

碳纳米管的酞菁钴修饰及其对香兰素的电催化性能

孔德静 沈水发* 于海洋 王俊东 陈耐生

(福州大学化学化工学院,福州 350108)

摘要: 通过酰胺化反应制备了四-2,9,16,23-氨基酞菁钴(TAPcCo)与多壁碳纳米管(MWCNTs)的复合材料,红外光谱、扫描电镜和紫外可见吸收光谱分析表明复合材料中酞菁分子与碳管之间是通过酰胺键结合的,紫外吸收光谱还表明两者之间存在着强烈的电子相互作用。同时还研究了复合材料修饰的玻璃碳电极对香兰素(VNL)的电催化作用。循环伏安法表明,修饰电极对 VNL 有着良好的电催化活性,相对于裸玻璃碳电极 VNL 在修饰电极上峰电位负移了 20 mV,峰电流增大了 12 倍,且 VNL 在电极表面的反应受吸附控制。方波伏安法证实了这一反应过程中有质子参与。同时,方波伏安法研究还发现:峰电流与香兰素浓度在 $4.2 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内呈良好的线性关系,检出限(3.3 S/N)为 $0.44 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

关键词: 多壁碳纳米管;酞菁;香兰素;电催化活性

中图分类号: O614.81²

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)05-0817-05

Chemical Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Tetraaminophthalocyaninatocobalt for the Electrocatalytic Oxidation of Vanillin

KONG De-Jing SHEN Shui-Fa* YU Hai-Yang WANG Jun-Dong CHEN Nai-Sheng

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108)

Abstract: Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) chemically modified by 2,9,16,23-tetraaminophthalocyaninatocobalt (TAPcCo) with amide bond (MWCNTs-TAPcCo) have been prepared and characterized by FTIR, SEM and UV-Vis spectra. An glass carbon electrode (GCE) modified by MWCNTs-TAPcCo exhibited strongly enhanced sensitivity towards the detection of vanillin (VNL), the peak potential of VNL oxidation decreased 20 mV and peak current increased 12 times compared with bare glass carbon electrode (BGCE), and the detection limit was estimated to be $0.44 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ at a signal-to-noise ratio of 3.3.

Key words: multi-walled carbon nanotubes; phthalocyanine; vanillin; electrocatalysis

0 引 言

碳纳米管(CNTs)自 1991 年被日本 NEC 公司的 Iijima 发现以来^[1],因其独特的机械^[2-3]、电学^[4-5]、化学稳定性和热稳定性、高比表面积等优异性能引起人们的极大关注。由于 CNTs 本身极难溶于水和有机溶剂,限制了它的应用,因此人们开始把注意力转向 CNTs 的功能化研究。功能化后的 CNTs 在保持

原有特异性的同时,还表现出相当的溶解性和化学反应性。碳管独特的结构使其具有分子导线的作用,用其来修饰电极,能显著降低各种生物分子的氧化过电位,大大提高反应速率和可逆性^[6-7];另一方面,酞菁配合物能催化生物分子的氧化反应^[8],因此近年来人们开始研究酞菁配合物修饰碳纳米管的复合材料的电催化活性。Ye 等^[9]较早的报道了将多壁碳纳米管\铁酞菁的复合材料用于制备生物电

收稿日期:2009-12-07。收修改稿日期:2010-02-03。

福建省科技厅资助项目(No.2006F5058);福建省教育厅资助项目(No.JA07015)。

*通讯联系人。E-mail: sfshen@fzu.edu.cn

第一作者:孔德静,女,26岁,硕士研究生;研究方向:功能碳纳米管材料。

化学传感器,他们将葡萄糖氧化酶负载到复合材料修饰的电极上,通过检测溶液中双氧水的含量而间接检测葡萄糖的浓度。Ozoemen 等^[10]通过化学键合的方法制备了多种酞菁修饰 CNTs 的复合材料,并用这种材料修饰电极,研究发现复合材料中 CNTs 能够有效的促进酞菁和金电极之间的电子交换,其电子转移常数大约是单独 CNTs 或者酞菁修饰电极以及两者物理混合修饰电极的电子转移常数的 10 倍。根据 Yang 和 Xu 等^[11-12]的报道,本工作通过酰胺化反应制备了氨基取代的钴酞菁与 CNTs 的复合材料,并将这种材料修饰玻碳电极,用于对食品添加剂中香兰素的检测。

香兰素(3-甲氧基-4-羟基苯甲醛)是一种白色至微黄色针状结晶粉末,有着香荚兰豆特有的香味。作为食品添加剂常用于糕点、糖果、饮料、奶制品等食品的增香剂。欧盟专家委员会称,经多年的研究发现,大量剂使用香兰素会导致头痛、恶心、呕吐、呼吸困难,甚至能够损伤肝、肾,对人体有较大的危害。因此有必要对食品添加剂中香兰素的含量进行测定。目前国内外测定这些香料的方法主要有分光光度法^[13]、气相色谱法^[14]、液相色谱法^[15]、电化学法^[16]、溶出伏安法^[17]、毛细管电泳法^[18]、荧光光谱法^[19],本文用循环伏安法和方波伏安法来测定香兰素,与前面所提方法相比简单、便捷,可以得到更低的检测限。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

MWCNTs(长度:1~2 μm ,直径:10~30 nm)购于深圳纳米港;TAPcCo 按照文献^[20]的方法合成;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)和二甲基亚砜(DMSO)均为分析纯且蒸馏后使用;香兰素(分析纯)购于上海化学试剂站分装厂。各种缓冲溶液均用去离子水配制。

傅立叶红外光谱采用 PE-983G 型红外光谱仪(英国 Perkin-Elmer)测定,样品经 KBr 混合压片处理;形貌表征采用 TECHNI G2 F20 型场发射扫描电镜,样品用导电胶固定于铜台上,经喷金处理后表征;紫外-可见吸收光谱表征采用 Lambda-800 型紫外-可见光谱仪(美国 Perkin-Elmer),测试样品经 DMF 分散。

电化学测试采用 1230a 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司),采用三电极系统,玻碳电极或者修饰后的玻碳电极为工作电极,Ag/AgCl 为参比

电极,铂电极为对电极。

1.2 实验方法

1.2.1 MWCNTs-TAPcCo 复合材料的制备

取 0.5 g MWCNTs,加入 50 mL 浓硫酸和浓硝酸组成的混酸(3:1, V/V)中,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下超声^[21] 2 h,然后用去离子水反复洗涤至中性(采用 0.45 μm 的无机滤膜抽滤)后,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 8 h,得到羧基化的 MWCNTs,即 MWCNTs-COOH。

将 20 mg MWCNTs-COOH 置于 50 mL 圆底烧瓶中,加入 10 mL SOCl_2 和几滴吡啶,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌、回流 24 h,然后减压蒸馏除去多余的 SOCl_2 ,迅速加入 200 mg TAPcCo、30 mL DMF 和几滴吡啶,缓慢升温至 100 $^{\circ}\text{C}$ 回流 10 d,趁热过滤,并用 DMSO 和甲醇反复超声洗涤,用有机微孔滤膜(0.45 μm)抽滤至滤液无色,最后用水超声洗涤 3 次,80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 8 h 后,得到墨绿色的粉末,称重为 198.6 mg,即为所制备的复合材料 MWCNTs-TAPcCo。

1.2.2 MWCNTs-TAPcCo 修饰玻碳电极对 VNL 的电催化性质测试

将玻碳电极(GCE)用 0.05 μm 的 Al_2O_3 粉抛光至呈镜面后,用乙醇、去离子水各超声洗涤 5 min,然后将 5 mg 的 MWCNTs-TAPcCo 分散在 5 mL 水中超声 30 min 后,取 5 μL 滴涂在电极的表面,在红外灯下烤干后得到复合材料修饰的玻碳电极(MWCNTs-TAPcCo/GCE)。

香兰素标准液配制:称取一定量 VNL 放入烧杯中,先用 2 滴无水乙醇溶解,然后转入容量瓶用缓冲溶液定容。缓冲溶液的配制:pH=9 的用 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硼砂溶液配制;pH 在 5.0~7.2 的用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - KH_2PO_4 配制;pH 在 3.5~4.0 用 0.1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc-NaAc 配制;pH=0.6 用 0.5 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓硫酸配制。

将三电极系统置于含有 VNL 的缓冲溶液中,开路富集 5 s,然后采用循环伏安法(CV)和方波伏安法(SWV)对 VNL 溶液进行检测,记录伏安曲线。在 VNL 溶液中的氧化电流与相应缓冲溶液背景电流之差就是给定浓度 VNL 溶液的响应电流。被测电解液提前通高纯氮 10 min,以除去溶液中溶解的氧气。每次扫描之后,电极在 pH=7.2 的缓冲溶液中扫描 10 圈,至电流不再变化,即可更新电极表面,使电极具有良好的重现性。所有实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 样品的红外光谱表征

图1为纯化后的碳纳米管 pMWCNTs (a)、MWCNTs-COOH (b)、TAPcCo (c)和 MWCNTs-TAPcCo (d)的红外光谱图。可以看出 pMWCNTs 的红外光谱是一条比较平缓的曲线,其中 1635 cm^{-1} 为碳管的结构特征峰。而在 MWCNTs-COOH 的红外光谱图中,除了 1635 cm^{-1} 处碳管的结构特征峰外,在 1707 cm^{-1} 处出现了一个明显的新的吸收峰,分析为-COOH 中 C=O 的伸缩振动吸收峰,说明混酸处理后的 MWCNTs 已经成功实现羧基化。在 TAPcCo 的红外光谱中出现了6个强吸收峰,其中 753 cm^{-1} 对应于酞菁环振动, 830 cm^{-1} 对应于钴-配体振动, 1094 cm^{-1} 对应于酞菁环上 C-H 伸缩振动, 1347 cm^{-1} 对应于 C-N 伸缩振动, 1494 cm^{-1} 对应于 C=C 伸缩振动, 1610 cm^{-1} 对应于 C=N 伸缩振动。相同位置的吸收峰同样出现在 MWCNTs-TAPcCo 的光谱图中,但与 TAPcCo 不同的是在 1645 cm^{-1} 处出现一个新的强吸收峰,分析属于-CONH-中 C=O 的振动吸收峰,说明 MWCNTs-TAPcCo 中碳纳米管与酞菁之间是

通过酰胺键相连的。

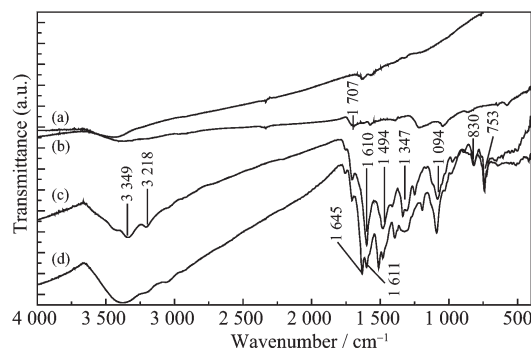


图1 红外光谱图

Fig.1 IR spectra of MWCNTs (a), MWCNTs-COOH (b), TAPcCo (c) and MWCNTs-TAPcCo (d)

2.2 样品的电镜观察

图2是 MWCNTs-COOH (A) 和 MWCNTs-TAPcCo (B) 的扫描电镜图。从图2A中可看出 MWCNTs-COOH 处于团聚状态,管细长、管壁光滑。图2B显示碳管被 TAPcCo 包覆,管径有不同程度的变粗。同时还可看出复合后碳管的长度变短,可能是反应过程中 SOCl_2 和 DMF 对 MWCNTs 的破坏作用所致。

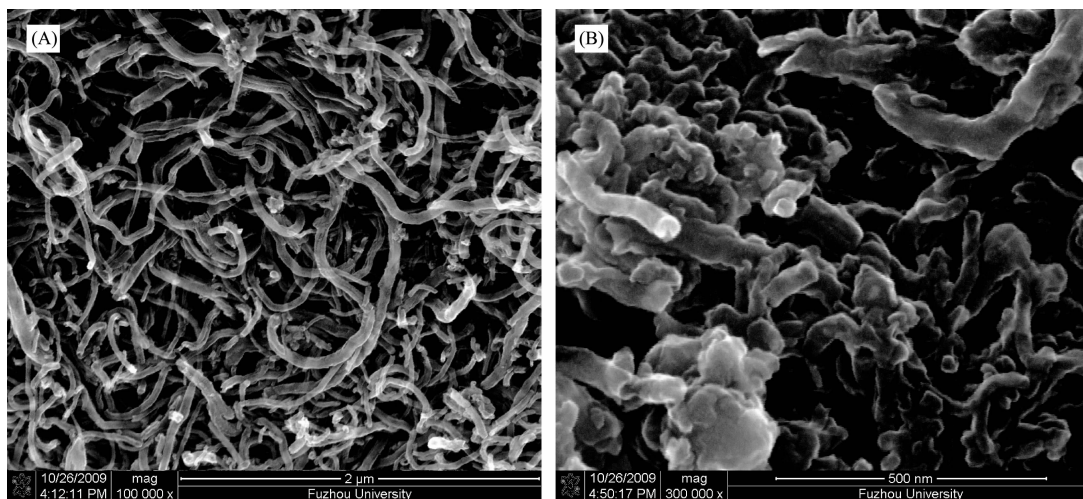


图2 MWCNTs-COOH (A)和 MWCNTs-TAPcCo (B)的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of MWCNTs-COOH (A) and MWCNTs-TAPcCo (B)

2.3 样品的紫外-可见吸收光谱表征

图3为 MWCNTs-COOH(a)、TAPcCo(b)和 MWCNTs-TAPcCo(c)的 UV-Vis 光谱。从图中可以看出 MWCNTs-COOH 的吸收光谱为一条平滑的曲线,并无吸收峰出现。而 TAPcCo 有2个典型的酞菁的吸收峰出现,分别是 316 nm 的 B 带和 716 nm 的 Q 带。在 MWCNTs-TAPcCo 中,这2个强吸收峰都发生了宽化,并分别红移了 46 nm 和 62 nm 。这是由于碳管和 TAPcCo

分子之间发生了 $\pi-\pi$ 共轭作用,从而降低了酞菁分子的 B 带和 Q 带对应的 HOMO 与 LUMO 之间的能级差 ΔE ,导致最大吸收波长发生红移。这与文献^[22]的报道一致。

2.4 MWCNTs-TAPcCo/GCE 对 VNL 的电催化活性

由于蛋糕,饼干,牛奶等食物偏碱性,一些碳酸饮料偏酸性,另一方面,对不同 pH 的 VNL 的

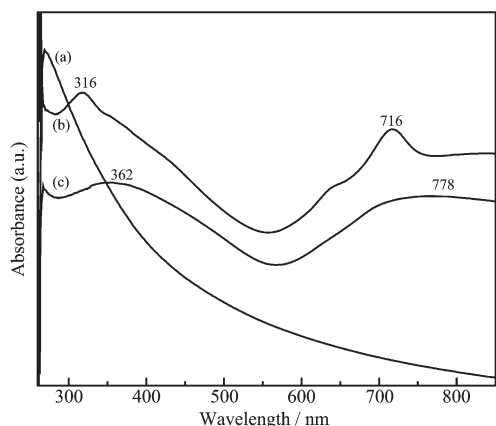


图 3 (a) MWCNTs-COOH, (b) TAPcCo 和 (c) MWCNTs-TAPcCo 在 DMF 中的 UV-Vis 光谱

Fig.3 UV-Vis absorption spectra of MWCNTs-COOH (a), TAPcCo (b), MWCNTs-TAPcCo (c) in the solution of DMF

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}-\text{KH}_2\text{PO}_4$ 缓冲溶液检测发现, VNL 的氧化峰电流在 pH 为 7.2 时最大, 峰型最好。综合考虑上述因素, 本文采用 pH 为 7.2 的缓冲溶液配制 VNL。

图 4 为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ VNL (pH=7.2) 在 BGCE (a), TAPcCo/GCE (b), MWCNTs/GCE (c) 和 MWCNTs-TAPcCo/GCE (d) 上的 CV 图。可以看出, 在 0~1.2 V 范围内, VNL 在 3 种电极上都发生了不可逆的氧化反应, 峰电位分别为: 81, 64.6, 70 和 61 mV, 相对于 BGCE, VNL 在 TAPcCo/GCE, MWCNTs/GCE 和 MWCNTs-TAPcCo/GCE 上的峰电位分别负移了 16.4、11 和 20 mV; 峰电流分别为 BGCE 上电流的 1.6、8.7 和 12 倍, 说明 MWCNTs-TAPcCo/GCE 对 VNL 有明显的催化作用, 更大的氧化峰电流改善了电极对 VNL 的检测下限。

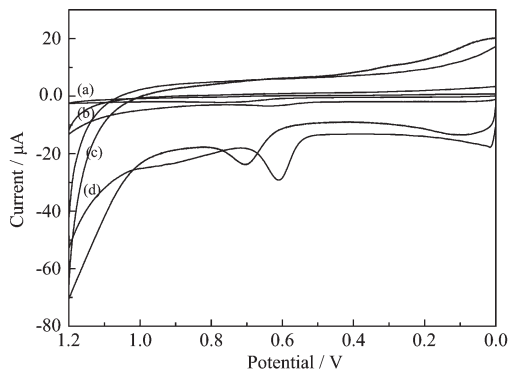


图 4 VNL 在 BGCE, MWCNTs/GCE 和 MWCNTs-TAPcCo/GCE 上的循环伏安图

Fig.4 CVs of BGCE, MWCNTs/GCE and MWCNTs-TAPcCo/GCE in VNL

固定 VNL 浓度在 $0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (pH=7.2), 进一步研究发现氧化峰电流 i_{pa} 随扫描速度 ν 的增加而增大, 如图 5 所示, 且 i_{pa} 与 ν 在 $20 \sim 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的范围内呈线性关系, 线性方程为: $i_{\text{pa}} = 20.622\nu - 0.1128$, 相关系数为 0.9951, 表明 VNL 在电极表面的反应是受吸附控制的。扫描 VNL 溶液后的电极再置于空白缓冲溶液中循环扫描, 发现有残留 VNL 的氧化峰, 也说明 MWCNTs-TAPcCo/GCE 对 VNL 有吸附作用。

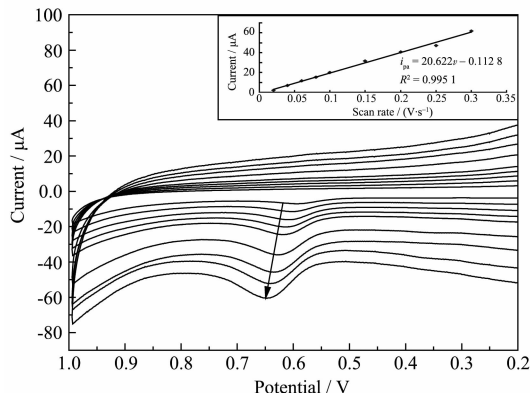


图 5 (A) VNL 在 MWCNTs-TAPcCo/GCE 上的循环伏安图; (B) 扫速与 VNL 氧化峰电流的关系

Fig.5 (A) CVs of MWCNTs-TAPcCo/GCE in VNL at scan rates of (from top to down) 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 and $0.30 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$; (B) Corresponding linear calibration curves of peak current versus of scan rate

采用 SWV 测定不同 pH 缓冲溶液中 VNL ($0.1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的氧化峰电位, 结果如图 6 所示。可以看出: 峰电位随着缓冲溶液 pH 值的增大而负移, 可见有质子参加了反应。在 pH 为 0.6~9.0 的缓冲溶液中, VNL 的氧化峰电位 E_p 与 pH 值呈线性关系, 线性回归方程为 $E_p = -0.0413\text{pH} + 0.9854$, 相关系数为 0.9928。

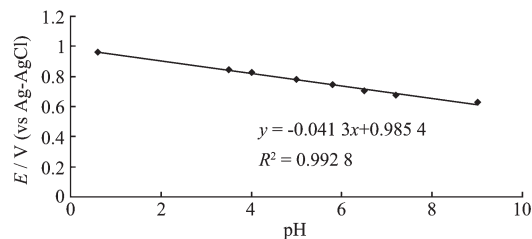


图 6 VNL 在 MWCNTs-TAPcCo/GCE 上峰电位与 pH 的关系

Fig.6 Plot of peak potential versus pH of solution

为得到较好的灵敏度和重现性, 采用 SWV 对 VNL 进行定量测定。图 7 为不同浓度的 VNL (pH

7.2) 在 MWCNTs-TAPcCo/GCE 上的 SWV 图, VNL 浓度在 $4.2 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内与氧化峰电流呈良好的线性关系, 其线性回归方程为: $i_{\text{pa}} = 0.4725C + 1.6321$ (C 的单位为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 相关系数为 0.9993, 检出限为 $0.44 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (基于 3.3σ)。采用 SWV 对空白溶液平行测定 7 次, 测定的相对偏差为 0.64%, 表明体系的重复性良好。将修饰好的电极置于缓冲溶液中, 于 4°C 下保存 1 个月后, 测得响应信号降低 7%~15%, 表明此种修饰电极有良好的稳定性。

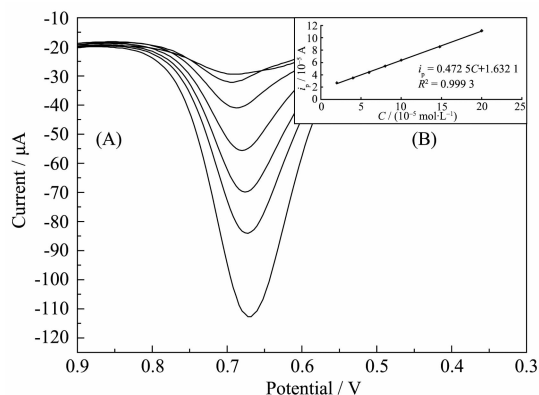


图 7 (A)不同浓度的 VNL 在 MWCNTs-TAPcCo/GCE 上的 SWV 图; (B) VNL 的浓度与峰电流的关系

Fig.7 (A) SWVs for VNL with different concentration (2, 4, 6, 8, 10, 15 and $20 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ from top to down) at MWCNTs-TAPcCo/GCE; (B) Corresponding linear calibration curves of peak current versus of VNL concentration

3 结 论

合成了四氨基酞菁钴与多壁碳纳米管的复合材料, 通过红外光谱、紫外可见吸收光谱和电镜分析证实了酞菁与多壁碳管之间是通过酰胺键相连的。酞菁分子与碳纳米管之间可以通过酰胺键进行电子传递, 加速了两者之间的电子传递速率。运用此种优点将复合材料用于修饰玻碳电极, 通过电化学研究发现, 修饰电极对 VNL 有着良好的电催化活性, 可以得到更低的检出限。由于碳纳米管和酞菁本身的稳定性, 因此修饰电极有着良好的重现性和稳定性。

参考文献:

[1] Iijima S. *Nature*, **1991**, **354**:56-58

[2] ZHU Hong-Wei(朱宏伟), WU De-Hai(吴德海), XU Cai-Lu(徐才录). *Carbon Nanotubes* (碳纳米管). Beijing: China Machine Press, **2003**.
 [3] Henning T H, Salama F. *Science*, **1998**, **282**:2204-2207
 [4] Hiura H, Ebbesen T W, Fujita J, et al. *Nature*, **1994**, **367**: 148-151
 [5] CHENG Hui-Ming(成会明). *Carbon Nanotubes* (纳米碳管). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.
 [6] LUO Hong-Xia(罗红霞), SHI Zu-Jin(施祖进), LI Nan-Qiang(李南强), et al. *Chem. J. Chinese Universities* (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), **2000**, **21**(9):1372-1374
 [7] Arben Merkoci. *Microchim. Acta*, **2006**, **52**:157-174
 [8] Lieber C M, Lewis N S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, **106**(17): 5033-5034
 [9] Ye J S, Wen Y, Zhang W D, et al. *Electroanalysis*, **2005**, **17** (1):89-96
 [10] Ozoemena K I, Nkosi D, Pillay J. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**:2844-2851
 [11] Yang Z L, Chen H Z, Cao L, et al. *Mater. Sci. Enginee. B*, **2004**, **106**:73-78
 [12] Xu H B, Chen H Z, Shi M M, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, **94**:342-346
 [13] JIANG Zi-Tao(姜子涛), LI Rong(李 荣). *Food Sci. (Shipin Kexue)*, **1998**, **4**:49-51
 [14] LI Ji-Dong(李济东), CHEN Shang-Wen(陈尚文). *Chin. J. Chromatogra. (Sepu)*, **1990**, **8**(2):127-128
 [15] ZHOU Qing-Li(周庆礼), HUANG Yan-Feng(黄艳凤), HAN Ying-Su(韩英素), et al. *Chin. J. Chromatogra. (Sepu)*, **2004**, **22**(3):295
 [16] WANG Cai-Hong(王彩虹), LI-li(李 莉), YAO Cheng-Wei(姚程伟), et al. *Phys. Test. Chem. Anal. B(Lihua Jianyan Huaxue)*, **2008**, **44**(12):1150-1152
 [17] NI Yong-Nian(倪永年), JIANG Yun-Na(姜云娜). *J. Nanchang Univ.: Nat. Sci. (Nanchang Daxue Xuebao)*, **2005**, **29**(3):269-281
 [18] XING Xiao-Ping(邢晓平), CUI Gang(崔 钢). *Sci. Technol Food Ind(Shiping Gongye Keji)*, **2006**, **10**:186-188
 [19] LU Xiao-Feng(鲁晓凤), XIA Zhen(夏 震). *Anal. Chem. (Fenxi Huaxue)*, **1996**, **24**(6):621-625
 [20] Achar B N, Fohlen G M, Parker J A, et al. *J. Polyhedron.*, **1987**, **6**(6):1463-1467
 [21] XU Huang-Bin(许华兵), CHEN Hong-Zheng(陈红征), BAI Ru(白 茹), et al. *J. Mater. Sci. Eng. (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao)*, **2005**, **23**(6):865-868
 [22] De La Torre G, Blau W, Torres T. *Nanotechnology*, **2003**, **14**(7):765-771