多壁碳纳米管/壳聚糖多层膜 修饰电极的电化学行为研究

孙 唯 朱振中 徐吉勇 徐烽迪

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道1800 号 214122)

摘 要 采用新型分散方法制备了多壁碳纳米管/壳聚糖多层膜修饰玻碳电极,研究了在修饰剂总量 相同的情况下,不同修饰层数膜电极的循环伏安、计时库仑曲线及电化学阻抗行为,并采用交流阻抗等效 电路分析方法,对拟合的阻抗数据进行了解析。结果表明,电极的膜修饰层数的增加,不仅使膜层的缺陷增 多,而且使电极的界面阻抗,溶液阻抗和电子转移阻抗明显减小,电极反应逐渐呈Warburg扩散阻抗特征, 从而使电极的灵敏度和可逆性得到改善。

关键词 多壁碳纳米管, 壳聚糖, 化学修饰玻碳电极, 电化学行为。 中图分类号: O 657.14 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)05-0901-04

1 前言

纳米碳管^[1]由于独特的力学、电子特性及化学稳定性使其在电化学领域具有广泛的应用前景, 因此在化学修饰电极和电化学生物传感器等领域成为研究热点^[2,3]。碳纳米管/壳聚糖修饰玻碳电 极已经被应用于检测维生素C、甲肾上腺素、多巴胺和尿酸等的测定^[4,5]。但有关碳纳米管/壳聚糖 膜修饰玻碳的电化学行为,特别是电极的阻抗行为特性研究尚未见相关报道。对此类电极的电化学 行为进行深入研究,将有助于进一步了解相应的电化学反应过程及机理,对其在电分析化学等领域 的应用具有重要的意义。

本文改进了碳纳米管在壳聚糖溶液中的分散方法,采用滴涂法制备了多壁碳纳米管/壳聚糖多 层膜修饰玻碳电极(GC/MWNT-CHI),并对其循环伏安行为以及其相应的扩散系数、电化学阻抗 谱进行了测定和解析,据此分析扩散系数、交流阻抗等效电路拟合元件的参数与修饰膜层数之间的 关系。结果说明5 层膜修饰电极电化学性能最佳。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Ep silon 电化学工作站(美国BA S 公司), M 6e 电化学测试仪(德国Zahner 公司), SK3300H 超 声波清洗机(上海科导公司)。三电极系统:参比电极为SCE 电极, 对电极为213 型铂片电极; 工作电 极: 玻碳电极(天津艾达科技发展有限公司)。多壁碳纳米管(纯度大于95%, 深圳纳米港有限公司)。 壳聚糖(脱乙酰度98%,山东奥康生物科技有限公司),所用试剂都为AR 级,均购自国药集团化学 试剂有限公司,实验所用水为超纯水。本文铁氰化钾溶液皆由 2mmol/L K₃Fe(CN)。和 1mol/L KNO3 组成。

联系人, E-mail: zhuzhzh@ jiangnan. edu. cn

作者简介: 孙唯(1983—), 男, 四川省攀枝花市人, 研究生, 硕士, 主要从事电化学分析方法的研究和应用。 收稿日期: 2008-05-06; 接受日期: 2008-05-17

2 2 多壁碳纳米管的处理和GC/MWNT-CHI膜修饰电极的制备

将多壁碳纳米管(MWNT)在浓HNO₃和浓HCI(1 3,V/V)溶液中回流8h 使之羧基化, 用超 纯水洗至pH 为近中性, 过滤后干燥。称取0 5g 壳聚糖(CHI)溶于50mL 1.0% 的醋酸溶液中, 连续 搅拌30m in, 得1.0% 壳聚糖溶液。称取 lmg 预处理过的MWNT 于0 3mL 无水乙醇中超声分散, 向 其中加入 lmL 1.0% 壳聚糖溶液, 再超声分散8h, 最后得到稳定的黑色分散液 MWNT-CHI修饰 剂), 其中MWNT 浓度为0 769g/mL。

玻碳电极(GC, Ø= 2mm)在0 05μm A kO₃ 悬浮液中将电极表面抛光至镜面后用超纯水冲洗 电极表面, 再依次用体积比1 1 的HNO₃、乙醇和超纯水超声清洗各3m in, 并用红外灯烘干。在洁净 的玻碳电极表面用微量注射器滴涂适量的MWNT-CH I 修饰剂, 自然晾干后在红外灯下烘干, 重复 滴涂-晾干-烘干过程, 得GC /MWNT-CH I 多层膜修饰玻碳电极。由于玻碳电极表面张力作用, 最高 涂膜5 层。优化条件后修饰剂最佳总用量为2μL。

3 结果与讨论

3.1 K₃Fe(CN)。在多层GC/MWNT-CHI电极上的循环伏安行为

图1 为不同层数GC /MWN T-CH I 电极与空白玻碳电极在K₃Fe (CN)。溶液中的循环伏安图。图中的6 种电极于 0—0 5V 电位区间均出现一对氧化还原峰,随着涂膜层数的增加氧化峰与还原峰 电流均依次增加,多层膜修饰电极与空白玻碳电极 (图 1*a*)相比 I_{pa} 与 I_{pc} 有明显增强,分别从 1. 14 × 10⁻⁵、- 1. 35 × 10⁻⁵提高到4 56 × 10⁻⁵、- 5. 45 × 10⁻⁵。峰电位之差 ΔE_p 随着涂膜层数的增加而增加,在3 层膜时最大达到0 359V,而后又急剧减小,其中的5 层膜电极 (图1*e*)最小为0 183V,其变化 趋势为: e < a < d < b < f < c。 I_{pa}/I_{pc} 值变化趋势为: c < b < a < d < e < f。同时4、5 层膜电极的曲线(图 1*a*) 4, 5 层膜电极的曲线(图 1*a*)

以上结果说明, 膜修饰层数的增加将使 K₃Fe(CN)。在所修饰的玻碳电极上的电化学响 应增强, 5 层膜修饰玻碳电极的电化学响应最灵 敏, 且可逆性最好。故在后续实验中选择5 层膜 修饰玻碳电极作为工作电极。

3.2 扫描速率的影响

5 层膜修饰电极在- 0 5—1. 0V 电压范围 内以 20—200mV /s 的扫描速率进行循环伏安扫 描, Δ*E*p 随扫描速率的增大而逐渐增加, 从 0 124V 到 0 183V, 而 *I*_{pa}/*I*_{pc}从 0 6 增加到 0 94, 以上表明此电极过程为准可逆过程。同时氧化 峰 与还原峰电流与扫速的平方根成正比, *I*_{pa}(μ A) = 3 0082 $v^{1/2}$ (mV^{1/2} · S^{-1/2}) + 4 2237(*r* = 0 9966), *I*_{pc}(μ A) = - 3 1916 $v^{1/2}$ (mV^{1/2} · S^{-1/2}) - 11. 426(*r*= 0 9901)。说明此电极上的 电化学过程受扩散控制。



图 1 不同层数 GC /MWNT-CHI电极与空白玻碳
电极在 K₃Fe (CN) 6 溶液中的循环伏安图
μ→1 层膜修饰玻碳电极; b→2 层膜修饰玻碳电极;
3 层膜修饰玻碳电极; d→4 层膜修饰玻碳电极;
5 层膜修饰玻碳电极; f→2010 kg + 200mV /s.

3 3 GC/MWNT-CHI电极扩散系数的研究

对于扩散控制的电极反应,电子传递是快步骤,其电量与时间的关系服从于Cottrell方程的描

述: $Q(t) = 2nFA CoD o^{1/2} t^{1/2} / \pi^{1/2}$ 。式中Q(t)为扩散组分的计时库仑电量(C), Co 为溶液本体浓度 (m o l/mL), A 为研究电极的面积(m²), F 为法拉第常数, Do 为扩散系数(m²/s), n 为电子转移 数, t 为时间(s)。以 $Q(t) - t^{1/2}$ 作图可得一条直线, 由该直线的斜率即可求得K₃Fe(CN)。在膜修饰电 极上的表观扩散系数D。

计时电位扫描(阶跃电位分别为-05—1.0V和1.0—-05V),在适当的时间范围内,Q(t)— $t^{1/2}$ 呈现良好的线性关系,并根据Cottrell方程求出各种情况下K₃Fe(CN)。氧化态和还原态的扩散系数(见表1)。由表可见,MWNT-CHI膜的修饰极大的增加了扩散系数,并且随着涂膜层数的增加,溶液中K₃Fe(CN)。的D_{0x}和D_{Red}逐渐递减。结果表明,增加涂膜层数可以减小反应物在膜内的扩散系数,使电极反应的扩散控制得到加强,即可使膜内电子转移速度加快^[6]。

扩散系数	1 层	2 层	3 层	4 层	5 层
氧化扩散系数 D _{ox} (cm ² s ⁻¹)	1. 74 × 10 ⁻²	1. 69 × 10 ⁻²	1. 59 × 10 ⁻²	1. 51 × 10 ⁻²	1. 47 × 10 ⁻²
还原扩散系数 _{D Red} (cm ² s ⁻¹)	1. 96 × 10 ⁻³	1. 95 × 10 ⁻³	1. 56 × 10 ⁻³	1. 20 × 10 ⁻³	1. 09 × 10 ⁻³

表 1 不同层数 GC / MW NT-CHI 电极的扩散系数

3.4 GC/MWNT-CHI的电化学交流阻抗研究

图2 为在0 1Hz—100M Hz 的频率范围内不同层数GC /MWNT-CHI电极在K₃Fe (CN)。溶液中 的电化学阻抗谱图(EIS)。0,1、2 层膜电极的EIS 在高频区出现了弧形 低频区则呈线性,随着膜层 数的增加弧度越来越小,其电极过程受电子转移和扩散联合控制(图2a,b)。3—5 层膜电极和空白 电极(即0 层膜电极)的EIS 则基本呈线性,表明其电极过程主要由扩散控制(图2*c*—*f*)。1—5 层膜 电极的EIS 在低频区的斜率依次逐渐增大,说明膜中电子转移阻抗相应减小,电子转移控制受到极 大削弱,最终导致高频区弧形消失,电极过程扩散控制更加明显^[7]。

用ZSinpW in 软件对空白电极 2 层膜电极及5 层膜电极的交流阻抗数据进行拟合,得到相应 的等效电路图(图3)和相关元件的参数值(表2)。空白电极 2 层膜电极等效电路(图3a)与5 层膜电 极等效的电路(图3b)相比存在较大差异,表征高频容抗弧与低频容抗弧元件的连接方式亦发生了 变化,图2 中的高频容抗弧不是一个规则的半圆,而是一个压扁的容抗弧,其等效电容与纯电容相 比发生了一定的偏离,这就是弥散效应。此时双电层的电化学行为趋向于一个等效元件CPE,用n(0—1)来表示弥散效应大小,n 值越小弥散效应越大,电极表面的粗糙度越大^[8]。由表2 可见,0,2, 5 层膜电极的溶液阻抗 R_s 依次减少,同时电极表面阻抗 R_2 与CPE 元件的 $n_{N}n_2$ 值也依次急剧减小, 而W arburg 扩散阻抗(W) 却缓慢增大。以上结果说明随所修饰膜层数的增加,电极表面的缺陷增 多,电子转移阻抗减小,使电极扩散控制加强,因此E IS 呈现W arburg 扩散阻抗特征。

表 2 不同层数膜修饰电极等效电路各元件参望	数 值
------------------------	------------

层数	R s	R_{1}	<i>R</i> 2	10 ⁶ CPE1	n_1	106CPE2	<i>n</i> ₂	W
	$(\Omega \cdot cm^2)$	$(\Omega \cdot \mathrm{cm}^2)$	$(\Omega \cdot cm^2)$	$(\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}^{n} \cdot \mathbf{cm}^{-2})$	(0 < n < 1)	$(\mathbf{S} \cdot \mathbf{s}^{n} \cdot \mathbf{cm}^{-2})$	(0 < n < 1)	$(S \cdot s^5 \cdot cm^{-2})$
0	33.36	4.089	980.8	1. 409	0 9172	1. 538	0 9357	1. 413 × 10 ⁻⁴
2	32 66	2 233 × 10 ⁻⁶	284.5	5. 149	0.839	3. 205	0.86	8 551 × 10 ⁻⁸
5	32 22	1. 677 × 10 ⁻⁴	29. 26	1. 509	0. 6893	0 4346	0.8333	1. 498 × 10 ⁻⁵

这可能是由于随着膜层数的增加,MWNT-CHI膜修饰电极的膜内部结构发生了变化。膜电极修饰层数的提高不仅增加了膜层的缺陷,而且增强了反应物在膜内的渗透能力^[9],使反应物与膜的接触面积增大,从而大大降低了溶液阻抗和电极界面阻抗,加快了电子传递过程,加强了电极过程的扩散控制。MWNT的大表面积与羧基基团的优良导电性,也导致了溶液阻抗减小。由于反应物 © 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



在溶液中扩散比在膜内快,低频区扩散阻抗来自于反应物在碳纳米管内扩散[10]。

参考文献

- [1] Iijim a S Helical M icrotubules of Graphitic Carbon [J]. N ature, 1991, 354(6348): 56-58
- [2] W ang Z H, L i S J. Simultaneous Determination of Dihydroxybenzene Isomers at Single-W all Carbon N anotube Electrode [J]. Sensors and A ctuators B, 2007, 127 (4): 420-425.
- [3] 谭学才,麦智彬,韦冬萍等. 多壁碳纳米管N afion 复合膜修饰玻碳电极测定硝苯地平的研究[J]. 分析化学,2007,35(4):495—499.
- [4] 谭学才, 韦冬萍 维生素C 在多壁碳纳米管/壳聚糖复合膜修饰玻碳电极上的电化学行为及测定[J]. 分析测试学报, 2007, 26 (5): 662—666
- [5] 杨丽珠, 姜灵彦 壳聚糖-碳纳米管修饰电极的电催化作用研究[J]. 分析科学学报, 2007, 23 (4): 457-460
- [6] 汤英童, 朱振中. 表面活性剂对聚氯乙烯膜修饰电极电化学行为的影响[J] 分析化学, 2007, 35(1): 49—54
- [7] 张芬芬, 吴霞琴 普鲁士蓝膜修饰电极的电化学阻抗谱[J]. 物理化学学报, 2001, 17(9): 788-791.
- [8] Barsoukov E, M acdonald J R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications [M]. 2nd ed NewJersey: John W iley &Sons, Inc, 2006 494
- [9] 黄辉 多壁纳米碳管空气电极的交流阻抗研究[J] 高等学校化学学报, 2002, 23(11): 2151-2154
- [10] 李明齐, 何晓英, 蔡铎昌 碳纳米管修饰电极对对苯二酚和邻苯二酚的电催化研究[1]. 分析科学学报, 2006, 22(3): 299—302

Studies of Electrochem ical Behavior on Multi-Walled Carbon Nanotubes/Chitosan Multilayers Modified Glass Carbon Electrodes

SUN W ei ZHU Zhen-Zhong XU Ji-Yong XU Feng-Di

(School of Chemical and Material Engineering, Jiang nan University, Wuxi, Jiang su 214122, P. R. China)

Abstract The paper adopted new dispersion method of nanotubes in chitosan solution to construct multiwalled carbon nanotubes/chitosan (MWNT/CHI) modified glass carbon electrodes The cyclic voltammograms, chronocoulometry, EIS and especially the corresponding equivalent circuit of EIS of the modified electrodes with various layers were studied The experimental results showed that the lacuna of the electrode were manifolded with the increase of the layers, while the electrode surface resistance, solution resistance and charge transfer resistance were reduced remarkably. Moreover, the electrode reaction process appeared to be dominated by W arburg diffusion Therefore, the sensitivity and reversibility of the electrode were improve with the increase of the layers.

Key words Multi-Walled Carbon Nanotubes, Chitosan, Modified Electrods, Electrochemical Behavior