

文章编号:1000-582X(2003)10-0031-03

修饰碳纳米管的电化学性质及应用*

胡陈果¹,朱伟²,王万录¹,廖克俊¹

(1. 重庆大学 数理学院,重庆 400044;2. 重庆大学 化学化工学院,重庆 400044)

摘要:采用化学处理的方法实现了使封闭的碳纳米管端头打开并接上羧基官能团,同时用透射电镜显微图和红外谱对羧基修饰碳纳米管进行了表征。用循环伏安法测定了未修饰和修饰了的碳纳米管电极在 1 mmol/L Fe^{2+} + 0.2 mol/L HClO_4 中的电化学行为。实验表明,将碳纳米管羧基修饰后电化学性能得到了很大的改善,提高了电化学活性。实验还发现,羧基修饰碳纳米管电极对多巴胺氧化过程有强的催化作用。

关键词:碳纳米管;功能团;循环伏安法;多巴胺

中图分类号:0614

文献标识码:A

碳纳米管的发现^[1]是世界科学史上的一个里程碑。由于碳纳米管独特的物理、化学、电学、磁学等性能一直是世界科学研究的热点^[2-5],研究者对其寄予了厚望,希望通过对碳纳米管的研究找到合成高性能材料的突破口。在宏观量合成和纯化碳纳米管的技术日趋完备后^[6-8],碳纳米管的研究方向开始转向应用性研究,碳纳米管有机化修饰的研究也逐步开展起来。

从碳纳米管的结构看,碳纳米管可以被视为线性富勒烯分子,其两端具有球形富勒烯的凸起结构,碳纳米管由 sp^2 碳原子组成,因而有可能进行化学反应,且顶端是最容易进行化学反应的区域。但是由于碳纳米管具有巨大的分子量,直接导致了碳纳米管的不可溶解性,使得碳纳米管不能像 C_{60} 那样容易进行有机化学反应。然而,当碳纳米管的结构发生特定变化并产生一些具有反应活性的官能团之后,碳纳米管的有机化学反应就有可能进行。Green 等人^[9]利用强酸对碳纳米管进行化学切割时发现,可以得到开口的碳纳米管。在随后的研究中,Green 等人^[10]及 Ebbesen 等人^[11]发现,开口的碳纳米管的顶端含有一定数量的活性基团,如羟基、羧基等,并预言可以利用这些活性基团对碳纳米管进行有机化学修饰。

1 实验

1.1 碳纳米管的化学修饰

将由热灯丝化学气相沉积制备出的碳纳米管,分别用水和酒精冲洗经过滤器过滤后风干,成为实验待用的碳纳米管原料。碳纳米管化学处理的步骤为:1) 配浓度为 5 mol/L 的硝酸,将准备好的碳纳米管浸泡其中,用超声波分散数分钟,置于红外灯烤箱中,保持箱内温度 45 $^{\circ}\text{C}$,间隔搅拌数次,4 h 后取出。2) 用大量的水稀释,并加入少量的表面活性剂 TritonX-100,超声波分散至黑色溶液。3) 用孔径为 0.2 μm 过滤膜过滤,收集碳纳米管。反复步骤 2)、3)。对修饰的碳纳米管用透射电子显微镜(TECNAI20, PHILIP)和红外光谱(MAGNA-IR 550)进行表征。

1.2 电化学测量

电化学实验采用微机控制的三电极系统(LK98A⁺) 在自制的电解槽中进行,自制的碳纳米管电极为工作电极,饱和甘汞电极(SEC)为参比电极,铂片电极为辅助电极。循环伏安测定用 1 mmol/L F^{2+} 离子在 0.2 mol/L HClO_4 的底液中进行, F^{2+} 离子取自 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)6\text{H}_2\text{O}$,扫描在 -1.0 ~ 1.0 V 范围。对多巴胺(Sigma, USA)的测定在 0.1 mol/L 磷酸

* 收稿日期:2003-05-12

基金项目:重庆市科委应用基础研究项目(7327)

作者简介:胡陈果(1960-),女,重庆人,重庆大学副教授,在职博士研究生,主要从事薄膜材料和纳米材料的研究。

缓冲液中进行,扫描最大范围为 $-1.0 \sim 0.5$ V。实验用水为去离子蒸馏水,所有的试剂均为分析纯,实验在室温 20°C 下进行,无须除氧。

1.3 碳纳米管电极的制作

碳纳米管电极分为未修饰的和修饰的碳纳米管电极两种。未修饰的碳纳米管电极的制作是,取碳纳米管原料加入酒精用超声波分散,滴在绝缘衬底上,红外烘干,得到碳纳米管薄膜。修饰的碳纳米管电极的制作是,取已经修饰的碳纳米管,加入 $N,N-2$ 甲基甲酰胺,用超声波分散成黑色溶液(只有经过羧基修饰的碳纳米管才能做到这点),滴在绝缘衬底上,红外烘干,得到修饰的碳纳米管膜。膜厚约 $20\ \mu\text{m}$,将铜线用银导电胶分别与这 2 种膜保持良好的欧姆接触,然后用环氧树脂把暴露的铜线完全封闭,露出可工作的碳纳米管膜面积约为 $0.07\ \text{cm}^2$,烘干后便制成未修饰的和修饰的碳纳米管电极。

2 结果和讨论

2.1 修饰碳纳米管的特征

图 1 给出修饰碳纳米管的透射电镜显微图,可以清楚地看到,经过化学处理,碳纳米管的端头已经被打开。为了进一步弄清参与电化学反应的活性基团,笔者对处理前后的碳纳米管作了红外谱分析,如图 2 所示,比较未处理的和处理后的碳纳米管的红外透射谱可以看出,在处理的碳纳米管谱上出现了波数为 $1729\ \text{cm}^{-1}$ 的峰,该峰值与羧基团相应,也就是说经过化学处理碳纳米管在被打开的端头上已接上了羧基团,这是羧基修饰的与未修饰的碳纳米管电极在电化学性质上有很不同根本原因。

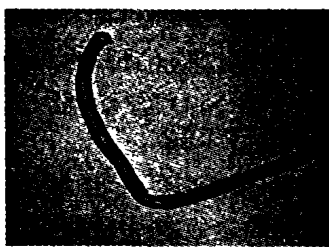


图 1 修饰碳纳米管的透射电镜显微图

2.2 电化学行为

$1\ \text{mmol/L}\ \text{Fe}^{2+}$ 离子在 $0.2\ \text{mol/L}\ \text{HClO}_4$ 中的循环伏安曲线可以从图 3 中看到。图 3 中实线表示的是碳纳米管电极的循环伏安曲线,扫描速度为 $300\ \text{mV/s}$,可以看出它是一个准可逆循环,有一对明显的氧化还原峰,对照饱和甘汞电极(SCE),氧化峰电位为 $1.08\ \text{V}$,还原峰电位为 $0.40\ \text{V}$ 。5 次循环中,除第 1 周循环外,以后 4 周

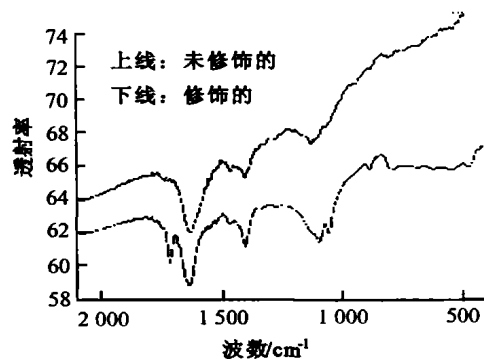


图 2 碳纳米管的红外谱图

循环基本重合,表明修饰的碳纳米管电极有很好的电化学稳定性。虚线表示的是未修饰的碳纳米管电极在 $1\ \text{mmol/L}\ \text{Fe}^{2+} + 0.2\ \text{mol/L}\ \text{HClO}_4$ 中的循环伏安曲线,看不出氧化还原峰,说明未修饰的碳纳米管电极不具有电化学活性。该实验证明了经过修饰的碳纳米管电极大大地提高了参与化学反应的能力。

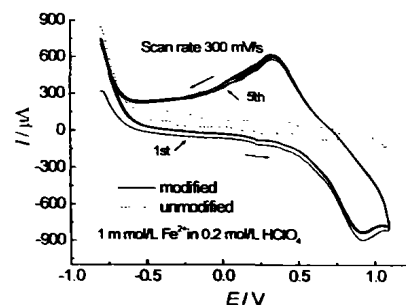


图 3 碳纳米管电极的循环伏安图

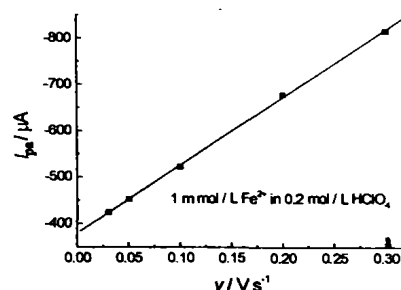


图 4 修饰碳纳米管电极的 $I_{pa} - v$ 曲线

2.3 传质特性

通过对修饰碳纳米管电极在不同扫描速度下的循环伏安行为,发现氧化还原峰电流随扫描速度的增加而线性增加。图 4 给出了阳极峰电流 I_{pa} 随扫描速度 v 的变化情况。通过拟合得到氧化还原峰电流与扫描速度的线性方程分别为 $I_{pa} = -3.80 \times 10^2 - 1.46 \times 10^3 v$, $r = 0.999$, 和 $I_{pc} = 2.43 \times 10^2 + 1.21 \times 10^3 v$, $r = 0.998$, 其中, r 是线性相关系数。因此,可以认为该氧化还原过程是由电子在碳纳米管电极表面的转移控制的。从实验中还发现阴极峰电位随扫描速度的增加向负方向

漂移,这说明还原反应中电子从电极表面转移到溶液中的速度跟不上电极反应的速度,导致阴极峰电位的负漂移。由于电极反应得失电子数为1,因而,其电极过程(为方便起见,忽略了参与电极反应的 H^+ 和分子电荷)可由图5来表示,其中,□表示端头接有羧基的碳纳米管,red表示还原态,ox表示氧化态。

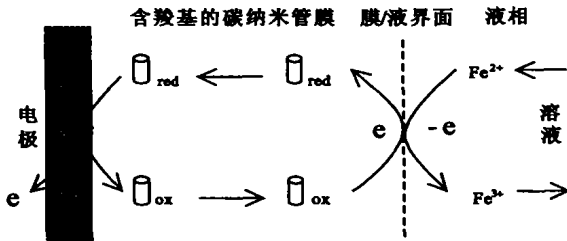


图5 电极过程电子转移示意图

2.4 对多巴胺的电催化作用

正如以上分析,修饰碳纳米管电极参与化学反应的能力有很大的提高。将其作为分析电极用于对生物药品多巴胺的微量测定。多巴胺(DA)是一种重要的儿茶酚胺,它在大脑神经系统中起着重要的传质作用,多巴胺含量的异常会导致神经系统的疾病,如帕金森(Parkinson)综合症。因此,人们试图用电化学方法测定多巴胺,并期望能实现生物在线测量。图6给出碳纳米管电极在1 mmol/L多巴胺在0.1 mol/L, pH 7.0的磷酸缓冲液(PBS)中的循环伏安曲线,扫描速度为100 mV/s。实线为修饰碳纳米管电极的循环伏安测定曲线,它有明显的氧化还原峰,阳极峰电位在0.55 V处,阴极峰电位在0.12 V处,这说明修饰碳纳米管对多巴胺的氧化有较强的催化作用。虚线为未修饰碳纳米管电极在相同溶液和扫描速度下的循环伏安曲线,可见没有清晰的氧化还原峰出现。如图7所示,实验还表明多巴胺氧化还原峰电流随扫描速度的增加而增大。对多巴胺氧化峰电流随浓度变化的实验表明,在 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ mol/L范围内,多巴胺氧化峰电流与浓度成良好的线性关系。

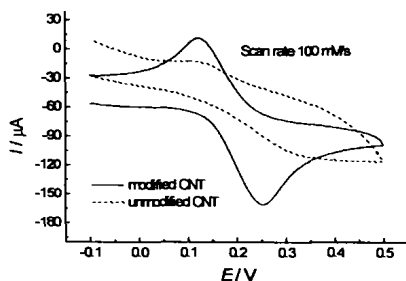


图6 碳纳米管电极在1 mmol/L DA + 0.1 mol/L PBS, pH 7.0中的循环伏安图

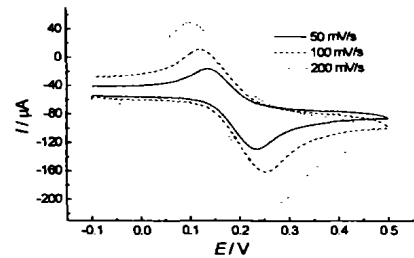


图7 修饰碳纳米管电极在1 mmol/L DA + 0.1 mol/L PBS, pH 7.0中不同扫描速度的循环伏安图

3 结论

由于碳纳米管膜比起传统的电极(石墨,玻碳)来具有很高的表面体积比,在对其表面接上羧基官能团后可以提供更好的电化学响应,并展示出更高的电化学活性和稳定性。修饰碳纳米管电极对生物分子的氧化有较强的电催化作用,这种电极可以用在生物系统的电化学在线研究。

参考文献:

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] DRESSEHOU M S, DRESSELHAUS G, EKLUND P C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes[M]. San Diego: Academic Press, 1996. 757-869.
- [3] DEKKER C. Carbon nanotubes as molecular quantum wires [J]. Phys Today, 1999, 52(5): 22-28.
- [4] AJAYAN P M. Nanotubes from carbon [J]. Chem Rev, 1999, 99: 1 787-1 779.
- [5] ODOM T W, HUANG J L, LIEBER C M, et al. Structure and electronic properties of carbon nanotubes [J]. J Phys Chem B, 2000, 104: 2 794-2 809.
- [6] THESS A, LEE R, NIKOLAEV P, et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes [J]. Science, 1996, 273: 483-487.
- [7] LI W Z, XIE S S, QIAN L X, et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotubes [J]. Science, 1996, 274 (2593): 1 701-1 703.
- [8] HUANG S M, MAU A W H, DAI L M, et al. Patterned growth and contact transfer of well-aligned carbon nanotubes [J]. Phys Chem B, 1999, 103: 4 223-4 227.
- [9] TSANG S C, CHEN Y K, GREEN M L H, et al. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes [J]. Nature, 1994, 372: 159-162.
- [10] LAGO R M, TSANG S C, GREEN M L H, et al. Filling carbon nanotubes with small palladium metal crystallites: the effect of surface acid groups [J]. Chem Commun, 1995, 1 355-1 356.
- [11] HIURA H, EBBESEN T W, TANIGAKI K. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields [J]. Adv Mater, 1995, 7: 275-276.

(下转第44页)

Steadily of solutions of nonlinear programming problems in infinite dimensional spaces

HUANG Zheng-gang¹, LI Ze-mir²

- (1. School of Mathematics & Physics of Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China;
2. College of Mathematics & Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: We give the approximate problems of nonlinear programming problems of which objective function and constrained function are continuous, and definitions of an optimal solution and strong(weak) steadily. Then, the sufficient conditions of steadily of its solutions are obtained. Finally, the conclusions in this paper generalize those conclusions in space R^n , thus, the later can be applied in infinite demensinal space.

Key words: tightarrayed set; ordered hausdorff space; weak steady; strong steady

(编辑 张 苹)

(上接第 33 页)

Electrochemical Properties and Application of the Modified Carbon Nanotubes

HU Chen-guo¹, ZHU Wei², WANG Wan-lu¹, LIAO Ke-jin¹

- (1. College of Mathematics and Physics, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The end of carbon nanotubes are opened and functional groups are successfully fixed on them using chemical method, which was characterized by TEM image and IR spectra. Electrochemical behavior is conducted by cyclic voltammetry both on raw carbon nanotube electrode and carboxyl - modified carbon nanotube electrode in 1 mmol/L Fe^{2+} + 0.2 mol/L $HClO_4$. The results show that the chemical properties of carbon nanotube are improved and the electrochemical activity of carbon nanotube is greatly enhanced after chemical treatment. The experiments also reveal significant electrocatalytic behaviors toward the redox of dopamine on the carboxyl - modified carbon nanotube electrode.

Key words: carbon nanotube; functional group; cyclic voltammetry; dopamine

(编辑 张 苹)