

羧基化多壁碳纳米管修饰微铂电极对 CO 的电催化作用

陈长伦^{1,2} 何建波^{1*} 刘锦淮²

(¹ 合肥工业大学化工学院 合肥 230009 ² 中国科学院合肥智能机械研究所 合肥 230031)

摘 要 采用浓混合酸对多壁碳纳米管(MWNTs)实现羧基化后嵌入到铂微盘电极中而制备了多壁碳纳米管粉末微电极,用 0.5mol/L HClO₄ 溶液作为支持电解质,多壁碳纳米管粉末微电极对 CO 的电化学氧化具有显著的催化效应,CO 的氧化过电位降低了 150~200mV,峰电流提高了约 2.1 倍;氧化电流值与 CO 的浓度在 0.72~52μg/mL 范围内呈线性关系,线性方程为 $y=0.00624x+0.2299(\mu\text{A})$,线性相关系数为 0.9957;检测下限为 0.60μg/mL,相对标准偏差为 4.8% ($n=5$)。

关键词 多壁碳纳米管 修饰电极 CO 电催化作用

Electrocatalytic Oxidation of Carbon Monoxide at Carboxylic Multiwall Carbon Nanotubes Intercalated Pt Micro-electrode

Chen Changlun^{1,2}, He Jianbo^{1*}, Liu Jinhui²

(¹ School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

(² Hefei Institute of Intelligent Machines, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract With 0.5mol/L HClO₄ as supporting electrolyte solution, the carboxylic multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) intercalated Pt disk micro-electrode exhibited high stability and strong catalytic effect toward the electrochemical oxidation of carbon monoxide(CO). Through the determination of carbon monoxide by cyclic voltammetry, the overpotential decreased 150~200mV and oxidation current of carbon monoxide increased about 2.1 times on multi-wall carbon nanotubes power Pt disk micro-electrode than on a bare Pt disk micro-electrode. The current response was linearly dependent on CO concentration over the range 0.72~52μg/mL at about +700mV relative to Ag/AgCl reference electrode, and linear equation is $y = 0.00624x + 0.2299(\mu\text{A})$ with a correlation coefficient of 0.9957. Detection limit was 0.60μg/mL and the relative standard deviation was 4.8% ($n = 5$) at room temperature.

Key words Carboxylic multi-wall carbon nanotubes, Chemically modified electrode, CO, Electrocatalysis

碳纳米管由于其独特的结构和奇特的物理、化学、力学特性以及其潜在的应用前景而倍受人们的关注,并迅速在世界范围内掀起了一股研究热潮,自其被发现以来,在其制备、纯化、机理以及电子性能和导电性能方面进行了大量的理论与实验研究。作为电极使用时,其优良的导电性能将会很好地促进电活性物质的电子传递,对某些物质的电化学行为产生特有的催化效应。在电化学分析方面的研究有:多壁碳纳米管(MWNTs)与溴仿混合制成的电极对多巴胺(DA)

陈长伦 男,28岁,硕士生,现从事应用电化学研究。*联系人, E-mail: hejbo@163.com

中国科学院合肥智能机械研究所知识创新基金资助项目

2003-08-28 收稿,2003-12-21 接受

的氧化具有催化作用^[1]；细胞色素 C 和阿祖林也显示了可逆的电化学响应^[2]；将蛋白质和酶包埋在 MWNTs 中，使得酶的活性得以保持^[3]；单壁碳纳米管(SWNT)涂膜在铂和金电极上制成修饰电极^[4]；羧基化碳纳米管嵌入石墨修饰电极对 DA 和抗坏血酸的电催化^[5]；将羧基化的 SWNT 涂膜在玻碳电极上^[6,7]，研究了 SWNT 自身的电化学行为，对 DA 等生物分子具有电催化作用。

笔者用混合酸处理 MWNTs，在其表面引入羧基。将羧基化的 MWNTs 嵌入铂微盘电极表面，制成多壁碳纳米管粉末微电极，用于 CO 检测的研究，发现该修饰电极对 CO 有显著的电催化作用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet FT-IR 红外光谱仪；LK98A 微机电化学分析系统(天津市兰力科化学电子高技术有限公司)；三电极系统：参比电极为银-氯化银电极，辅助电极为铂丝电极，工作电极为裸铂盘微电极(0.08mm)或多壁碳纳米管粉末微电极；MWNTs 购自于 Sun Nanotech Co. Ltd；其它试剂均为分析纯；CO 为高纯气体；高纯氮气除氧；所用溶液均用二次石英蒸馏水配制；支持电解质为 0.50mol/L HClO₄ 等溶液。电化学实验均在室温(约 20)下进行。

1.2 MWNTs 修饰电极的制备

将 MWNTs 在 550 焙烧 30min 后，放入浓混合酸(浓硝酸和浓高氯酸以体积比 7/3 混合)中超声振荡 30min，磁力搅拌下煮沸回流 2h，过滤后用二次石英蒸馏水反复冲洗，直到冲洗液为中性，再用乙醇冲洗后，在 80 下烘干备用。

直径为 0.08mm 的铂丝封装在玻璃管中烧结成型，一端用细金相砂纸磨平，放入新配置的热王水中腐蚀到孔深为约 200 μ m，分别在丙酮、1mol/L NaOH 中超声 10min，再用二次石英蒸馏水反复冲洗，然后放在红外灯下烘干，铂盘微电极在放有羧基化处理 MWNTs 的平板玻璃上反复打磨，直到铂微盘上的微孔被填平为止。多壁碳纳米管粉末微电极的结构如图 1 所示。

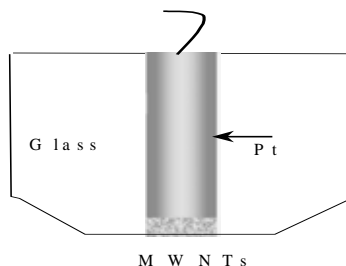


图 1 多壁碳纳米管粉末微电极的结构图

Fig.1 Scheme of Pt disk micro-electrode modified by WNTs

2 结果与讨论

2.1 MWNTs 修饰电极对 CO 的电催化及催化机理讨论

图 2 为铂微盘电极用 MWNTs 修饰前后在 CO 饱和的 0.5mol/L HClO₄ 溶液中的循环伏安(CV)图。用裸的铂微盘电极测定 CO 饱和液时，电流相应电位在约+850mV 以上，氧化电流值为 0.259 $\times 10^{-6}$ A。而在同样 CO 浓度的溶液中，在多壁碳纳米管粉末微电极上，CO 被氧化的峰电位在 700mV 左右，相应电流值为 0.549 $\times 10^{-6}$ A。可知峰电流提高了约 2.1 倍；峰电位降低了 150~200mV。图 3 为不同浓度 CO 溶于 0.5mol/L HClO₄ 溶液中的 CV 图，从图可知，电流相应与 CO 的浓度成线性关系；峰电位稳定在 700mV 左右。

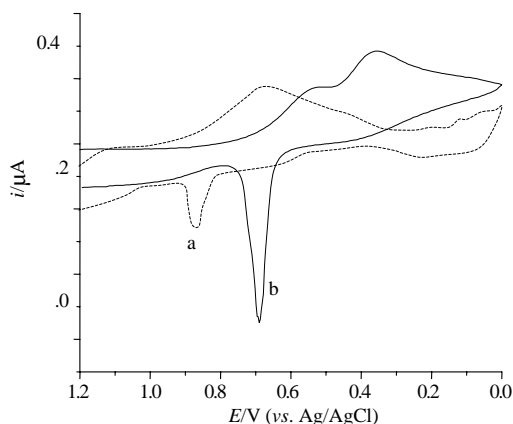


图2 裸铂电极(a)和碳纳米管电极(b)在 CO 饱和的 0.5 mol/L HClO_4 溶液中的 CV 图

Fig.2 Cyclic voltammograms at a bare Pt electrode (a) and at MWNTs electrode (b) in 0.5 mol/L HClO_4 saturated by CO

电位扫描速度为 100mV/s

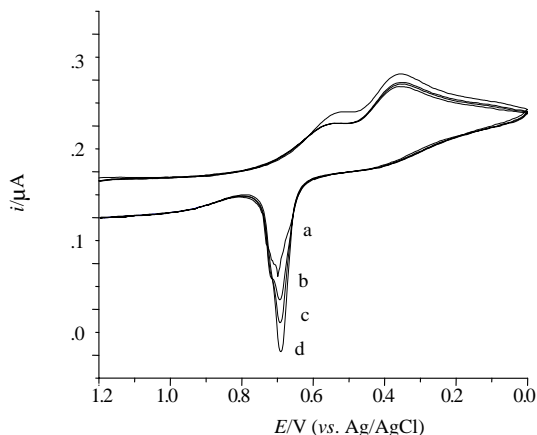


图3 碳纳米管电极在含不同浓度 CO 的 0.5 mol/L HClO_4 中的 CV 图

Fig.3 Cyclic voltammograms with MWNTs electrode in 0.5 mol/L HClO_4 containing CO of various concentrations

电位扫描速度为 100mV/s (a) 1.44 $\mu\text{g/mL}$, (b) 6.55 $\mu\text{g/mL}$, (c) 13.00 $\mu\text{g/mL}$, (d) 26.00 $\mu\text{g/mL}$

图 4 为混合酸处理后的 MWNTs 显微傅立叶变换红外(FT-IR) 光谱图, 图中 1729cm^{-1} 及 1588cm^{-1} 处的吸收峰表明在 MWNTs 表面有羧基($-\text{COOH}$)及羧基根($-\text{COO}^-$)基团。MWNTs 为两端封闭的多层同心管状结构构成, 管状结构主要由稳定的六元环组成, 而在两顶端由五元环和七元环组成, 因而具有许多不饱和悬挂键, 容易氧化断裂。MWNTs 在浓混合酸中煮沸时, 浓硝酸分解放出 NO_2 和自由氧。如果两个氧原子与 MWNTs 上一个碳原子结合, 就可能形成一个 CO_2 , 并导致 MWNTs 破损或断裂, 一方面使得 MWNTs 细化, 另一方面使得 MWNTs 断口处的碳原子由于不饱和而活性提高。一个自由氧原子与 MWNTs 上一个碳原子结合可能形成一个 C=O 并进而与水中的 H^+ 、 OH^- 以及自由氧等结合形成 $-\text{COOH}$ 等活性基团, 并可电离产生 COO^- 。此外, 在 3432cm^{-1} 处出现宽峰, 表明 $-\text{OH}$ 基的存在; 在 2853cm^{-1} 和 2920cm^{-1} 处出现了弱的 C-H 伸缩振动峰。由于这些活性基团及 MWNTs 特有的管和空腔, 增强了对 CO 的吸附, 提供了较多的反应位点, 所以对 CO 氧化产生了电催化作用。

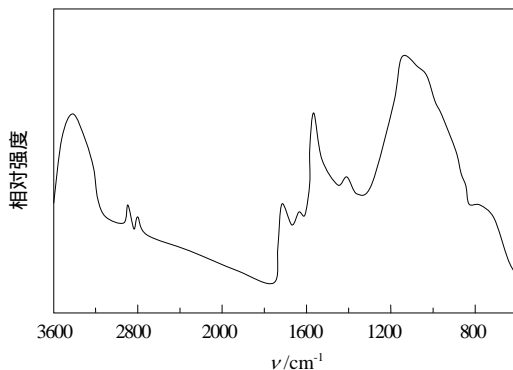


图4 浓混合酸处理后的 MWNTs 的 FT-IR 光谱图

Fig.4 FT-IR of MWNTs modified by mix concentrated acid

2.2 支持电解质对氧化电流的影响

分别选用 0.5mol/L HCl、0.5mol/L H₂SO₄、0.5mol/L HNO₃ 和 0.5mol/L HClO₄ 作为支持电解质。从表 1 可知用 0.5mol/L HClO₄ 作为支持电解质时, CO 的氧化电流峰最高, 而峰宽(以时间计)最小。从表 2 可知随着 HClO₄ 浓度的提高, CO 氧化峰电流相应增加, 但试验时发现 HClO₄ 浓度过高时, MWNTs 容易氧化脱落, 所以选用 0.5mol/L HClO₄ 作为支持电解质溶液最佳。

表 1 不同电解质对氧化峰电流和相应时间的影响

Tab.1 Effect of supporting electrolytes on peak current and time of CO oxidation

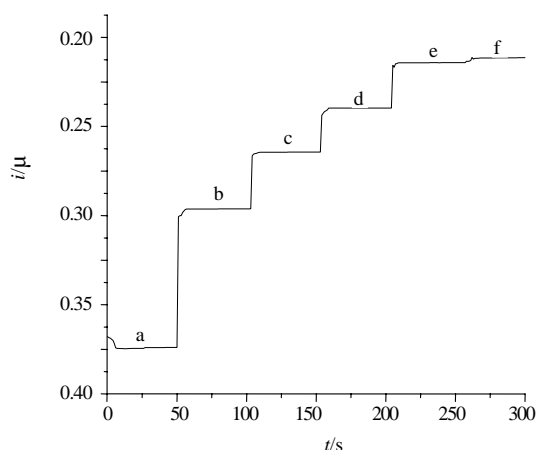
电解质	$i / 10^{-6} \text{A}$	t / s
0.5mol/L HCl	0.239	15
0.5mol/L H ₂ SO ₄	0.433	8
0.5mol/L HNO ₃	0.351	10
0.5mol/L HClO ₄	0.549	6

表 2 电解质浓度对 CO 氧化峰电流的影响

Tab.2 Effect of supporting electrolyte concentration on peak current of CO oxidation

$c(\text{HClO}_4) / (\text{mol/L})$	$i / 10^{-6} \text{A}$
0.1	0.291
0.5	0.549
0.8	0.763

2.3 测定 CO 浓度的工作曲线

图 5 碳纳米管粉末微电极在含不同浓度 CO 的 0.5 mol/L HClO₄ 溶液中的 $i-t$ 曲线Fig.5 The current responses of MWNTs electrode toward CO concentration in 0.5 mol/L HClO₄

(a) 52 $\mu\text{g/mL}$, (b) 26 $\mu\text{g/mL}$, (c) 13 $\mu\text{g/mL}$, (d) 6.55 $\mu\text{g/mL}$, (e) 1.44 $\mu\text{g/mL}$, (f) 0.72 $\mu\text{g/mL}$

图 5 为羧基化 MWNTs 修饰电极在含不同浓度 CO 的 0.5mol/L HClO₄ 溶液中的 $i-t$ 图, 极化电位为 700mV。由图可知峰电流与 CO 的浓度在 0.72 ~ 52 $\mu\text{g/mL}$ 范围内呈线性关系, 线性方程为 $y = 0.0062x + 0.2299$ (μA), 线性相关系数为 0.9957; 检测下限为 0.60 $\mu\text{g/mL}$, 相对标准偏差为 4.8% ($n = 5$)。

3 结论

以 0.5 mol/L HClO₄ 作为支持电解质, CO 在多壁碳纳米管粉末微电极上的氧化过电位降低了 150 ~ 200mV, 氧化电流峰提高了约 2.1 倍; 羧基化处理后的 MWNTs 表面含有羧基-COOH

及-COO等基团,这些基团及 MWNTs 特有的管和空腔,增强了对 CO 的吸附,提供了较多的反应位点,对 CO 氧化产生了电催化作用;氧化电流峰值与 CO 的浓度在一定范围内呈线性关系。

参考文献

- [1] P J Britte, K S V Santhanam, P M Ajayan. Bioelectrochem. Bioenerg., 1996, 41: 121~125.
- [2] J J Davis, R J Coles, H A O Hill. J. Electroanal. Chem., 1997, 440:279~282.
- [3] J J Davis, M L H Green, H A O Hill et al. Inorg. Chim. Acta, 1998, 272:261~266.
- [4] 罗红霞, 施祖进, 李南强 等. 高等学校化学学报, 2000, 21(9):1372~1374.
- [5] 王宗花, 刘 军, 颜流水 等. 分析化学, 2002, 30(9):1053~1057.
- [6] H X Luo, Z J Shi, N Q Li et al. Anal. Chem., 2001, 73:915~920.
- [7] C Y Liu, A J Bard, F Wudl et al. Electrochem. Solid State Lett., 1999, (2):577~578.