

纳米碳管电极的制备与电化学检测性能研究

王升高^{*,1,2} 汪建华¹ 赵修建² 韩建军²

(¹ 武汉工程大学等离子体化学与新材料湖北省重点实验室, 武汉 430073)

(² 武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070)

关键词: 纳米碳管电极; 电化学检测; 微波等离子体化学气相沉积法

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)09-1367-04

Preparation and Electrochemical Detection Property of Carbon Nanotubes Electrodes

WANG Sheng-Gao^{*,1,2} WANG Jian-Hua¹ ZHAO Xiu-Jian² HAN Jian-Jun²

(¹Hubei Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

(²Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: Under the assistant effect of sulfur, carbon nanotubes electrodes were prepared on the end of tungsten strings directly through microwave plasma chemical vapor deposition. And the electrochemical behavior of CuSO_4 at the carbon nanotubes electrodes was investigated. Compared to the graphite electrode, carbon nanotubes electrodes had better electrochemical behavior for the analysis of Cu^{2+} . Different electrodes prepared under the same condition showed good consistency of electrochemical detection property. And because carbon nanotubes were synthesized directly on the end of tungsten strings, the results of long-term stability experiments demonstrated that the carbon nanotubes electrodes had stable response to Cu^{2+} solution.

Key words: carbon nanotubes electrode; electrochemical detection; microwave plasma chemical vapor deposition

纳米碳管由于其独特的物理和化学性能及广阔的应用前景而备受关注, 其相关研究涉及到众多领域^[1-3]。在电化学分析领域, 与其它碳电极材料相比, 纳米碳管电极具有较大的电极表面积和较高的电子传递速率, 其使用能增大响应电流、降低检出限, 是目前电化学分析电极中一个十分引人注目的研究方向^[4-7]。随着相关研究的逐步深入, 纳米碳管将会在电化学分析方面得到越来越广泛的应用。对于目前广泛研究使用的纳米碳管修饰电极而言, 制备过程中所使用的外加物质可能会对电极的电化学性能产生不良影响, 纳米碳管与基体之间较差的结合力会

导致电极机械稳定性不够, 因而不一定能满足长时间稳定测试的需要。因此有必要采取适当措施以提高纳米碳管电极电化学检测性能的均一性和长期稳定性。基于此目的, 本研究直接利用微波等离子体化学气相沉积法在钨丝截面上制备出了纳米碳管电极, 利用该电极对酸性溶液中的 Cu^{2+} 进行了检测, 并与具有相同截面积的石墨电极的电化学检测性能作了比较, 分析了在相同工艺条件下获得的不同纳米碳管电极的电化学检测性能的均一性、稳定性和重现性。

收稿日期: 2005-01-17。收修稿日期: 2005-04-13。

武汉市青年科技晨光计划(No.20045006071-39), 湖北省自然科学基金(No.2003ABA063), 武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室开发基金(No.SYSJJ2003-06)资助。

*通讯联系人。E-mail: wyysg@163.com

第一作者: 王升高, 男, 35岁, 副教授; 研究方向: 无机纳米材料的制备。

1 实验部分

1.1 纳米碳管电极的制备

制备纳米碳管电极所用仪器为本实验室自行研制的微波等离子体化学气相沉积装置^[8]。电镀装置为自制的电镀槽及直流稳压电源。实验中使用的材料主要有:硫酸钴、硼酸、硝酸分析纯试剂,纯度均大于 99.9% 的甲烷和氢气,直径为 0.5 mm 的钨丝,以及华西医科大学仪器厂生产的内径为 0.9 mm 的硬质中性玻璃毛细管。

准确称取 25 g $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、20 g H_3BO_3 加入到去离子水中配制成 1 L 电镀液待用。将玻璃毛细管在煤气灯上适当拉细至内径稍大于 0.5 mm 后,将一根端面抛光的钨丝穿入,保证钨丝抛光面位于玻璃管内少许,钨丝的另一端露出毛细管。将与钨丝抛光面接触的毛细管局部加热软化,使之与钨丝紧密结合。以该钨丝为负极,在钨丝抛光面上电镀一层金属钴催化剂。电镀液的催化剂制备将按照上述方法处理好的钨丝随机放到位于微波等离子体装置腔体中的基板上,进行纳米碳管电极的制备。纳米碳管的制备条件是:微波功率为 400 W,腔体内压力为 1 kPa,甲烷和氢气流量分别为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (标准状态下)和 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (标准状态下)。图 1 为最终所获

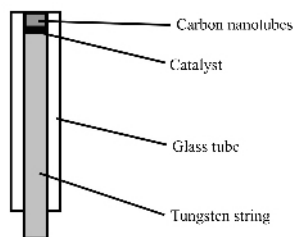


图 1 纳米碳管电极示意图

Fig.1 Schematics of carbon nanotubes electrode

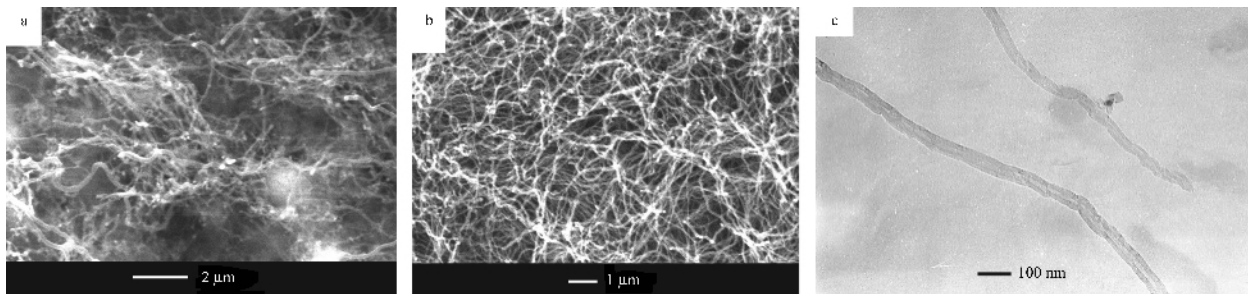


图 2 钨丝端面上生长的纳米碳管扫描电镜和透射电镜图像

Fig.2 SEM and TEM images of carbon nanotubes grown on the end surface of tungsten string

(a) SEM image of carbon nanotubes grown without the effect of sulfur, (b) SEM and (c) TEM images of carbon nanotubes grown under the effect of sulfur

得的纳米碳管电极的结构示意图。每次实验可以同时制备数十只纳米碳管电极。

1.2 纳米碳管的表征与电极的电化学检测性能

利用日本电子株式会社 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜和 JEM-2010 型透射电子显微镜分析玻璃孔穴中生长的纳米碳管的形貌和结构。纳米碳管电极的电化学检测性能利用上海辰华仪器公司制造的 CHI660B 电化学工作站进行,实验采用三电极系统,以饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。所使用的主要原料为:硫酸铜、盐酸,均为分析纯试剂。测定底液为 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液。

2 结果与讨论

2.1 钨丝顶端纳米碳管的制备

在制备纳米碳管过程中发现,在同时采用较高的微波功率和较大的腔体压力时,由于微波等离子体对钨丝的强烈作用,钨丝瞬间变得红热,此时纳米碳管不能在钨丝上生长,故本实验采用了较高的微波功率和较低的腔体压力(微波功率为 400 W,腔体内气压为 1 kPa)。采用较低的腔体压力可以使等离子体区域增大,能量相对分散,减小等离子体对钨丝的加热作用;较高的微波功率足以保证甲烷和氢气在等离子体中裂解,加强等离子体对非纳米碳管沉积物的刻蚀作用。实验发现,在不使用硫时,纳米碳管不能很好形成,在扫描电镜下观察,发现只有局部位置生长出纳米碳管,所获得的纳米碳管也不是很致密,见图 2(a)所示。而在等离子体腔体中放入少量升华硫磺后,由于硫具有促进纳米碳管生长的作用^[9],催化剂的催化能力增强,所获得的纳米碳管相互缠绕,呈竹节状结构,但分布均匀,纯度较高,将钨丝端面完全覆盖,管径约为 50 nm,见图 2(b,c)所示。

2.2 纳米碳管电极的电化学检测性能

图3示出了在不同硫酸铜溶液中纳米碳管电极与石墨电极的循环伏安曲线。在 CuSO_4 溶液浓度为 $0.02 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 中,以纳米碳管为工作电极时,分别在 -0.0595 V 和 0.2071 V 处出现了两个非常强的氧化峰,在 -0.3680 V 处出现了一个非常强的还原峰,在 0 V 附近还存在一个不很明显的还原峰,见图3(a)中曲线2所示。而以石墨为工作电极时,尽管在 -0.0809 V 处有一较明显的氧化峰,但其电流值远小于使用纳米碳管电极时相应氧化峰的电流值,且其它峰都不明显,见图3(a)中曲线1所示。

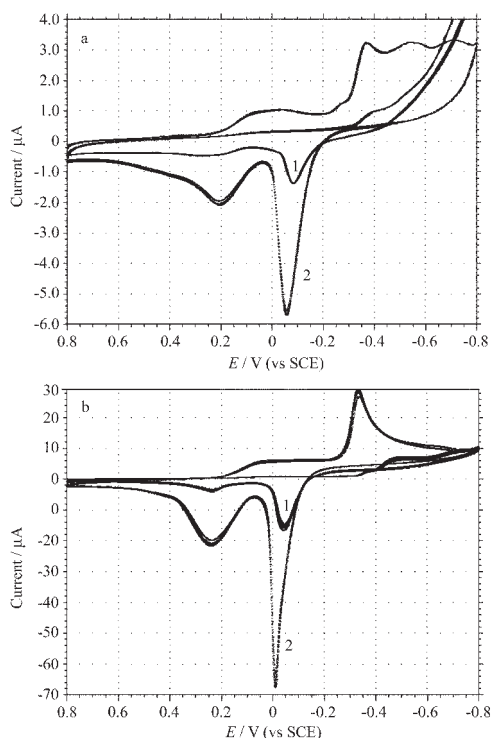


图3 不同浓度硫酸铜溶液中石墨电极与纳米碳管电极电化学检测性能的比较

Fig.3 Comparison of electrochemical behaviors between graphite electrode (curve 1) and carbon nanotubes electrode (curve 2)
a: in $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ solution
b: in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ solution

随着溶液中铜离子浓度的增加,氧化还原反应相对加强,此时可以很方便地比较这两种电极材料的电化学检测性能。图3(b)为 CuSO_4 浓度达到 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时溶液的循环伏安曲线。从中发现,使用纳米碳管电极时,其峰形不仅优于石墨电极的峰形,峰电流为石墨电极峰电流的数倍,同时还原峰电位显著移动,由石墨电极的位于 -0.4937 V 正移至

-0.3290 V 。

从上述实验结果来看,纳米碳管电极的使用不仅能显著提高检测的灵敏度,同时也能促进氧化还原反应的进行。这都归功于纳米碳管独特的结构。独特的纳米尖端结构及巨大的比表面积效应不仅有助于促进电子的传递,同时也对一些氧化还原反应具有明显的催化作用。因此与石墨电极相比,纳米碳管电极能更有效地促进氧化还原反应的发生,其电化学检测性能大大优于石墨电极。

为比较利用上述方法制备的纳米碳管电极的电化学检测性能的均一性,随机抽取10只在上述工艺条件下合成的纳米碳管电极,利用它们对 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 溶液进行循环伏安分析,对分别位于 -0.0100 V , 0.2411 V 的氧化峰以及位于 -0.3290 V 的还原峰的峰电流进行了比较,各峰电流的最大值、最小值、平均值及标准偏差见表1所示。各峰值处的最大值和最小值都非常接近,且标准偏差很小,表明所制备的纳米碳管电极的电化学检测性能非常接近。

表1 不同纳米碳管电极电化学检测性能的统计结果
Table 1 Statistic results of electrochemical property of different carbon nanotubes electrodes

E_p / V	$i_{p_{\max}} / \mu\text{A}$	$i_{p_{\min}} / \mu\text{A}$	$\bar{i}_p / \mu\text{A}$	standard deviation ($n=10$)
-0.0100	69.71	68.26	68.98	0.053
0.2436	23.06	21.92	22.56	0.041
-0.3290	30.42	28.32	29.19	0.070

为研究纳米碳管电极电化学检测性能的长期稳定性和重现性,对使用后的纳米碳管电极在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的底液中进行循环伏安扫描50次后,在干燥器中放置一段时间后,再次进行电化学检测性能分析。图4(a)为制备的纳米碳管电极对 $0.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 溶液进行电化学分析的循环伏安曲线。图4(b)为该电极检测一次后,在干燥器中放置十天后的循环伏安曲线。图4(c)为该电极再次放置10 d后的循环伏安曲线。三者峰形结构完全相同,只是峰电流稍有差异。对于位于 -0.01 V 处的氧化峰而言,放置10 d的纳米碳管电极和新制成的纳米碳管电极的峰电流相对偏差为2%,而放置20 d的纳米碳管电极与放置10 d的纳米碳管电极的峰电流相对偏差小于0.3%。表明所制备的纳米碳管电极具有非常优良的重现性和长期稳定性。这归因于纳米碳管本身所拥有的化学稳定性以及纳米碳管与钨丝之间较

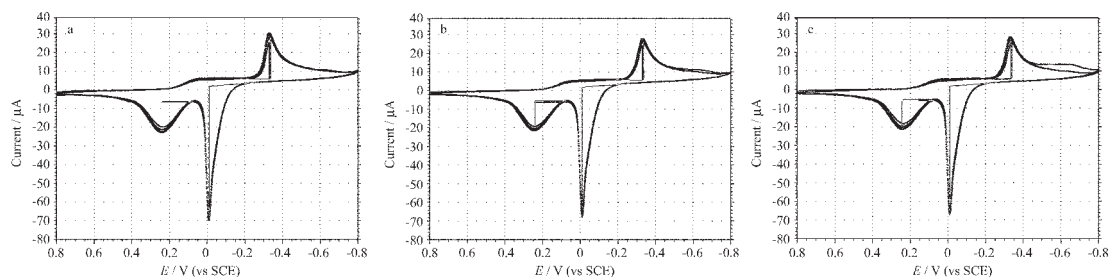


图 4 纳米碳管电极放置不同时间后的电化学检测性能

Fig.4 Electrochemical behavior of carbon nanotubes after being deposited for different time
(a: as synthesized; b: being deposited for 10 days; c: being deposited for 20 days)

强结合力所赋予的机械稳定性。

3 结 论

在硫的辅助作用下,利用微波等离子体化学气相沉积法在钨丝顶端制备了纳米碳管电极。该电极对铜离子的电化学检测性能优于石墨电极,在相同工艺条件下所制备的纳米碳管电极具有相同的电化学检测性能。由于纳米碳管本身所拥有的化学稳定性以及该电极所具有的机械稳定性,该电极具有良好的重现性和长期稳定性。

参考文献:

[1] Files B S, Mayeaux B M. *Adv. Mater. Process*, **1999**,**156**(4):

47~49

[2] Dai H. *Physics World*, **2000**,**13**(6):43~47

[3] Chen P, Lin J, Tan K L. *IUBMB Life*, **2000**,**49**(2):105~108

[4] Lü S. *Microchemical Journal*, **2004**,**77**:37~42.

[5] Britto P J, Santhanam K S V, Ajayan P M. *Bioelectrochem. Bioenerg*, **1996**,**41**(1):121~125

[6] Zhao Y D, Zhang W D, Chen H. *Sensors and Actuator B*, **2002**,**87**(1):168~172

[7] Lawrence N S, Deo R P, Wang J. *Talanta*, **2004**,**63**:443~449

[8] WANG Sheng-Gao(王升高), WANG Jian-Hua(汪建华), MAN Wei-Dong(满卫东), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2002**,**18**(6):611~614

[9] CI Li-Jie(慈立杰), WEI Bing-Qing(魏秉庆), XU Cai-Lu(徐才录), et al. *Tsinghua Daxue Xuebao(J. Tsinghua Univ.)*, **2000**,**40**(8):4~6