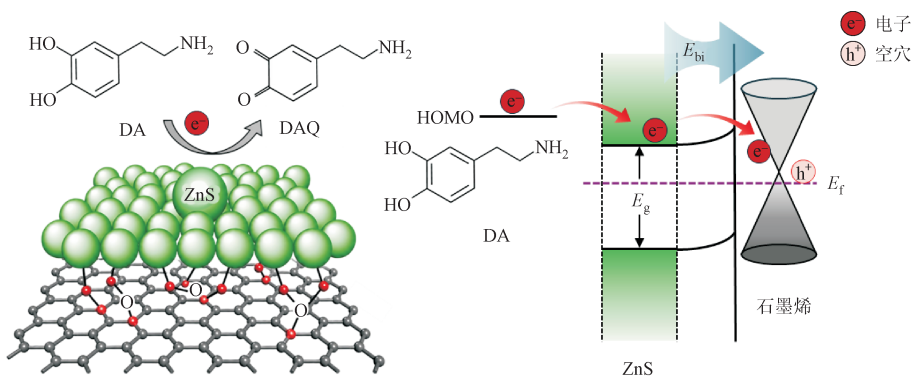
表 2 不同多巴胺电化学传感器的性能对比
Table 2 Performance comparison of different dopamine electrochemical sensors

传感电极	贵金属	浓度检出限/ (μmol · L ⁻¹)	浓度动态检测范围/ (μmol · L ⁻¹)	实际测试样本	选择性	参考文献
AuNPS/CFME	是	0.013	0.1~10	小鼠血清	10 ⁻⁶ mol/L AA	[9]
AuNPS-PANI@CNTs/GCE	是	0.33	1~1 000	人体血清	100 倍浓度干扰物	[10]
RSMOF/GCE	无	0.770	0.990~663	无	10 倍浓度干扰物	[11]
CuS/prGO	无	0.022	0.1~155.1	牛血清白蛋白	5×10 ⁻⁶ mol/L AA	[12]
ZnS/CGPE	无	0.004 2	0.1~2 300	血清、尿液	2×10 ⁻³ mol/L AA,UA	[13]
ZnS/Graphene	无	1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁴ ~1×10 ³	胎牛血清	1×10 ⁻⁶ mol/L AA,UA	本文

注: AuNPS 为金纳米粒子; CFME 为碳纤维微电极; PANI@CNTs 为聚苯胺包覆碳纳米管; RSMOF 为电阻切换金属有机框架; GCE 为玻碳电极; prGO 为部分还原氧化石墨烯; CGPE 为复合石墨烯纸电极; Graphene 为石墨烯; AA 为抗坏血酸; UA 为尿酸。

2.5 多巴胺电化学传感器传感机理分析
为阐明 ZnS/石墨烯异质结传感器对超痕量多巴胺高灵敏响应的潜在物理机制,结合相关文献和

实验结果,推演其界面能带演变与电荷迁移路径,构建了如图 13 所示的传感机理模型,分析传感器性能提升可能主要源于以下 3 方面协同作用。



E_{bi} —异质结内建电场; E_f —费米能级; E_g —ZnS 禁带宽度。

图 13 传感器机理示意图

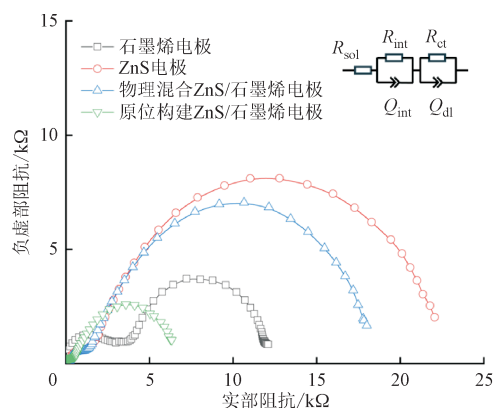
Fig. 13 Schematic diagram of sensor mechanism

(1) ZnS 纳米晶的特异性电化学活性。脉冲电沉积下,制备的 ZnS 纳米晶呈现显著的(111)择优取向,其表面丰富的缺陷位点可作为高效活性中心。多巴胺分子通过儿茶酚结构吸附在 ZnS 表面^[13],并因其最高占据分子轨道(HOMO)能级较高,极易发生电子转移并氧化为多巴胺醌(DAQ)。ZnS 纳米晶的高电化学活性显著降低了氧化活化能,确保了该氧化反应在较低过电位(0.08 V)下快速发生,提升传感器的检测灵敏度。

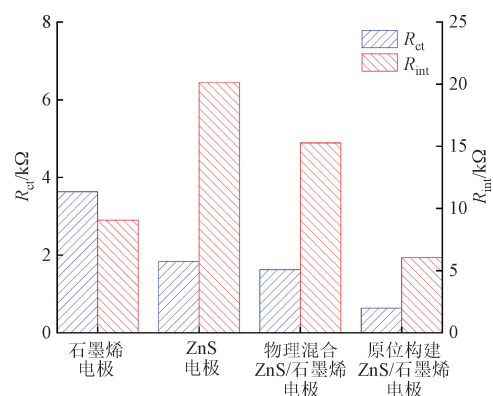
(2) 异质结构对电荷转移的促进作用。根据文献[24,32]报道的脉冲电沉积 ZnS 与受控氧等离子体改性石墨烯的能带位置,推测二者接触达到费米平衡后,界面处可能形成由 ZnS 指向石墨烯的内建电场及能带弯曲^[33]。一方面,在此潜在势能梯度与正偏压的协同驱动下,多巴胺氧化产生的电子更易克服界面势垒,有利于向石墨烯导电通道的快速注入^[18];另一方面,石墨烯与 ZnS 界面耗尽区的内建电场可抑制 ZnS 表面氧化电子与基底空穴的非辐射复合,有利于显著降低背景电流,优化传感器的信噪比和检出限。

为进一步佐证上述理论推演,在电化学探针溶液中,对石墨烯电极、商业 ZnS 粉末(粒径为 10 μm ,质量分数不小于 99.99%)悬浮液滴涂电极、非原位物理混合滴涂 ZnS/石墨烯电极以及本文原位构建的 ZnS/石墨烯异质结电极进行电化学阻抗(EIS)对比测试,结果如图 14 所示。采用如图 14(a)中所示的等效电路拟合奈奎斯特曲线,可得到各电化学阻抗参数。其中, R_{sol} 为溶液电阻, R_{int} 为电极本征电阻, Q_{int} 为电极常相位角, R_{ct} 为电极电荷转移电阻, Q_{dl} 为双电层常相位角。由图 14(b)的拟合结果可知,相较于单一组分及直接物理混合的电极,原位异质结电极的本征电阻 R_{int} 和电荷转移电阻 R_{ct} 显著降低,表明原位异质结的构建有效改善了 ZnS 与石墨烯之间的界面耦合,降低了电子传输势垒。这一宏观电化学结果与前述能带的分析相一致。由此推测,异质结能带重构形成的内建电场可促进界面电荷转移,是实现传感器超痕量多巴胺检测的关键因素。

(3) 石墨烯的高效电子传输通道。氧等离子体改性后的石墨烯,在保留高导电 sp^2 网络的同时提供了丰富的活性位点,实现了 ZnS 的高密度负载。同时,其超高的载流子迁移率确保了电子从反应界面到外电路的快速传输。ZnS 的高氧化还原活性与石墨烯的超快电子传输能力在异质界面处实现了高度协同,保障了传感器在 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$ 宽线性范围内的动态响应与选择性。



(a) EIS 奈奎斯特曲线



(b) 基于等效电路拟合的阻抗参数

图 14 不同电极在电化学探针溶液中的 EIS 测试和拟合结果
Fig. 14 EIS testing and fitting results of different electrodes in electrochemical probe solution

3 结 论

针对临床诊断和生理学研究中对生理体液多巴胺的超痕量 POCT 需求,研制了一种基于无转移原位构建策略的 ZnS/石墨烯异质结电化学传感器,克服了传统器件在超痕量检测灵敏度受限和器件工程化可靠性不足的难题,系统评估了器件的多巴胺传感性能,并深入探讨了异质结的界面电荷转移增强机理。研究得到如下主要结论。

(1) 在 10 s 氧等离子体改性配合脉冲关断时间 $T_{\text{off}} = 0.6 \text{ s}$ 的最佳工艺条件下,在石墨烯表面引入适量含氧官能团作为活性锚点,可在显著提升 ZnS 形核密度的同时,较好保留其本征 sp^2 导电骨架,为异质结提供了高活性与高导电的界面。

(2) 通过引入合适的脉冲间隔,有效缓解了界面浓差极化,在石墨烯晶格准模板效应与络合剂的协同诱导下,实现了 ZnS 纳米晶沿(111)晶面的致密、择优取向生长。

(3)得益于该异质结高效的电子传输通道、高密度的电化学反应活性位点,以及潜在的内建电场对界面电荷转移的促进作用,研制的电化学传感器展现出卓越的多巴胺检测性能:宽动态响应范围涵盖 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^3 \mu\text{mol/L}$, 检出限低至 100 pmol/L , 且具有优异的选择性和稳定性,以及在胎牛血清实际样本中的可靠检测能力。

综上,本文采用受控氧等离子体改性结合脉冲电沉积工艺,成功研制了一种无转移原位构建的 ZnS/石墨烯电化学传感器,改善了石墨烯基传感器传统工艺中电荷转移受阻与界面污染风险问题,对二维材料表面的脉冲电沉积优化并构建原位异质结具有重要指导价值。得益于优异的检测性能与可靠性,该成果为生理体液中多巴胺的超痕量检测提供了一种具有潜力的微纳器件方案,为进一步研制集成化 POCT 医疗终端构筑了核心硬件基础,在基层医疗与个人健康管理领域具有重要的应用前景。

参考文献:

- [1] Berke J D. What does dopamine mean? [J]. *Nature Neuroscience*, 2018, 21(6): 787-793.
- [2] Kamath T, Abdulraouf A, Burris S J, et al. Single-cell genomic profiling of human dopamine neurons identifies a population that selectively degenerates in Parkinson's disease [J]. *Nature Neuroscience*, 2022, 25(5): 588-595.
- [3] 周子贵, 颜敏, 温潇, 等. 帕金森病精准运动干预的多维体系:基于遗传分型、运动亚型、临床分期和可穿戴数字生物标志物的动态调控 [J]. *生物化学与生物物理进展*, 2025, 52(11): 2788-2801.
Zhou Zigui, Yan Min, Wen Xiao, et al. Multidimensional system of precision exercise interventions for Parkinson's disease: dynamic regulation based on genetic typing, motor subtypes, clinical staging, and wearable digital biomarkers [J]. *Progress in Biochemistry and Biophysics*, 2025, 52(11): 2788-2801.
- [4] Matt S M, Gaskill P J. Where is dopamine and how do immune cells see it?: dopamine-mediated immune cell function in health and disease [J]. *Journal of Neuro-immune Pharmacology*, 2020, 15(1): 114-164.
- [5] Biswas A, Lee S, Cencillo-Abad P, et al. Nanoplasmonic aptasensor for sensitive, selective, and real-time detection of dopamine from unprocessed whole blood [J]. *Science Advances*, 2024, 10(36): eadp7460.
- [6] 中共中央 国务院. “健康中国 2030”规划纲要 [EB/OL]. (2016-10-25) [2026-02-06]. https://www.gov.cn/zhengce/2016-10/25/content_5124174.htm.
- [7] 科技部, 国家卫生健康委. 关于印发《“十四五”卫生与健康科技创新专项规划》的通知: 国科发社〔2022〕235号 [EB/OL]. (2022-11-18) [2026-02-06]. https://www.most.gov.cn/xxgk/xinxifenlei/fdzdgknr/fgzc/gfxwj/gfxwj2022/202301/t20230116_184248.html.
- [8] Bandodkar A J, Wang J. Non-invasive wearable electrochemical sensors: a review [J]. *Trends in Biotechnology*, 2014, 32(7): 363-371.
- [9] 王婷婷, 杨莉莉, 李元, 等. 不同尺寸球形纳米金粒子修饰电极在高浓度抗坏血酸共存下选择性测定多巴胺 [J]. *分析科学学报*, 2020, 36(5): 725-733.
Wang Tingting, Yang Lili, Li Yuan, et al. Different sizes of spherical gold nanoparticles modified electrodes for selective determination of dopamine in the presence of high concentration of ascorbic acid [J]. *Journal of Analytical Science*, 2020, 36(5): 725-733.
- [10] 潘盼盼, 罗欣悦, 李晓凡, 等. 金纳米点缀三维网状聚苯胺包覆碳管构建多巴胺电化学传感器 [J]. *分析试验室*, 2024, 43(9): 1229-1236.
Pan Panpan, Luo Xinyue, Li Xiaofan, et al. Gold nanodots dotted with three-dimensional reticulated polyaniline coated carbon nanotubes towards the construction of an electrochemical sensor for dopamine [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2024, 43(9): 1229-1236.
- [11] 苏婧, 李冰融, 白乙艳, 等. 孔内富氨基的高稳定性钼基金属有机骨架高灵敏电化学传感多巴胺 [J]. *无机化学学报*, 2024, 40(7): 1337-1346.
Su Jing, Li Bingrong, Bai Yiyan, et al. Highly sensitive electrochemical dopamine sensor based on a highly stable in-based metal-organic framework with amino-enriched pores [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2024, 40(7): 1337-1346.
- [12] Palanisamy S, Velmurugan S, Yang T C K. One-pot sonochemical synthesis of CuS nanoplates decorated partially reduced graphene oxide for biosensing of dopamine neurotransmitter [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 64: 105043.
- [13] Erçarıkci E, Aksu Z, Topçu E, et al. ZnS nanoparticles-decorated composite graphene paper: a novel flexible electrochemical sensor for detection of dopamine [J]. *Electroanalysis*, 2022, 34(1): 91-102.
- [14] 王汝灵, 蔡志伟, 潘俊宇, 等. 基于金/三维石墨烯水凝胶复合材料修饰的石墨烯电化学晶体管高灵敏检测多巴胺 [J]. *分析化学*, 2024, 52(9): 1307-1315.
Wang Ruling, Cai Zhiwei, Pan Junzi, et al. Au/three-dimensional graphene hydrogel modified graphene elec-

- trochemical transistor for highly sensitive detection of dopamine [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2024, 52(9): 1307-1315.
- [15] 钟宇, 张瑜, 康秀芝, 等. 单胺类神经递质电化学传感器的研究进展 [J]. 分析化学, 2025, 53(9): 1411-1421.
- Zhong Yu, Zhang Yu, Kang Xiuzhi, et al. Research progress on electrochemical sensors for monoamine neurotransmitters [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2025, 53(9): 1411-1421.
- [16] Lin Li, Deng Bing, Sun Jingyu, et al. Bridging the gap between reality and ideal in chemical vapor deposition growth of graphene [J]. Chemical Reviews, 2018, 118(18): 9281-9343.
- [17] Solís-Fernández P, Bissett M, Ago H. Synthesis, structure and applications of graphene-based 2D heterostructures [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(15): 4572-4613.
- [18] 铁伟伟, 杜兆禹, 高远浩, 等. 原位反应制备 ZnS/还原氧化石墨烯复合材料及其光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2017, 34(5): 1082-1087.
- Tie Weiwei, Du Zhaoyu, Gao Yuanhao, et al. *In-situ* reaction fabrication of ZnS/reduced graphene oxide composite and its photocatalytic property [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(5): 1082-1087.
- [19] 陈结霞, 刘卓尔, 鹿长宁, 等. 基于 ZnS 修饰电极构建光电化学生物传感器测定 L-半胱氨酸 [J]. 应用化学, 2025, 42(3): 321-329.
- Chen Jiexia, Liu Zhuoer, Lu Changning, et al. Construction of a photoelectrochemical biosensor based on ZnS-modified electrode for the determination of L-cysteine [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2025, 42(3): 321-329.
- [20] 郑勤勤, 魏士平. 纳米硫化锌的制备及应用研究进展 [J]. 化工新型材料, 2022, 50(S1): 28-35.
- Zheng Qinqin, Wei Shiping. Progress on preparation and application of ZnS nanomaterial [J]. New Chemical Materials, 2022, 50(S1): 28-35.
- [21] Ai Ding, Yu Hao, Ma Yanhao, et al. Modulating growth of graphene on sapphire by chemical vapor deposition [J]. Journal of Crystal Growth, 2024, 644: 127825.
- [22] Broenson D A C, Varey S A, Hussain F, et al. Electrochemical properties of CVD grown pristine graphene: monolayer- vs. quasi-graphene [J]. Nanoscale, 2014, 6(3): 1607-1621.
- [23] Ferrari A C, Basko D M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene [J]. Nature Nanotechnology, 2013, 8(4): 235-246.
- [24] Childres I, Jauregui L A, Tian Jifa, et al. Effect of oxygen plasma etching on graphene studied using Raman spectroscopy and electronic transport measurements [J]. New Journal of Physics, 2011, 13(2): 025008.
- [25] Zangari G. Electrodeposition of alloys and compounds in the era of microelectronics and energy conversion technology [J]. Coatings, 2015, 5(2): 195-218.
- [26] Dunkel C, Lüttich F, Graaf H, et al. Investigation of the pulsed electrochemical deposition of ZnO [J]. Electrochimica Acta, 2012, 80: 60-67.
- [27] Biswas S, Kar S. Fabrication of ZnS nanoparticles and nanorods with cubic and hexagonal crystal structures: a simple solvothermal approach [J]. Nanotechnology, 2008, 19(4): 045710.
- [28] Ho C H, Varadhan P, Wang H H, et al. Raman selection rule for surface optical phonons in ZnS nanobelts [J]. Nanoscale, 2016, 8(11): 5954-5958.
- [29] Biroju R K, Marepally B C, Malik P, et al. Defective graphene/plasmonic nanoparticle hybrids for surface-enhanced Raman scattering sensors [J]. ACS Omega, 2023, 8(4): 4344-4356.
- [30] Mao Limin, Wang Fei, Mao Jian. Polar mesoporous zinc sulfide nanosheets encapsulated in reduced graphene oxide three-dimensional foams for sulfur host [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1): 5256.
- [31] Pari M, Reddy K R V, Fasiulla, et al. Amperometric determination of dopamine based on an interface platform comprising tetra-substituted Zn²⁺ phthalocyanine film layer with embedment of reduced graphene oxide [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2020, 316: 112377.
- [32] Boosagulla D, Mandati S, Misra P, et al. Pulse electrodeposited zinc sulfide as an eco-friendly buffer layer for the cadmium-free thin-film solar cells [J]. Superlattices and Microstructures, 2021, 160: 107060.
- [33] Kim Y, Kim S J, Cho S P, et al. High-performance ultraviolet photodetectors based on solution-grown ZnS nanobelts sandwiched between graphene layers [J]. Scientific Reports, 2015, 5: 12345.

(编辑 李慧敏)