

多壁碳纳米管/壳聚糖复合材料的制备及电催化性能

赵廷凯, 李光明, 刘乐浩, 李铁虎

(西北工业大学 材料科学与工程学院, 西安 710072)

摘 要: 采用混酸法制备羧基化多壁碳纳米管以及采用超声凝聚法制备壳聚糖纳米粒子, 再通过静电自组装的方法制备碳纳米管/壳聚糖(相对分子质量(M_r)不小于 5 万和不小于 10 万)、碳纳米管/高密度壳聚糖、碳纳米管/羧化壳聚糖、多壁碳纳米管/壳聚糖盐酸盐复合材料。通过 SEM、HRTEM 及 XRD 对产品进行微观结构分析, 利用循环伏安法对 H_2O_2 在碳纳米管/壳聚糖修饰电极上的电化学行为进行研究。结果表明: 壳聚糖盐酸盐对碳纳米管具有较好的包覆效果, 包覆层厚度约为 3.5 nm, 静置 12 h 后具有良好的溶液分散性; 碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰玻碳电极改善了 H_2O_2 的氧化还原电流, 同时还降低了 H_2O_2 的氧化还原的过电势, 对其电化学催化性能具有良好的促进作用。

关键词: 多壁碳纳米管; 壳聚糖; 静电自组装; 电催化性能

中图分类号: TB383; O636; R318.08

文献标志码: A

Preparation and electrocatalytic properties of multi-walled carbon nanotubes/chitosan composites

ZHAO Ting-kai, LI Guang-ming, LIU Le-hao, LI Tie-hu

(School of Materials and Engineering Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Functionalized multi-walled carbon nanotubes(f-MWCNTs) were prepared by mixed acids. And chitosan(CS) nanoparticles were prepared by precipitation methods. MWCNTs/CS ($M_r \geq 50\ 000$ and $M_r \geq 100\ 000$), MWCNTs/super high density CS, MWCNTs/CS hydrochloride and MWCNTs/carboxylation CS nanocomposites were synthesized by electrostatic self-assembly. The microstructures of MWCNTs/CS composites were analyzed by means of SEM, HRTEM and XRD. The electrochemical properties of H_2O_2 decorated with MWCNTs/CS hydrochloride composites glass-carbon electrode were tested by cyclic voltammetry. The results indicate that MWCNTs/CS hydrochloride composite possesses the best coating effects and the dispersion after standing for 12 h. The thickness of CS grafted on the surface of MWCNTs is about 3.5 nm. MWCNTs hydrochloride composite glass-carbon electrode improves the current and decreases the overpotential of H_2O_2 redox. The modified electrode displays good stability and reproducibility.

Key words: multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs); chitosan(CS); electrostatic self-assembly; electrocatalytic property

碳纳米管自 1991 年由 IJIMA^[1]发现以来, 由于其显著的物化性能, 在电子器件、催化剂和生物医学等领域具有潜在的应用前景, 引起科学家广泛的关注。近年来, 以生物学应用为目的碳纳米管/生物分子基复合材料的探索研究正在迅速增多, 通过整合生物活性

分子(酶, 蛋白质, DNA 等)与碳纳米管的性能, 逐渐成为一个新的研究热点^[2]。壳聚糖是一种天然可再生碱性多糖, 含有大量的氨基和羟基等活性基团, 具有良好的生物可降解性和生物相容性以及抗菌、止血和促进伤口愈合等功能^[3]。据报道, 碳纳米管与壳聚糖

基金项目: 中国高等学校博士学科点专项科研基金(新教师)资助项目(20096102120016); 中国航天科技创新基金资助项目(CASC200906); 陕西省自然科学基金资助项目(2009GM6001-1); 西北工业大学科研启动费资助项目(08GE1213)

收稿日期: 2009-10-15; 修订日期: 2010-03-08

通信作者: 赵廷凯, 副教授, 博士, 电话: 029-88460337; E-mail: ztk-xjtu@163.com, ztk@nwpu.edu.cn

复合材料已用于药物载体^[4]、分子识别^[5]和电化学传感器^[6-9](如酶电极、免疫传感器和DNA传感器等)等领域。

静电自组装^[10]通过带相反电荷的聚离子或荷电微小粒子交替沉积,依靠静电引力吸附成膜,不需要形成化学键,具有在分子水平控制组成和结构的特性,厚度和应力分布均匀,热稳定和长期稳定性较好。壳聚糖分子中氨基在稀酸溶液中的质子化作用使得整个分子带有正电荷,可与带负电的聚合物或者聚阴离子通过静电作用进行自组装。

在静电自组合法^[11-16]制备碳纳米管/壳聚糖复合材料的基础上,本文作者以表面带负电荷的羧基化碳纳米管与带正电荷的壳聚糖通过静电自组装修饰制备复合材料,研究不同种类壳聚糖和羧基化碳纳米管复合材料的制备及其电化学催化性能,旨在找到性能更优异的碳纳米管/壳聚糖复合材料。

1 实验

1.1 实验原料

多壁碳纳米管(MWCNTs):纯度>95%,平均直径11 nm(CVD法制备,北京天奈科技有限公司);壳聚糖(CS, $M_n \geq 5$ 万和 $M_n \geq 10$ 万,脱乙酰度>90%),高密度壳聚糖(≥ 0.75 g/mL),羧化壳聚糖(羧化度 $\geq 60\%$),壳聚糖盐酸盐(脱乙酰度 $\geq 80\%$),浙江金壳生物化学有限公司生产。浓硫酸、浓硝酸、冰醋酸、氢氧化钠、氨水均为分析纯,购自国药集团陕西化学试剂有限公司。

1.2 实验方法

羧基化:将原始多壁碳纳米管(p-MWCNTs)0.5 g置于锥形瓶中,加入200 mL浓硫酸和浓硝酸(体积比为3:1)的混合酸中,在60 °C超声浴中反应5 h形成均匀黑色溶液,高速离心洗涤溶液至中性,产物在100 °C真空烘箱中干燥8 h,得到羧基化碳纳米管(f-MWCNTs)。

壳聚糖(CS)纳米粒子的制备:称取适量壳聚糖粉末,室温下溶于2%的乙酸溶液(包含1%的吐温80),使壳聚糖的终浓度为2.5 g/L,通过磁力搅拌使壳聚糖完全溶于乙酸,同时进行超声和搅拌,以5 mL/min逐滴加入20%(质量分数)的硫酸钠溶液,超声振荡1 h;经3 000 r/min离心分离蒸馏水洗涤后获得壳聚糖粒子。

MWCNTs/CS的制备:将50 mg壳聚糖溶解于50

mL 1%(质量分数)的乙酸溶液中,超声波处理30 min。称量50 mg的羧基化碳纳米管溶解于50 mL水溶液中,将其加入壳聚糖溶液,磁力搅拌4 h。最后,MWCNTs/CS经离心分离,产物用1%的乙酸溶液洗去未反应的壳聚糖,在40 °C真空干燥8 h。

将静电自组装的碳纳米管/壳聚糖复合材料(MWCNTs/CS)分散至无水乙醇中,超声分散几分钟得到均匀黑色溶液。将玻碳电极(GCE)依次用0.3 μm 、0.05 μm 的 Al_2O_3 粉抛光后,分别在丙酮、乙醇和二次水中超声清洗1 min,将电极置于红外灯下烘干。将2 μL 碳纳米管/壳聚糖分散液用微量注射的方法均匀修饰到冷却后的电极上,得到碳纳米管/壳聚糖修饰玻碳电极(MWCNTs/CS/GCE),将电极置于红外灯下干燥10 min,冷却备用。在每次进行伏安测试之前,将碳纳米管/壳聚糖修饰玻碳电极放入pH=3的 H_2SO_4 溶液中,在0~1 V进行30次连续循环扫描至伏安曲线(Cyclic voltammograms, CVs)稳定。这种活化处理使初次使用的电极能充分活化,具有很好的灵敏度,并且能很好地消除电极的记忆效应,使其具有稳定的电化学反应。

1.3 分析与检测

采用PANalystal公司生产的X'Pert PRO型XRD衍射分析仪(Co 靶, $\text{Co K}\alpha$),利用晶体形成的X射线衍射,对各功能化碳纳米管以及碳纳米管/壳聚糖复合材料进行结构分析。场发射扫描电镜(FESEM, SUPRA-55)和高分辨电子显微镜(HRTEM, JEM-3010,加速电压为300 kV)分析碳纳米管/壳聚糖复合材料的微观结构特征;用CHI650C型电化学工作站(中国上海辰华仪器有限公司)分析碳纳米管/壳聚糖复合材料的电化学性能,采用三电极系统(参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂丝电极,工作电极为玻碳电极)进行测试分析。

2 结果与讨论

2.1 扫描电镜(SEM)分析

图1和2所示分别是酸化碳纳米管及碳纳米管/壳聚糖复合材料的SEM像。由图1可以看到,经酸处理的碳纳米管,其表面光滑并互相缠结在一起。不同种类壳聚糖修饰的碳纳米管复合材料,除了含有碳纳米管外,还有一些物质粘附在碳纳米管周围,使得管壁变得粗糙、凹凸不平,这些是静电作用到纳米管表面上的壳聚糖聚合物;不同长度壳聚糖修饰的碳纳

米管互相缠绕,形成了空间多孔的立体网状结构,为电化学反应提供了较好的反应场所,增大了电极表面积。在多壁碳纳米管/壳聚糖($M_r \geq 5$ 万)、多壁碳纳米管/壳聚糖($M_r \geq 10$ 万)、多壁碳纳米管/高密度壳聚糖、多壁碳纳米管/羧化壳聚糖、多壁碳纳米管/壳聚糖盐酸盐各类复合材料中,碳纳米管/壳聚糖盐酸盐复合材料中壳聚糖与碳纳米管的结合较多(见图 2)。

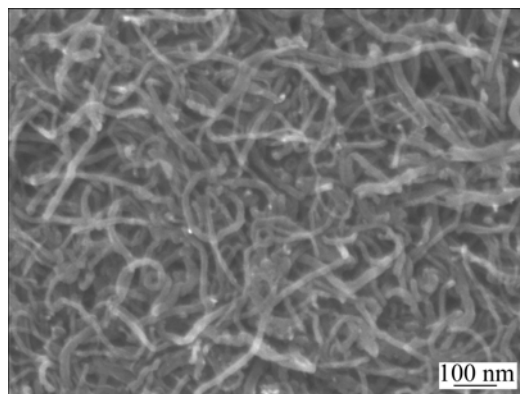


图 1 酸化碳纳米管的 SEM 像

Fig.1 SEM image of f-MWCNTs

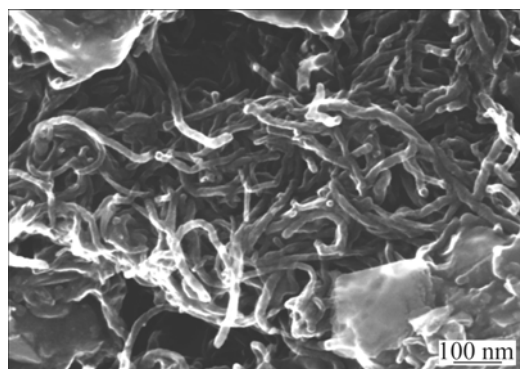


图 2 碳纳米管/壳聚糖盐酸盐复合材料的 SEM 像

Fig.2 SEM image of CNTs/CS hydrochloride composite

2.2 高分辨电镜(HRTEM)分析

图 3 所示为碳纳米管/壳聚糖盐酸盐的高分辨透射电镜像。从图 3 可以看出, MWCNTs 表面均匀地附上了一层颜色较浅和厚度不均匀的壳聚糖薄层,厚度约为 3.5 nm;晶体型多壁碳纳米管的管壁结构清晰、规整,而壳聚糖层较为紊乱。不均匀厚度的壳聚糖包覆层致使 MWCNTs 的管壁表面变得凹凸不平,但整体碳纳米管管身较为平直。

2.3 XRD 分析

图 4 所示为多壁碳纳米管/壳聚糖盐酸盐的 XRD 谱。由图 4 可知,在 2θ 为 13.5° 和 21.5° 处出现了羧化

壳聚糖盐酸盐的结晶峰, 30° 处出现了碳纳米管的特征峰,壳聚糖盐酸盐与碳纳米管的峰是重叠性好,说明壳聚糖的包覆良好。其余各复合材料在 2θ 为 30° 处出现明显的碳纳米管特征峰,而包覆的壳聚糖的结晶峰不明显,说明壳聚糖的包覆效果不很好。

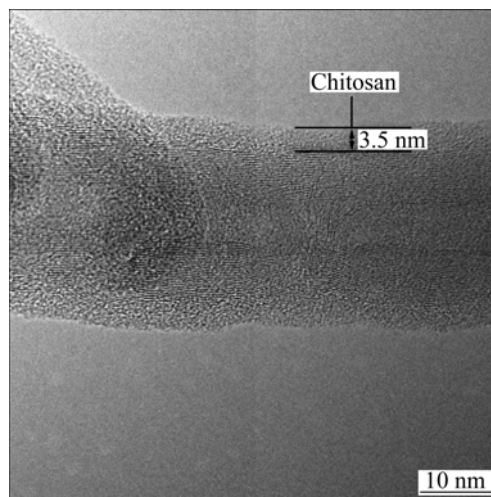


图 3 碳纳米管/壳聚糖盐酸盐的 HRTEM 像

Fig.3 HRTEM image of MWCNTs/CS hydrochloride

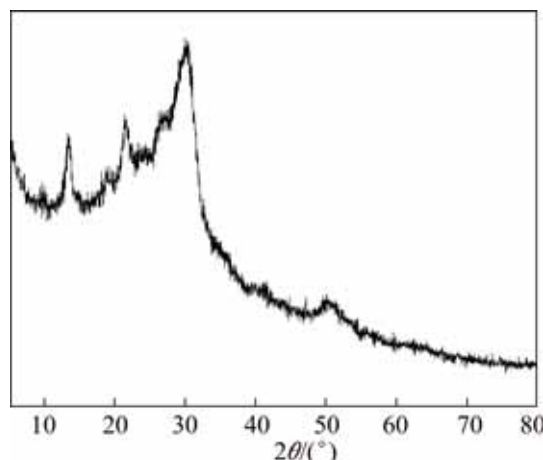


图 4 碳纳米管/壳聚糖盐酸盐复合材料的 XRD 谱

Fig.4 XRD pattern of MWCNTs/CS hydrochloride

2.4 分散性对比

为了对比碳纳米管/壳聚糖盐酸盐在溶液中的分散性,每次称量 5 mL 复合材料于 5 mg 无水乙醇中,超声分散 10 min 后静置,结果见图 5 和 6 所示(从 a 至 e 的复合材料依次为: MWCNTs/高密度 CS、MWCNTs/CS($M_r \geq 5$ 万)、MWCNTs/CS($M_r \geq 10$ 万)、MWCNTs/羧化 CS、MWCNTs/CS 盐酸盐)。将混合溶液静置 40 min,所有复合材料均未沉淀;2 h 后,样品 b、c、d 开始出现轻微沉淀;5 h 后,样品 b、c、d 沉淀明显,上层液体清亮,样品 a 有轻微沉淀;12 h

后,与5 h的样品相比变化不大,说明溶液已基本稳定。除样品e外,所有复合材料均出现不同程度的沉淀,表现出较差的分散性。结果表明在这5种复合材料中,碳纳米管/壳聚糖盐酸盐的溶液分散性最好。

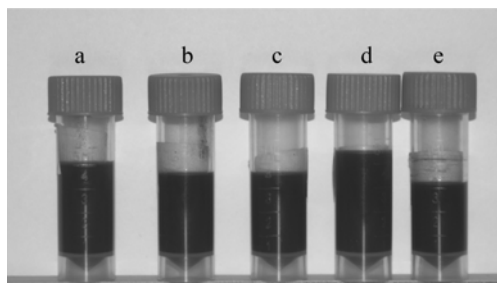


图5 MWCNTs/CS 溶液静置 40 min 后的照片

Fig.5 Photos of MWCNTs/CS after rest for 40 min

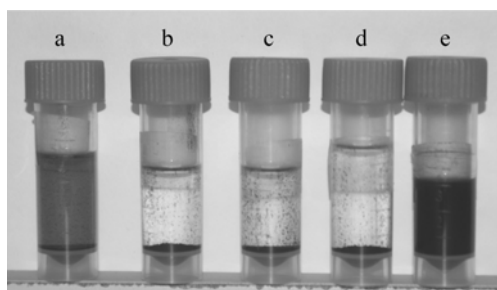


图6 MWCNTs/CS 溶液静置 12 h 后的照片

Fig.6 Photos of MWCNTs/CS after rest for 12 h

2.5 电催化性能分析

H_2O_2 是很多工业过程的原料或中间产物,同时也是生物体内许多氧化酶反应的副产物,因而其含量测定在食品、药物、临床、工业和环境分析中具有重要的实际意义。电化学分析法因具有较高的灵敏度、良好的线性范围、快速的响应而被广泛使用。基于碳纳米管/壳聚糖复合材料的 H_2O_2 电化学生物传感器,具有构造简便、选择性良好和灵敏度较高的优点,因而是一种很有发展前途的 H_2O_2 测定方法。

图7所示为碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰电极在 10 mmol/L H_2O_2 磷酸缓冲液中的循环伏安曲线。可以看出,碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰玻碳电极改善了 H_2O_2 的氧化还原电流,同时降低了 H_2O_2 的氧化还原过电势。这是由于修饰电极上含有大量的碳纳米管和管壁上包覆的壳聚糖盐酸盐,且其表面具有多孔结构。碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰剂促进了 H_2O_2 与电极间的电子转移速率,降低了 H_2O_2 在裸电极上的超电位,并使电极的有效面积增加所致。这也表明碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰玻碳电极对 H_2O_2 具有良好的电化响应。

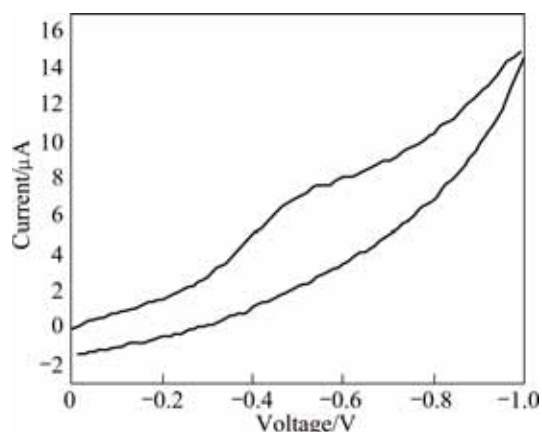


图7 在碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰电极在 10 mmol/L 的 H_2O_2 在磷酸缓冲液(pH 6.8)的循环伏安曲线(40 mV/s)

Fig.7 CV curve of MWCNTs/CS hydrochloride/GCE in phosphate buffer (pH 6.8) with 10 mmol/L H_2O_2 at scanning rate of 40 mV/s

图8所示为多壁碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰玻碳电极在 20mmol/L H_2O_2 硫酸钠缓冲液(pH=7)中的不同扫描速率循环伏安曲线,扫描速度由里向外逐渐增加(由c到a)。从图8可以看出,扫描速度从 50 到 150 mV/s 逐渐增加时,随着扫描速率的增大,碳纳米管/壳聚糖盐酸盐复合材料的氧化峰电位(E_{pa})发生负移,且氧化峰电流(I_{pa})有明显的增加, H_2O_2 的氧化还原电流随着扫描速率的增大而逐渐增高,表明碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰玻碳电极对 H_2O_2 具有较好的电催化性能。

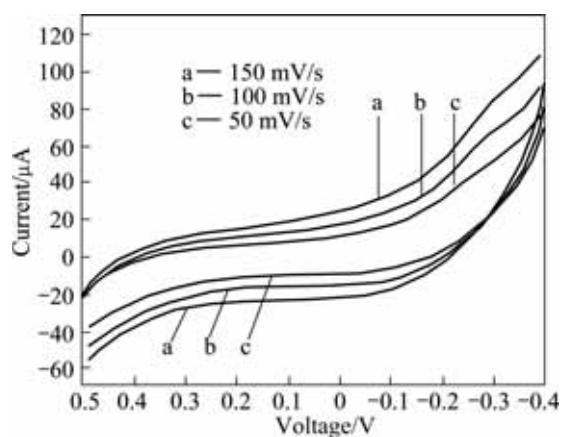


图8 不同扫描速率下碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰电极在 10 mmol/L H_2O_2 中在不同扫描速率下的循环伏安曲线

Fig.8 CV curves of MWCNTs/CS hydrochloride/GCE in 10 mmol/L H_2O_2 at various scan rates

总之,通过静电自组装的碳纳米管/壳聚糖盐酸盐复合材料,由于功能化的碳纳米管和壳聚糖盐酸盐纳米粒子的相互作用,大幅度增强了该复合材料修饰玻碳电极对 H_2O_2 的电化学催化能力。

3 结论

1) 采用静电自组装方法制备出多壁碳纳米管/壳聚糖($M_r \geq 5$ 万)、多壁碳纳米管/壳聚糖($M_r \geq 10$ 万)、多壁碳纳米管/高密度壳聚糖、多壁碳纳米管/羧化壳聚糖、多壁碳纳米管/壳聚糖盐酸 4 种复合材料。通过功能化碳纳米管和壳聚糖纳米粒子的复合,使得多壁碳纳米管/壳聚糖复合材料的分散性得到明显提高,极大地改善了碳纳米管在聚合物中的分散性以及溶液中的溶解性。

2) 在壳聚糖修饰的多壁碳纳米管复合材料中,多壁碳纳米管/壳聚糖盐酸盐中包覆的壳聚糖薄层厚度大约有 3.5 nm,复合材料溶液静置 12 h 后还具有良好的分散性。

3) 利用循环伏安法对 H_2O_2 在多壁碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰电极上的电化学行为的研究表明,壳聚糖盐酸盐修饰玻碳电极改善了 H_2O_2 的氧化还原电流,同时降低了 H_2O_2 的氧化还原的过电势,随着扫描速率的增加, H_2O_2 的氧化还原电流逐渐增高。碳纳米管/壳聚糖盐酸盐修饰玻碳电极对 H_2O_2 具有较好的电化学催化性能。

致谢:

非常感谢西北工业大学材料学院特种碳材料课题组研究生和 2009 届毕业本科生对该论文的部分实验帮助!

REFERENCES

- [1] IJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56–58.
- [2] ESAWI A M, K, FARAG M M. Carbon nanotube reinforced composites: Potential and current challenges[J]. Materials and Design, 2007, 28(9): 2394–2401.
- [3] PENICHE C, ARGHIELLES-MONAL W, PENICHE H, ACOSTA N. Chitosan: An attractive biocompatible polymer for microencapsulation[J]. Macromol Biosci, 2003, 3(10): 511–520.
- [4] PORTNEY N G, OZKAN M. Nano-oncology: Drug delivery, imaging, and sensing[J]. Anal Bioanal Chem, 2006, 384: 620–630.
- [5] BRUST M, KIELY C J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: A short topical review[J]. Colloids and Surfaces A, 2002, 202(2/3): 175–186.
- [6] JOSEPH W. Carbon nanotube based electrochemical biosensors: A review[J]. Electroanalysis, 2005, 17(1): 7–14.
- [7] WANG S F, SHEN L, ZHANG W D, TONG Y J. Preparation and mechanical properties of chitosan/carbon nanotubes composites[J]. Biomacromolecules, 2005, 6(6): 3067–3072.
- [8] CHEN X G, LEE C M, PARK H J. O/W emulsification for the self-aggregation and nanoparticle formation of linoleic acids modified chitosan in the aqueous system[J]. J Agric Food Chem, 2003, 51: 3135–3139.
- [9] ZHANG H, OH M, ALLEN C, KUMACHEVA E. Monodisperse chitosan nanoparticles for mucosal drug delivery[J]. Biomacromolecules, 2004, 5: 2461–2468.
- [10] 尹峰, 赵紫霞, 吴宝艳, 王新胜, 王艳艳, 陈强. 基于多壁碳纳米管和聚丙烯胺层层自组装的葡萄糖生物传感器[J]. 分析化学, 2007, 35(7): 1021–1024.
YIN Feng, ZHAO Zi-xia, WU Bao-yan, WANG Xin-sheng, WANG Yan-yan, CHEN Qiang. Glucose biosensor based on layer-by-layer assembly of multi-walled carbon nanotubes and polyallylamine[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2007, 35(7): 1021–1024.
- [11] 范鹏伟, 李昕阳, 虞新林, 王晓工. 碳纳米管/超支化重氮盐自组装膜的制备及性能研究[J]. 高分子学报, 2007(11): 1052–1056.
FAN Peng-wei, LI Xin-yang, TUO Xin-lin, WANG Xiao-gong. Fabrication and properties of single wall carbon nanotubes and hyperbranched diazonium salt self-assembly multilayers[J]. Acta Polymeric Sinica, 2007(11): 1052–1056.
- [12] WANG T, ZHAO G C, WEI X W. Synthesis and characterization of water-soluble multi-walled carbon nanotubes functionalized with polycystine[J]. Chem Lett, 2005, 34: 518–519.
- [13] CHEN G X, KIM H S, PARK B H, YOON J S. Controlled functionalization of multi walled carbon nanotubes with various molecular-weight poly(L-lactic acid)[J]. J Phys Chem B, 2005, 109: 22237–22243.
- [14] ZENG H L, GAO C, YAN D Y. Poly(epsilon-caprolactone)-functionalized carbon nanotubes and their biodegradation properties[J]. Adv Funct Mater, 2006, 16: 812–818.
- [15] WU Z G, FENG W, FENG Y Y, LIU Q, XU X H, SEKINO T, FUJII A, OZAKI M. Preparation and characterization of chitosan-grafted multi-walled carbon nanotubes and their electrochemical properties[J]. Carbon, 2007, 45: 1212–1218.
- [16] FENG W, WU Z G, LI Y, FENG Y Y, YUAN X Y. The fabrication and electrochemical properties of electrospun nanofibers of a multi-walled carbon nanotube grafted by chitosan[J]. Nanotechnology, 2008, 19: 105707–6.

(编辑 杨华)