

碳纳米管修饰电极在电化学中应用

杨百勤¹ 李靖¹ 杜宝中²

(1. 陕西科技大学化学与化工学院 西安 710021)

(2. 西安理工大学应用化学系 西安 710054)

摘要 对碳纳米管修饰电极的研究现状、制备方法、应用以及碳纳米管修饰电极的发展趋势作比较全面的综述。

关键词 电化学 碳纳米管修饰电极

碳纳米管, 又名巴基管 (buckytube), 是 1991 年由日本科学家饭岛澄男 (Sumio Iijima) 在高分辨透射电镜 (HRTEM) 下发现的一种针状的管形碳单质。它以特有的力学、电学和化学性质, 以及独特的准一维管状分子结构和在未来高科技领域中所具有的潜在应用价值, 迅速成为化学、物理及材料科学等领域的研究热点。目前, 纳米碳管在理论计算、制备和纯化生长机理、光谱表征、物理化学性质以及在力学电学、化学和材料学等领域的应用研究正在向纵深发展, 在一些方面已取得重大突破。纳米碳管 (CNT) 的发现, 开辟碳家族的又一同素异形体和纳米材料研究的新领域。

由于 CNT 具有良好的导电性、催化活性和较大的比表面积, 尤其对过电位的大幅降低及对部分氧化还原蛋白质的直接电子转移现象, 因此被广泛用于修饰电极的研究。碳纳米管在作为电极用于化学反应时能促进电子转移。碳纳米管的电化学和电催化行为研究已有不少报道。

1 碳纳米管的分类

CNT 属于富勒烯 (fullerene) 碳系, 管状无缝中空, 具有完整的分子结构, 由碳六元环构成的类石墨平面卷曲而成^[1]。管各单层两端由五边形或七边形参与封闭。CNT 中每个碳原子通过 sp^2 杂化与周围 3 个碳原子相连形成六角形网格结构, 但通常因产生弯曲而形成空间拓扑结构, 从而使某些碳原子呈 sp^3 杂化状态^[2]。卷层数从一到数百不等。由单层石墨片卷积而成的称为单壁碳纳米管 (single-walled carbon nanotube, SWNT)^[1], 制备时管径可控, 一般在 1 ~ 6nm 之间, 当管径 >6nm 后 CNT 结构不稳定易塌陷。SWNT 轴向长度可达几百纳米甚至几个微米。由两层以上柱状碳管同轴卷积而成的称为多壁碳纳米管 multi-walled carbon nanotube, MWNT)^[1~3], 层间距约为 0.34nm。MWNT 管径由

几个纳米到几十个纳米, 长度一般在微米级, 最长者可达厘米级。

2 碳纳米管修饰电极的制备方法

用通常方法制备出的 CNT 样品一般都含有金属催化剂颗粒和无定形碳等杂质, 所以应用前需要经过纯化步骤。纯化后的 CNT 通常是一种相互缠绕的、找不到终端的线团状结构, 管壁间因存在强的范德华力而极易发生团聚且不溶于任何溶剂, 这些既不利于其在电极表面的修饰也不利于修饰后其优点的发挥。

在制备修饰电极之前碳纳米管要经过一系列的处理, 这些处理包括纯化、剪切、修饰、分散等步骤。这是由于 CNT 自身的原因, 也是为取得更好的修饰效果, CNT 样品在修饰到基底电极表面前都要经过必要的处理, 然后再采用不同的方式修饰到电极表面。不同的前处理模式极大地影响最终的修饰电极性质。

制备碳纳米管修饰电极的方法很多, 现在就来简单介绍几种。

2.1 化学吸附法

陈荣生等^[4]认为, 由于 CNT 与碳纤维都有类似石墨的平面结构, 所以 CNT 可以吸附在碳纤维表面形成较强的分子间力。制得的修饰电极可以用水直接冲洗而不影响活性。

2.2 电化学聚合法

Hughes^[5]等将羧基化的 CNT 分散在吡咯单体溶液中, 通过电聚合制备 MWNT/PPy 复合膜修饰电极。其成功基于 CNT 上的羧基在溶液中失去质子而带负电荷, 在吡咯阳极氧化过程中进行掺杂, 从而共聚在电极表面。

2.3 渗入法

渗入法是制备碳糊修饰电极的常用方法。

1969 年 Adams 首创碳糊电极 (CPE) 以来, 用

各种修饰物修饰的 CPE 获得飞速发展。Halbe 等^[6]制得钴酞菁配合物的碳糊修饰电极, 研究 CME 对半光氨酸的催化氧化作用。Milan 等^[7]将 18- 烷基胺混入碳糊电极中, 得到修饰的 CPE, 然后在 EDC 存在下将 ss-DNA 固定到电极上, 或将 18- 烷基胺修饰到 CPE 上, 然后在 EDC 和 NHS 共存下, ss-DNA 通过 dG 残基与 CPE 中羧基结合制成 ss-DNA 修饰电极。

3 碳纳米管修饰电极在电化学方面应用

3.1 电催化

Britto 等^[8]首先将碳纳米管制成电极并用于对神经递质多巴胺的电催化氧化, 开辟碳纳米管应用的新领域。多巴胺在这种碳纳米管电极上能发生可逆的两电子电化学反应, 其反应的表现速率常数为 0.17cm^{-1} , 说明碳纳米管对多巴胺电化学反应具有很好的电催化作用。

Xu 等研究邻苯二酚在多壁碳纳米管修饰电极上的电催化氧化作用, 线性范围 $2.0 \times 10^{-5} \sim 1.2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, 而且, 在多壁碳纳米管修饰电极上能够将邻苯二酚和抗坏血酸的电化学氧化峰信号清晰的分辨开。

Britto 等所用的碳纳米管是 MWNT, 其制作电极的方法虽然简单, 但电极的充电电流较大。为克服这一不足, Liu 等^[9]将 SWNT 制成膜, 然后黏附在铂、金电极表面制成碳纳米管修饰电极, 但这种电极没有显示出很好的伏安行为。Luo 等^[10-13]完善这一方法并得到良好的伏安行为, 对碳纳米管电极表现出的氧化还原峰进行研究。先用浓 HNO_3 处理 SWNT, 在碳管表面引入电活性基团, 如 COOH 等, 然后将其与作分散剂的 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 混合均匀, 滴在玻碳电极表面, 待 DMF 挥发掉后成为碳纳米管修饰的电极。该电极在空白缓冲溶液中具有十分稳定的电化学响应。红外光谱和光电子能谱的测量表明, 其电化学响应是由碳纳米管表面的羧基引起的。这种电极对肾上腺素、抗坏血酸、多巴胺及细胞色素 C 等^[10, 11, 13-15]生物分子的电化学反应均具有良好的电催化或促进作用。

刘佩芳等^[16]制作碳纳米管粉末微电极 (CNT PME), 用电化学方法在王水中先将直径为 $100 \mu\text{m}$ 的铂圆盘微电极表面刻蚀出数百微米深的小坑, 再将碳纳米管填入到小坑中, 即成 CNTPME。该电极对 NO_2^- 的电化学还原具有催化作用。

Wu 等^[17]研究 NO 在用丙酮作分散剂制备的碳纳米管电极上的电化学响应, 碳纳米管电极对 NO 的电化学氧化表现出高的电催化活性和稳定性, 催化电流与 NO 浓度在 $2 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 的范围内有线性关系, 检出限为 $8.0 \times 10^{-8} \text{mol/L}$, 且抗干扰性强, 可用作 NO 的传感器。

Musameh 等^[18]用 CNT 修饰玻碳电极, 明显地降低 NADH 的氧化过电位, 显示显著的电催化活性。文献 [2]、[12]、[19] 研究多巴胺在不同裸电极及相应 CNT 修饰电极上的循环伏安行为, 发现在 CNT 修饰电极上的峰电流增大很多, 而且可逆性也得到极大改善。张升晖等研究发现在 CNT 修饰后的电极上, 乙炔雌二醇的氧化峰电流显著提高, 同时氧化过电位降低, 测定的灵敏度大为提高。Wang 等^[20]发现 SWNT 修饰的玻碳电极和金电极对 3,4- 二羟苯基乙酸的电化学氧化具有明显的电催化作用。

Banks^[21]等对 CNT 修饰电极的电化学催化机理进行探讨, 比较 CNT 修饰高序热解石墨 (HOPG) 电极与石墨粉修饰 HOPG 电极的电化学行为。提出 CNT 的电化学催化与表面缺陷的关系模型。将 CNT 开放的管端可以看成是 Edge-plane, 把管壁看成 Basal-plane。CNTs 修饰电极就是这种混合电极的阵列。Basal-plane 具有与 HOPG 裸电极相似的性质, 在电活性物质里面得到比较平缓的氧化还原峰, Edge-plane 则与超微电极相仿, 氧化还原峰尖锐。在宏观操作中, 可以把 CNT 修饰电极看成是这两种电极有机结合的结果。根据这个模型, 只要能在电极表面制造相似的表面缺陷, 就会具有相近的电催化性质。Morre 等^[22]通过研究, 发现石墨粉修饰电极及 CNT 修饰电极对肾上腺素的催化效果非常相近, 这很可能是因为石墨粉同样能在电极表面制造与 CNT 相类似的表面缺陷所致。

表面缺陷导致电化学催化仅仅只是一种机理的推测, 其应用范围仅限于修饰电极。

3.2 媒介作用

任何酶电极, 其电极反应一般都包括酶化学反应和异相电子转移反应。如何将电子从反应中心快速转移到电极表面, 形成响应电流是一个关键问题。选择使用电子传递介质是一种解决办法。所谓电子媒介体是指能将酶反应过程中产生的电子从酶反应中心转移到电极表面, 从而使电极产生响应变化的分子导体。

Wang 等^[23]用自组装 MWNT 修饰金电极, 并

在 MWNT 上固定葡萄糖氧化酶 (GOD), 实现电子的直接传递传感器。Zhao 等^[24] 研究辣根过氧化物酶 HRP 在 CNT 修饰电极上的直接电化学行为。他们认为 CNT 可以直接电子传递, 一方面是因为 CNT 的表面缺陷导致较高的表面活性, 有利于酶和碳管之间的电子传递; 另一方面 CNT 独特的纳米结构起到“分子导线”的作用, 将电子传递到酶的氧化还原中心。

Anthony 等^[25] 研究 GOD 在 SWNT 上的直接电子传递, 提出以下假设: 在 GOD 的吸附过程中, 由于 SWNT 的纳米级拓扑结构以及和酶具有相似的长度尺寸, 允许酶吸附且不会改变其整体的生物学形状和功能, 并且 SWNT 靠近酶的活性中心, 在其电子隧道距离以内。这种情况和用一根长的尖锐的针刺入气球而球并未破裂类似。针一旦刺入球的外皮, 就能与球的内部发生相互作用。同样, 一些 SWNT 能够刺穿包裹在 GOD 外面的糖蛋白外壳而达到氧化还原活性中心, 进行直接电子传递。

Cai 等^[26] 和 Zhao 等^[27] 分别报道血红蛋白和肌红蛋白在 CNTs 修饰电极表面的直接电子转移现象。直接电子转移使得这两种蛋白所修饰的电极对 H_2O_2 和 NO 具有明显的催化作用。产生这种现象的原因一方面是因为 CNTs 的表面缺陷导致较高的表面活性, 有利于酶和碳管之间的电子传递, 另一方面是由于 CNTs 起到分子导线的作用, 将电子传递到酶的氧化还原活性中心所致。

3.3 分离与测定

姜玲艳等^[28] 研究壳聚糖 - 多壁碳纳米管修饰电极同时测定多巴胺和抗坏血酸, 描述用壳聚糖 - 多壁碳纳米管涂覆在玻碳电极 (GCE) 上的化学修饰电极, 其显示出具有对多巴胺和抗坏血酸同时测定的能力。修饰电极对多巴胺在 0.144V, 抗坏血酸在 -0.029V 有很高的微分脉冲伏安电流响应。多巴胺和抗坏血酸线性校准范围分别为 $5 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/L ($r=0.997$) 和 $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ mol/L ($r=0.996$)。MC/GCE 表现出很好的灵敏度, 选择性和稳定性。

王宗花等^[29] 也在多巴胺和抗坏血酸共存时进行两种物质的同时测定, 并对电催化机理进行探讨。实验结果都表明用电化学方法可以将两者分离开。而且峰电流强度与浓度呈线性关系, 检出限也较低。在裸玻碳或金电极上, AA 对 DA 的测定有干扰是生物分析中困扰人们的问题之一。在碳纳米管修饰电极上, AA 优先于 DA 被氧化, AA 在电极上没

有吸附作用, 不会对随后 DA 的氧化产生干扰, 从而消除 AA 对 DA 测定的影响。

向伟等利用多壁碳纳米管 - 石墨糊电极测定水中的 Pb^{2+} , 在 HAc-NaAc 缓冲溶液中 Pb^{2+} 的检出限为 3×10^{-8} mol/L^[30]; 吴康兵研制的 MWNT-DHP 修饰玻碳电极实现对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的同时测定^[31], 此电极性能稳定, 选择性强, 使用寿命长且易于更新, 是一种优良的电极; 肖亦等报道碳纳米管修饰电极同时测定铜和镉的电分析方法^[32], 用线性扫描伏安法测定。当铜和镉离子的浓度分别为 $8.0 \times 10^{-7} \sim 2.0 \times 10^{-5}$ mol/L 和 $5.0 \times 10^{-7} \sim 2.5 \times 10^{-5}$ mol/L 时, 线性关系良好, 用此电极同时测定土壤中的铜和镉, 取得满意的效果。

瞿万云研究 α -萘胺在多壁碳纳米管 -DHP 膜修饰电极上的电化学行为^[33], 并建立一种直接测定 α -萘胺的高灵敏电分析方法。其检出限为 2.0×10^{-7} mol/L; 该法已用于长江水样中 α -萘胺的测定, 回收率为 97.5%~104.2%。

用碳纳米管修饰电极还可对丝裂霉素 C、亚硝酸盐、土霉素、头孢噻肟钠、对苯二酚^[34]、苯酚^[35]、萘酚^[36]、阿霉素、杂色曲霉素等进行直接测定。还可作为高效液相色谱检测器对人体血样中的硫醇进行检测^[37]。

4 展望

碳纳米管的发现时间并不长, 在电分析化学中的应用也刚起步, 但作为一种新型的电极修饰剂, 由于其本身所拥有的独特性质, 决定它具有广阔的发展前景。由于碳纳米管的体积很小, 制作的电极有利于微型化, 可以用于活体测试, 用于体内环境的测试, 在医学方面有广阔的发展前景。

参考文献

- 1 黄德超, 黄德欢. 碳纳米材料及应用, 物理学进展, 2004, 24(3):274~288
- 2 HENNING T H, SALAMA F. Carbon in the universe. *J. Science*, 1998, 282(5 397):2204~2210
- 3 IJIMA S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354(7):56~58
- 4 陈荣生, 肖华, 黄卫华等. 单壁碳纳米管修饰的高灵敏纳米碳纤维电极, 高等学校化学学报, 2003, 24 (5): 808~810
- 5 HUGHES M, CHEN G Z, SHAFFER M S P, et al. Electro-chemical capacitance of a Nanoporous composite of carbon nanotubes and polypyrrole. *Chem. Mater*, 2002, 14(4): 1610~1613

- 6 HalbertMK,BaldwinRP.Anal.Chem.1985,57(3):591~595
- 7 MillanKM,SaraulloA,MikkelsenSR.Anal.Chem. 1994, 66(18):2943~2948
- 8 BrittoPJ,SanthanamKSV,AjayanPM.Bioelectrochem. Bioenerg.,1996,41:121~12
- 9 LiuCY,BardAJ,WudlF,WeitzI,HeathJR.Electrochem.Solid-StateLett.,1999,2:577~578
- 10 WangJ,LiM,ShiZ,LiN,GuZ.Anal.Chem.,2002,74:1993~1997
- 11 LuoH,ShiZ,LiN,GuZ,ZhuangQ.Anal.Chem.,2001,73:915~92
- 12 LuoHongxia(罗红霞),ShiZujin(施祖进),LiNanqiang(李南强),GuZhennan(顾镇南),ZhuangQiankun(庄乾坤).Chem.J.ChineseUniversities(高等学校化学学报),2000,21(9):1372~1374
- 13 WangJ,LiM,ShiZ,LiN,GuZ.Electroanalysis, 2002, 14: 225~230
- 14 BrittoPJ,SanthanamKSV,AjayanPM.Bioelectrochem. Bioenerg.,1996,41:121~12
- 15 DavisJJ,ColesRJ,HillHAO.J.Electroanal.Chem., 1997, 440:279~282
- 16 LiuP,WuJ.SensorsandActuatorsB,2002,84:194~19
- 17 WuF,ZhaoGWeiX.ElectrochemCommun[J].2002,(4): 690~694
- 18 MUSAMEH M,WANG J,MERKOCI A,et al. Low-potential stable NADH detection at carbon nanotube-modified glassy 21 carbonelectrodes.Electrochem. Commun.2002, 45 (10): 743~746
- 19 胡陈果,王万录.碳纳米管的电化学性质及其应用研究[J],功能材料,2005,36(5):730~733
- 20 WANGJian-xiu,LIMEi-xian,SHIZu-jin,et al. Electrocatalytic oxidation of 3, 4-dihydroxyphenylacetic acid at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes. Electrochim. Acta,2001, 47 (4): 651~657
- 21 BANKS C E, DAVIES T J, W ILDGOOSE G G, et al J.Chem Commun, 2005, (7): 829~841
- 22 MOORE R R, BANKS C E, COMPTON R G. J. Anal Chem, 2004,76(10):2677~2682
- 23 WANG S G,ZHANG Qing,WANG Rui-li, et al. Novel mutiwall carbon nanotube-based Biosensor for glucose detection J. Biochem. Bioph. Res. Commun., 2003,11(5):572~576
- 24 ZHAOYuan-di, ZHANG Wei-de, CHEN Hong, et al. Direct electrochemistry of horseradish peroxidase at carbon nanotube powder microelectrode J. Sens. Actuator B,2002,87(11):168~172
- 25 ANTHONY G E,LEI C,BAUGHMAN R H. Direct electron transfer of glucose oxidase on carbon nanotubesJ. Nanotechnology,2002,13(5):559~564
- 26 CAI X, CHEN J. [J]. AnalBiochem, 2004, 325 2 : 285~292
- 27 ZHAO G C, ZHANG L, ZHANG XW, et al. [J]. Electrochem Commun, 2003, 5 9 : 825~829
- 28 姜玲艳,刘传音,姜丽萍等.中国化学快报[J],2005, 16(2):229~232
- 29 王宗花,刘军,颜流水等.高等学校化学学报[J], 2003, 24(2):236~240
- 30 向伟,李将渊,王玉春等. MWNT-石墨糊电极阳极溶出伏安法测定铅[J],西华师范大学学报(自然科学版), 2006, 27(2):209~213
- 31 K B Wu, S SHU, J J Fei, W Bai. Mercury-free simultaneous determination of cadmium and lead at a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes[J].Anal. Chim. Acta.,2003,489:215~219
- 32 肖亦,潘献晓,晋玉秀等.碳纳米管修饰玻碳电极同时测定土壤中的铜和镉[J],商丘师范学院学报,2006, 22(2):121~124
- 33 瞿万云, α -萘胺在多壁碳纳米管 DHP 膜修饰电极上的电化学行为及其测定[J],分析科学学报,2006, 22(1):55~58
- 34 吴芳辉,赵广超,魏先文.分析化学[J],2004, 32(8): 1057~1060
- 35 Ding Y P,Liu W L,Wu Q S. J Electroanal Chem[J],2005, 575(2):275~280
- 36 Wang J,Kawde AN,Jan M R.Biosens Bioelectron[J] 2004, 20(5):995~1000
- 37 林丽,曹旭妮,张文等.分析化学[J],2003,31(3):261~265

Carbon nanotube modified electrodes in electro-chemistry

Yang Baiqin Li Jing Du Baozhong

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science & Technology, Xi'an 710021)

(2. Department of Applied Chemistry, Xi'an University of Technology, Xi'an 710054)

Abstract The present status, methods of preparation, applications and developing trends of carbon nanotube modified electrodes in the field of electro chemistry were reviewed.

Key words Electro-chemistry Carbon nanotube modified electrodes