

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2015.06.016

纳米多孔类碳糊电极的制备工艺改进 及其电化学行为

刘可可, 刘媛, 东红明, 邓燕

(湖南工业大学 绿色包装与生物纳米技术应用湖南省重点实验室, 湖南 株洲 412007)

摘要: 以纳米碳酸钙微球为模板, 吡咯为前驱体, 石墨粉为填料直接诱导合成, 廉价简便地制备出一种高灵敏的纳米多孔类碳糊电极, 讨论了石墨粉与纳米碳酸钙微球质量比对电极性能的影响。结果表明, 选用粒径最小的 60~80 nm 碳酸钙为模板, 当纳米碳酸钙微球与石墨粉的质量比为 1:1.5 时, 纳米多孔碳糊类电极的比表面积可高达 923.5 m²/g。以循环伏安法 (CV) 和交流阻抗 (EIS) 研究其电化学行为, 结果表明, 纳米多孔类碳糊电极较纯碳糊电极电性能好, 灵敏度高, 稳定性和重现性好。

关键词: 纳米多孔类碳糊电极; 制备工艺; 电化学行为

中图分类号: O657.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2015)06-0080-05

Improvement of Nano-Porous Carbon Paste Electrode Preparation and Its Electrochemical Behavior

Liu Keke, Liu Yuan, Dong Hongming, Deng Yan

(Hunan Provincial Key Laboratory of Green Packaging and Biological Nanotechnology Application, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With calcium carbonate microspheres as template, pyrrole as precursor and graphite powder as padding prepared a ultrasensitive nano-porous pseudo carbon paste electrode (nano-PPCPE). Investigated the impacts of mass ratio of calcium carbonate microspheres and graphite powder on the electrode behavior. The results showed that with the calcium carbonate microspheres of size 60~80 nm as template, nano-PPCPEs surface area were up to 923.5 m²/g when the mass ratio of calcium carbonate microspheres/graphite powder was 1:1.5. Studied the nano-PPCPEs electrochemical behavior by the methods of cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the results showed that the prepared electrode had good electrochemical behavior, high sensitivity, stability and reproducibility

Keywords: nano-PPCPE; preparation; electrochemical behavior

0 引言

碳糊电极^[1] (carbon paste electrode, CPE) 虽然

具有电位窗口宽、无毒、制作简单、成本低廉、表面容易更新等优点, 但其比表面积小、灵敏度低且

收稿日期: 2015-10-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61471168, 61571187)

作者简介: 刘可可 (1990-), 女, 湖南衡阳人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物传感, 纳米功能材料,
E-mail: 1291364721@qq.com

通信作者: 刘媛 (1991-), 女, 湖南郴州人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为生物医学传感, 纳米功能材料,
E-mail: gxuliuyuan@163.com

重现性差, 因而其在电化学分析上应用有限^[2-4]。为了提高电极的灵敏性、稳定性和重现性, 碳纳米管^[5-6]、纳米粒子^[7-8]及多孔介质^[9-11]等被广泛应用于电极的制备及修饰; 许利剑等^[12-15]选用微米碳酸钙为模版, 吡咯为前驱体, 石墨粉为填料制备多孔类碳糊电极 (porous pseudo carbon paste electrode, PPCPE), 但其电流强度、灵敏度相对较低; Deng Yan 等^[16]以聚苯乙烯纳米微球为模板、吡咯为前驱体、石墨粉为填料制备了纳米多孔碳糊电极, 其电流强度与灵敏度因比表面积的增大而相对于许利剑等制备的 PPCPE 有较大的提高, 但是聚苯乙烯模版需使用有机溶剂抽离, 比较费时且难以抽离完全。为进一步提高 PPCPE 的灵敏度, 简化制备抽离模版工艺, 本研究基于前期研究基础^[12-18], 以纳米碳酸钙微球为模板、吡咯为前驱体、石墨粉为填料, 制备纳米多孔类碳糊电极 (nanoporous pseudo carbon paste electrode, nano-PPCPE), 以期通过增大多孔电极的比表面积来提高电极的灵敏度和电流强度, 扩大痕量测定的应用, 而且使用强碱来完全抽离模版, 省时省力, 制备工艺简便。

1 实验部分

1.1 主要试剂

石墨粉, 光谱纯, 国药集团化学试剂有限公司; 液体石蜡, 上海凌峰化学试剂有限公司; 吡咯, 上海科丰化学试剂有限公司; 三氯化铁, 国药集团化学试剂有限公司; 纳米碳酸钙微球, 直径为 60~80 nm, 深龙碳酸钙有限公司; 盐酸, 成都市科龙化工试剂厂; 氯化钾, 中国医药上海化学试剂公司; 铁氰化钾, 上海凌峰化学试剂有限公司。实验所用试剂均为分析纯, 实验用水均为二次蒸馏水, 所有沉积溶液在插入电极前均通入 N₂ 以除去 O₂。

1.2 实验仪器

电化学工作站, PGSTAT302N, 瑞士万通; 铂丝电极, 0.5 mm × 37 mm, 武汉高仕瑞联; 饱和甘汞电极, 232, 武汉高仕瑞联; 电子天平, DN0211, 上海民桥精密科学有限公司; 超纯水仪, RM-220; 扫描电子显微镜, S-2000N, 日本 Hitachi。电热恒温干燥箱, DH-6914385-III, 上海新苗医疗器械制造有限公司; 微型漩涡混合仪, WH-2, 上海沪西分析仪器厂有限公司; 比表面仪, NOVE2000e, 美国康塔。

1.3 纯碳糊电极的制备

纯碳糊电极的制备参考徐桂英等^[2]制备碳糊电极的方法, 并加以修改。具体方法如下: 取 1.0 g 石墨粉和 180 μL 石蜡油, 于研钵中研磨成均匀糊状后, 填

入内径为 4 mm 的中空玻璃管内, 压实, 并在管中央插入一根直径为 1 mm 的铜线, 在室温条件下自然晾干。使用时, 用光滑的称量纸将电极底部抛光, 并用蒸馏水洗净, 在室温下自然晾干, 备用。每次实验后, 按上述方法进行抛光后即可重复使用。

1.4 纳米多孔类碳糊电极的制备

取 0.75 g 石墨粉、0.5 g 纳米碳酸钙微球于 10 mL 离心管中, 在漩涡仪中混合均匀, 然后将混合物倒入研钵中研磨均匀; 加入 290 mL 吡咯调成均匀糊状物, 然后将该糊状物填入内径为 4 mm 的中空玻璃管内, 压实, 并在管中央插入一根直径为 1 mm 的铜线, 在 60 °C 下干燥 12 h。然后, 将该电极全部浸入浓度为 0.2 mol/L 的 FeCl₃ 溶液中浸泡 10 h, 使吡咯聚合完全, 用蒸馏水洗净后再将该电极浸入浓度为 0.2 mol/L 的 HCl 溶液中浸泡 12 h, 用水洗净, 在 60 °C 下干燥 12 h, 即可得到 nano-PPCPE。使用时, 用光滑的称量纸将电极底部抛光, 用蒸馏水洗净, 室温下自然晾干, 备用。每次实验后, 按上述方法进行抛光后即可重复使用。

1.5 测试与表征

选用扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 观察电极的形貌特征, 以 nano-PPCPE 为工作电极、SCE 为参比电极、铂丝电极为辅助电极, 于 -0.2~0.6 V 范围内, 以 0.1 V/s 的扫描速度, 用 0.01 mol/L KCl 为支持电解质, 以 0.05 mol/L K₃Fe(CN)₆ 为探针, 利用循环伏安法对电极进行初步表征以研究其电化学行为。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳酸钙含量的影响

表 1 是以粒径为 60~80 nm 的 CaCO₃ 微球为模板, 不同质量比纳米 CaCO₃ 与石墨粉制备的纳米多孔类碳糊电极所对应的比表面积大小。

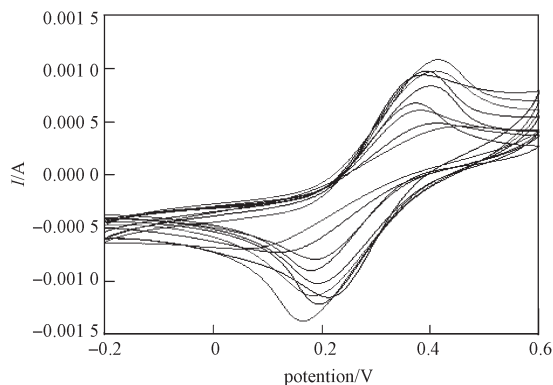
表 1 不同质量比 CaCO₃ 微球与石墨粉
纳米多孔电极的比表面积

Table 1 The surface areas of nano-PPCPEs of different mass ratios of CaCO ₃ microspheres to graphite powder										
w(CaCO ₃):	1.5:1	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5	1:3	1:3.5	1:4	1:4.5	
w(石墨粉)										
比表面积 / (m ² ·g ⁻¹)	257.8	609.5	923.5	802.1	692.3	531.7	416.2	287.1	197.3	

从表 1 可知, 纳米 CaCO₃ 与石墨粉的质量比为 1:1.5 时, 纳米多孔电极比表面积可高达 923.5 m²/g, 是微米 CaCO₃ 微球为模板的纳米多孔电极比表面积的 15 倍^[12-15], 是以纳米聚苯乙烯微球为模版的纳米多孔

电极 2.7 倍^[16]；比表面积的大幅增大跟纳米模板的直径、最佳配比和模板抽离是否完全相关。

图 1 是纳米 CaCO_3 与石墨粉在不同质量比下的循环伏安 (cyclic voltamogram, CV) 图, 从图 1 可知, 比表面积小的电极, 其电流强度也相应较弱。这是因为, 当纳米 CaCO_3 与石墨粉的质量比为 1.5:1 时, 因纳米 CaCO_3 的含量过多, 排列过于紧密, 在去模板时多孔结构被破坏导致电极表面形成大的空洞甚至电极底部部分脱落, 导致比表面积减小; 而当纳米 CaCO_3 与石墨粉的质量比为 1:4.5 时, 由于 CaCO_3 微球的含量很少, 电极多孔结构数量减少, 同样导致电极比表面积减小。故本实验取 CaCO_3 微球与石墨粉的质量比 1:1.5 为最佳工艺配比。



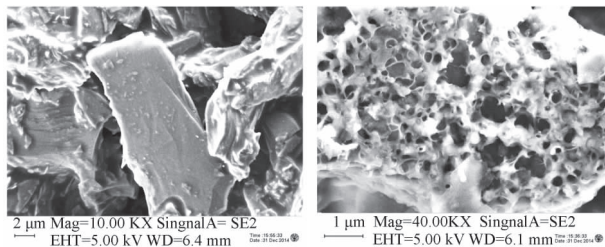
注: 从内到外, CaCO_3 微球与石墨粉的质量比分别为 a) 1:4.5; b) 1.5:1; c) 1:4; d) 1:3.5; e) 1:1; f) 1:3; g) 1:2.5; h) 1:2; i) 1:1.5。扫描速度为 0.10 V/s。

图 1 CaCO_3 微球与石墨粉在不同质量比下制备的 nano-PPCPE 在 0.05 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.01 mol/L KCl 溶液中的 CV 图

Fig. 1 The CV of nano-PPCPE in 0.05 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.01 mol/L KCl aqueous solution under different mass ratio of CaCO_3 microspheres and graphite powder

2.2 纳米多孔类碳糊电极的表面形态

图 2 所示为 CPE 与 nano-PPCPE 的扫描电镜图。



a) CPE b) nano-PPCPE

图 2 CPE 和 nano-PPCPE 的 SEM 图

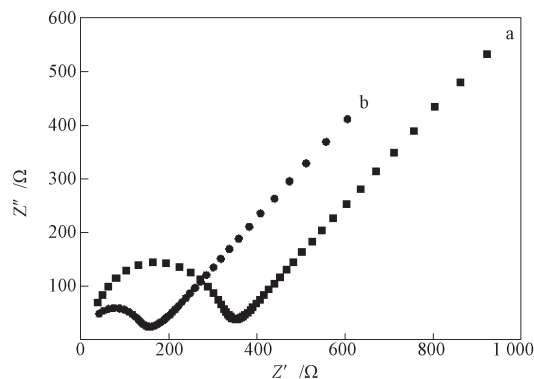
Fig. 2 The SEM of CPE and nano-PPCPE

从图中可以看出, 单纯的 CPE (图 2a) 其表面非常光滑, 比表面积很小, 而 nano-PPCPE (图 2b) 的表面呈多孔结构, 增加了电极的比表面积, 从而提

高了电极的灵敏度。

2.3 电极的交流阻抗表征

图 3 为 CPE 与 nano-PPCPE 的 EIS (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 图, 如点序列 a 所示, CPE 的电子传递过程只受扩散控制, 半圆直径 R_{et} 约为 350 Ω , 阻抗较大, 而当电极表面形成纳米多孔结构后, 阻抗明显减少, R_{et} 值为 150 Ω (点序列 b), 这是因为纳米多孔结构加快了电子在电极表面的转移, 从而增强了电极的导电性能。



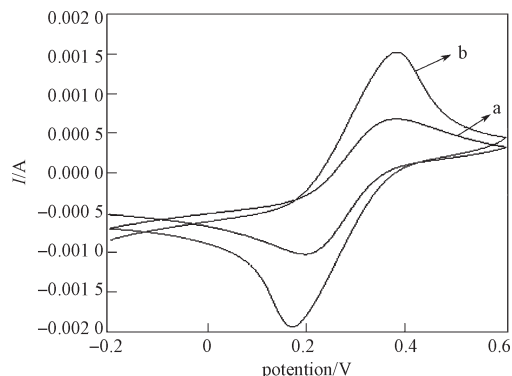
注: a) CPE; b) nano-PPCPE。

图 3 CPE 与 nano-PPCPE 在 0.05 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.01 mol/L KCl 溶液中的 EIS 图

Fig. 3 The EIS of CPE and nano-PPCPE in 0.05 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.01 mol/L KCl aqueous solution

2.4 纳米多孔碳糊电极的化学行为

以纳米多孔碳糊电极为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、铂丝电极为对电极构建三电极体系, 并将该电极体系放入含有 0.05 mol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 0.01 mol/L KCl 的溶液中进行循环伏安扫描, 纯碳糊电极作为对照组, 结果如图 4 所示。



注: a 为 CPE, b 为 nano-PPCPE。扫描速度为 0.05 V/s。

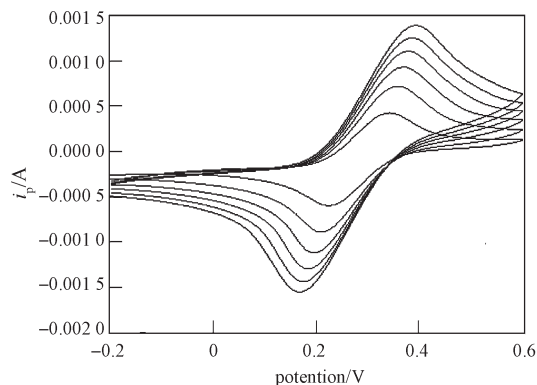
图 4 CPE 与 nano-PPCPE 在 0.05 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.01 mol/L KCl 溶液中的 CV 图

Fig. 4 The CV of CPE and nano-PPCPE in 0.05 mmol/L $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ +0.01 mol/L KCl aqueous solution

从图 4 中可以看出, 纳米多孔碳糊电极的电流信号明显强于 CPE 的, 这说明纳米多孔碳糊电极较碳

糊电极的电性能更好, 灵敏度更高。

图5为不同扫描速度下, 纳米多孔碳糊电极在含有0.05 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 和0.01 mol/L KCl的溶液中的CV曲线。



注: 从内到外, 扫描速度大小分别为 a) 0.02 V/s; b) 0.04 V/s; c) 0.06 V/s; d) 0.08 V/s; e) 0.10 V/s; f) 0.12 V/s。

图5 Nano-PPCPE 在 0.05 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ +0.01 mol/L KCl 溶液中的不同扫描速度下的 CV 图

Fig. 5 The CV of nano-PPCPE in 0.05 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ +0.01 mol/L KCl aqueous solution under different scan rate

从图中可以看出, 峰电流的强度随着扫描速度的增加而增加, 而峰电位基本稳定。峰电流大小与扫描速度的关系如图6所示。从图中可以看出, 电流与扫描速度的平方根呈线性关系, 其线性方程为 $y=0.002\ 54x+0.000\ 163$, 线性相关系数 $R^2=0.995\ 7$, 说明 i_p 正比于 $V^{1/2}$, 表明此反应属于扩散控制反应^[20]。

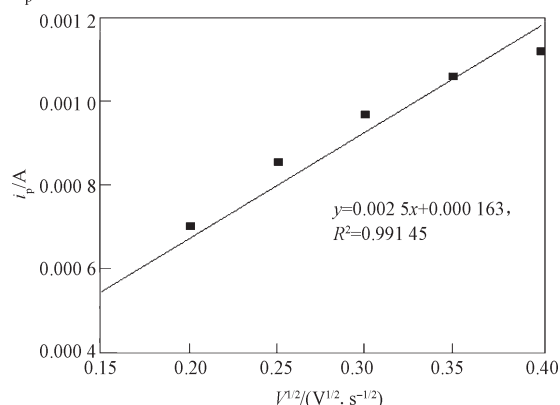


图6 峰电流与扫描速度平方根 ($i_p-V^{1/2}$) 的关系图

Fig. 6 The relationship of the peak current and the square root of scan rate ($i_p-V^{1/2}$)

2.5 电极的重现性及稳定性

将上述三电极系统在0.05 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ +0.01 mol/L KCl 溶液中进行循环伏安扫描, 连续测定20次, 测定结果表明, 峰电流及峰电位基本不变, 相对标准偏差为2.3%, 说明该电极的重现性好。在最佳条件下, 制备5支上述纳米多孔电极, 并在同一

时间运用循环伏安法进行检测 (电池底液为 0.05 mmol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ +0.01 mol/L KCl), 相对标准偏差为4.6%, 说明电极的批间平行性和稳定性好。将上述电极在室温下放置30 d后, 再在同样的条件下进行循环伏安扫描, 其峰电流为初始电流的90%, 说明该电极仍具有良好的电化学活性, 使用寿命长。

3 结语

本研究以纳米碳酸钙微球为模板, 吡咯为前驱体, 石墨粉为填料, 制备出一种高灵敏的纳米多孔类碳糊电极。实验结果表明, 该电极较纯的碳糊电极电性能好, 比表面积大, 灵敏度高, 电流强度高, 稳定性及重复性好, 制备工艺简便, 在电化学分析与检测应用方面有着重要意义。

参考文献:

- [1] 徐桂英, 王凤平, 唐丽娜. 碳糊电极和化学修饰碳糊电极的制备及性能综述[J]. 化学研究, 2008, 19(3): 108-112. Xu Guiying, Wang Fengping, Tang Lina. Review on Fabrication and Properties of Carbon Paste Electrode and Chemically Modified Carbon Paste Electrode[J]. Chemical Research, 2008, 19(3): 108-112.
- [2] Adams R. Carbon Paste Electrodes[J]. Analytical Chemistry, 1958, 30(9): 1576.
- [3] Tomčik P, Banks C E, Davies T J, et al. A Self-Catalytic Carbon Paste Electrode for the Detection of Vitamin B12[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(1): 161-165.
- [4] Nabid M R, Golbabaee M, Moghaddam A B, et al. Polyaniline/TiO₂ Nanocomposite: Enzymatic Synthesis and Electrochemical Properties[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2008, 3(10): 1117-1126.
- [5] Valentini F, Amine A, Orlanducci S, et al. Carbon Nanotube Purification: Preparation and Characterization of Carbon Nanotube Paste Electrodes[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(20): 5413-5421.
- [6] Moore R R, Banks C E, Compton R G. Basal Plane Pyrolytic Graphite Modified Electrodes: Comparison of Carbon Nanotubes and Graphite Powder as Electrocatalysts [J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(10): 2677-2682.
- [7] Afzali D, Zarei S, Fathirad F, et al. Gold Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode for Differential Pulse Voltammetric Determination of Eugenol[J]. Materials Science and Engineering C, 2014, 43(1): 97-101.
- [8] Heli H, Zarghan M, Jabbari A, et al. Electrocatalytic Oxidation of the Antiviral Drug Acyclovir on a Copper Nanoparticles-Modified Carbon Paste Electrode[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2010, 14(5): 787-795.
- [9] Mazloum-Ardakani M, Rajabi H, Beitollahi H, et al.

- Voltammetric Determination of Dopamine at the Surface of TiO₂ Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2010(5): 147-157.
- [10] Ghiaci M, Rezaei B, Kalbasi R J. High Selective SiO₂-Al₂O₃ Mixed-Oxide Modified Carbon Paste Electrode for Anodic Stripping Voltammetric Determination of Pb (II)[J]. Talanta, 2007, 73(1): 37-45.
- [11] Cardoso W S, Gushikem Y. Electrocatalytic Oxidation of Nitrite on a Carbon Paste Electrode Modified with Co (II) Porphyrin Adsorbed on SiO₂/SnO₂/Phosphate Prepared by the SolGel Method[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 583(2): 300-306.
- [12] Xu Lijian, He Nongyue, Du Jingjing, et al. Determination of Tannic Acid by Adsorptive Anodic Stripping Voltammetry at Porous Pseudo-Carbon Paste Electrode[J]. Electrochemistry Communications. 2008, 10(11): 1657-1660.
- [13] Xu Lijian, He Nongyue, Du Jingjing, et al. A Detailed Investigation for Determination of Tannic Acid by Anodic Stripping Voltammetry Using Porous Electrochemical Sensor [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 634(1): 49-53
- [14] Xu Lijian, Du Jingjing, Deng Yan. Electrochemical Detection of E. Coli O157: H7 Using Porous Pseudo-Carbon Paste Electrode Modified with Carboxylic Multi-Walled Carbon Nanotubes, Glutaraldehyde and 3-Aminopropyl-triethoxysilane[J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2012, 8(6): 1006-1011.
- [15] 许利剑, 杜晶晶, 邓燕, 等. 多孔“类碳糊电极”的羧基化及其对 Escherichia Ocli O157: H7 的检测[J]. 分析化学, 2010, 38(9): 1261-1266.
- Xu Lijian, Du Jingjing, Deng Yan, et al. Carboxylation of Porous Pseudo-Carbon Paste Electrode and Its Application to Detection of Escherichia Ocli O157: H7[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010, 38(9): 1261-1266.
- [16] Deng Yan, Wang Wei, Zhang Liming, et al. Preparation and Electrochemical Behavior of L-Glutamate Electrochemical Biosensor[J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2013, 9(2): 318-321.
- [17] Deng Yan, Wang Wei, Ma Chao, et al. Fabrication of an Electrochemical Biosensor Array for Simultaneous Detection of L-Glutamate and Acetylcholine[J]. Journal of Biomedical Nanotechnology, 2013, 9(8): 1378-1382.
- [18] Xiao Ximei, Liu Keke, Wang Wei, et al. Improvement on Fabrication of Nano-Porous Pseudo-Carbon Paste Electrode(Nano-PPCPE)[J]. Journal of Bionanoscience, 2014, 8(2): 133-136.
- [19] Xu Lijian, Du Jingjing, Deng Yan, et al. Fabrication and Characterization of Nanoporous Pseudo-Carbon Paste Electrode[J]. Advanced Science Letters, 2011, 4(1): 104-107.
- [20] 杜爱铭, 任湘菱, 唐芳琼, 等. 基于金纳米棒-壳聚糖复合膜的葡萄糖生物传感器[J]. 影像科学与光化学, 2008, 26(4): 271-279.
- Du Aiming, Ren Xiangling, Tang Fangqiong, et al. Glucose Biosensor Based on the Gold Nanorod/Chitosan Composite Film as Immobilization Matrix[J]. Imaging Science and Photochemistry, 2008, 26(4): 271-279.

(责任编辑: 申剑)