

纳米碳管表面羧基化及其电还原性能

马淳安*, 汤俊艳, 李国华, 楼颖伟

(绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 浙江工业大学纳米科学与技术工程研究中心, 浙江 杭州 310032)

摘要: 应用红外吸收光谱、扫描电子显微镜分别对纳米碳管和硝化后的纳米碳管进行表征, 将其制备成粉末微电极, 并在碱性溶液中测试它对对硝基苯酚的电还原性能。实验表明: 经硝化处理后, 碳管表面修饰了羧基, 其电还原性能明显提高。依据实验结果探讨了硝化后纳米碳管于对硝基苯酚电还原过程中的反应机理。

关键词: 多壁纳米碳管; 羧基; 对硝基苯酚; 电还原

中图分类号: O 646; O 482

文献标识码: A

自 1991 年纳米碳管发现以来^[1], 因其特有的力学、电学和化学性能而迅速成为目前材料科学的研究热点。至今纳米碳管的宏量合成和纯化技术已日趋完善^[2-4], 进一步探索它在各个不同领域中的应用更是备受瞩目。

纳米碳管乃由 sp^2 结构的石墨片卷曲而成, 可视为线性富勒烯分子, 其两端呈球形富勒烯的凸起伏, 这是最容易发生化学反应的区域之一^[6]。但是由于它具有巨大的分子量和不可溶解性, 所以就不能有类似 C_{60} 那样的反应活性^[7]。然而, Green 等^[8]和 Ebbesen 等^[9]发现, 纳米碳管如经酸化处理后, 其开口端和外表面都会含有一定数量的活性基团, 如羟基、羧基等, 这些活性基团的存在必将大大提高纳米碳管对一些有机反应的催化能力。不过, 目前有关这方面的文献报道仍较少见^[10]。

本文将化学修饰的纳米碳管制备成纳米碳管粉末微电极 (MWNT-PME), 研究其于碱性溶液中对硝基苯酚的电化学还原特性, 发现该电极具有良好的有机电催化性能, 这对芳香族硝基化合物的电还原以及羧基化纳米碳管在有机电化学合成方面的应用是很有意义的。

1 实验部分

1.1 纳米碳管的化学修饰

用浓硝酸溶液将直径为 40 ~ 60 nm 的多壁纳米 (MWNT) 硝化, 于 150 °C 下搅拌、反应 4 h 待反应产物冷却后, 水洗过滤, 再于红外灯烘箱中干燥。

1.2 纳米碳管粉末微电极 (MWNT-PME) 的制备

将直径为 60 μm 的铂丝熔封在玻璃管中, 其引出端与导线相连, 封口端经磨平抛光置于沸腾的王水腐蚀制成铂微盘电极。腐蚀的微孔有效深度可根据电极在 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 溶液中的极限扩散电流值计算^[11]。将已标定好的电极用二次蒸馏水和超声波清洗 3 次, 烘干待用。本实验制备的微孔铂电极深度为 52 μm 。

取少量 MWNT 粉末置于洁净玻璃片上, 再将上述铂微盘电极伏在 MWNT 粉末上轻轻挤压、研磨, 直到 Pt 微盘电极空穴内部填实。此际, 应保持外端面干净, 防止 MWNT 粉末延展到微孔以外。制成的 MWNT-PME 如图 1 所示。

1.3 电化学测试

电化学测试使用 CHI 660B 型电化学工作站; 三电极体系; 工作电极为 MWNT-PME, $\varnothing = 60 \mu\text{m}$; 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE); 对电极为

收稿日期: 2006-04-07, 修订日期: 2006-06-14 * 通讯作者, Tel: (86-571) 88320133, E-mail: nanozjut@zjut.edu.cn

国家基础研究重大项目前期研究专项 (2003CCA01300)、国家自然科学基金 (20276069) 和浙江省自然科学基金 (ZD0024) 资助

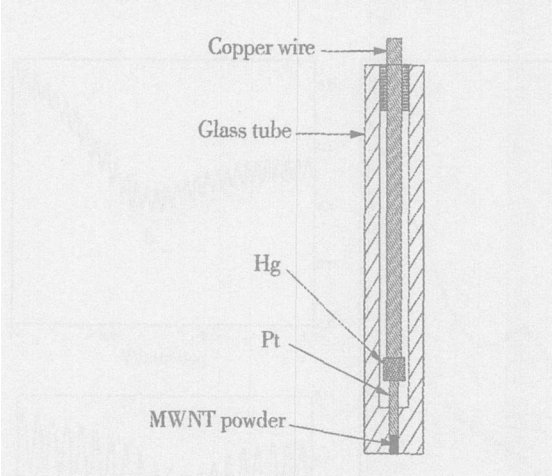


图 1 MWNT粉末微电极结构示意图
Fig 1 Sketch map of the MWNT-PME

大面积 Pt片。文中所指电极电位均相对于 SCE,伏安扫描 $I \sim V$ 曲线均已扣除背景电流。实验温度 25 (除特别说明外)。测试之前电解液先鼓 N_2 0.5 h,以除去其中的溶解氧。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

图 2 示出经硝化处理 (A)和未经硝化 (B)的 MWNT的傅立叶变换红外光谱。如图,未处理的纳米碳管不出现明显的吸收峰;硝化后的纳米碳管则在 1729 cm^{-1} (C=O , COOH)及 1588 cm^{-1} (C=O , COO^-) 处各有吸收峰,分别表征 (COOH)和 (COO^-)基团的振动^[12]。由此可知,此时纳米碳管的外表面已嫁接了羧基。

图 3为未处理的 (a)和硝化处理后 (b)的纳米碳管 SEM 照片。从图 b即可清楚看到,该纳米碳

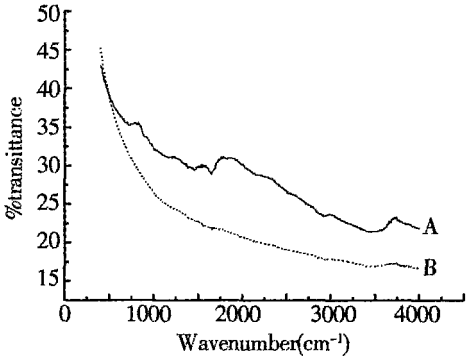


图 2 纳米碳管的红外光谱图
Fig 2 FTIR patterns of the carbon nanotube
A) MWNT, B) MWNT modified by carboxy

管的端口已经被打开,表面还出现了一些毛刺,此结果如与图 2红外光谱相互对照,则可进一步说明经硝化后的纳米碳管,其表面确已接上羧基等活性基团。

2.2 电化行为

图 4示出未处理 (A)和硝化后 (B)的纳米碳管微电极在 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH} + 0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对硝基苯酚水溶液中的循环伏安曲线。由图可见:曲线 B 分别在 $-0.27\text{ V} / -0.20\text{ V}$ (a, f)、 $-0.51\text{ V} / -0.47\text{ V}$ (b, e)和 $-0.93\text{ V} / -0.87$ (c, d)处各出现一对还原/氧化峰;在 -1.1 V 以后出现了明显的析氢峰。而曲线 A 则在扫描的电位区间内不显示任何的氧化还原峰和析氢峰。可见羧基化了的 MWNT修饰电极确能显著提高对硝基苯酚的催

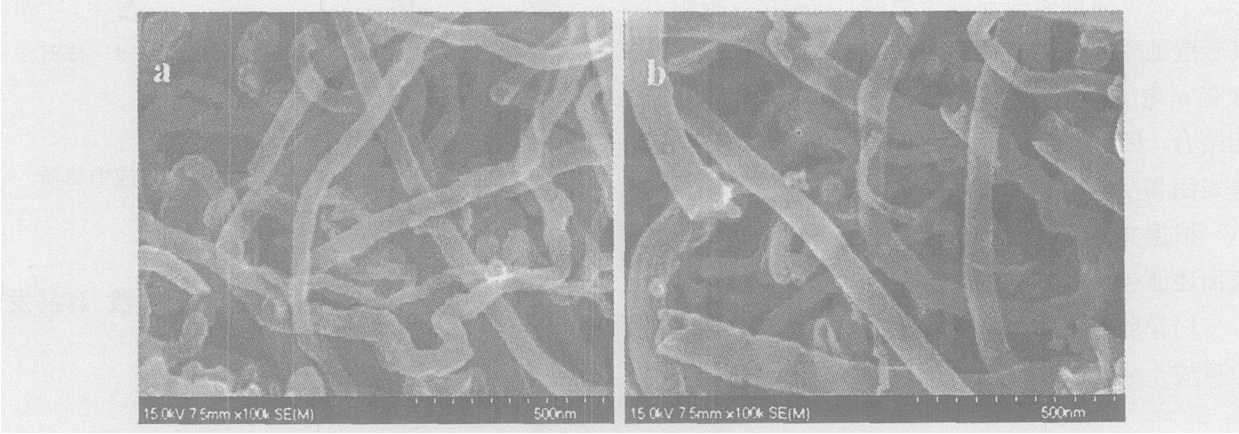


图 3 修饰纳米碳管的扫描电镜显微照片 a)硝化前, b)硝化后
Fig 3 SEM images of the carbon nanotube treated a)MWNT, b) MWNT modified by carboxyl

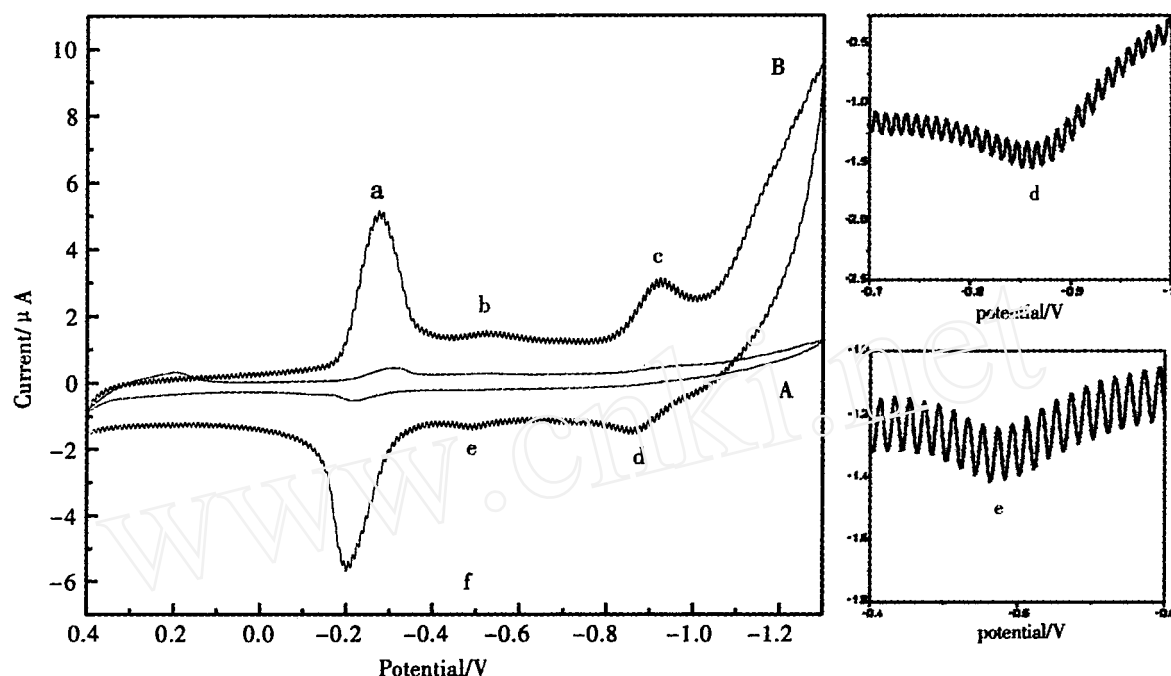


图 4 对硝基苯酚在不同的纳米碳管电极上的循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammograms of the p-nitrophenol on different MWNT-FMEs at scan rate 0.5 V/s

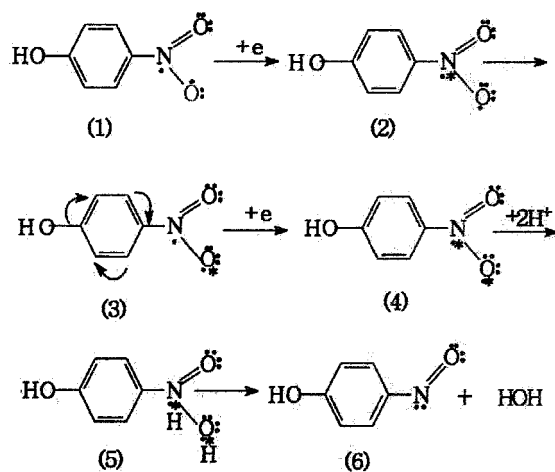
A: MWNT, B: MWNT modified by carboxyl

化作用.

综上所述,硝化后的纳米碳管电极在对硝基苯酚电还原过程中具有良好的电催化作用.这可能是在硝化过程中,纳米碳管两端的半个富勒烯被强酸打开,开口后的纳米碳管顶端接上了一些活性基团(羟基、羧基);同时,由于多壁纳米碳管的侧壁是由多层层状结构的石墨组成,C原子的 sp^2 杂化形成了高度离域化的 π 电子管壁,在硝化过程中,其管壁的外表面生长活性基团的机率较高,可与含有 π 电子的其它化合物通过 π -非共价键作用相结合.因此,硝化后得到了能够促进电子在电极表面和反应物之间转移的功能化的纳米碳管.

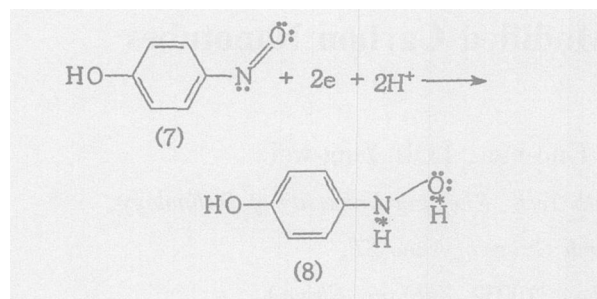
根据文献[13],关于对硝基苯酚在纳米碳管表面还原包括了如下步骤:

1)消除反应:在碱性条件下硝基容易发生消除反应生成亚硝基:

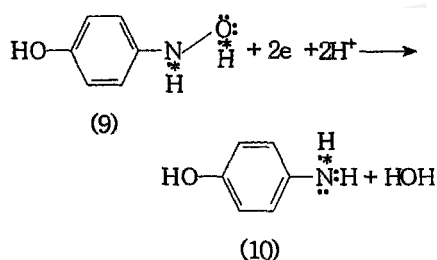


(*代表该原子获得的电子,以下均同;反应中物质(2)、(3)、(4)、(5)均为过渡态.)

2)加成反应:亚硝基的双键极其活泼,容易发生加成反应生成苯胺中间态:



3) 取代反应: 由于氨基的给电子效应和共轭效应, 在电子的攻击下发生取代反应, 生成稳定性较强的最终产物——对氨基苯酚:



总反应为:



如上可知, 硝基苯类物质的直接还原是消去、加成和取代反应的综合效应, 这与图 4 给出的 3 个氧化还原峰的结果是相一致的。

3 结 论

在碱性介质中和没有外界因素的影响下对硝基苯酚在 MWNT-PME 上的电还原过程包括: 1) 2 电子消去反应, 2) 2 电子加成反应, 3) 2 个电子取代反应等 3 个反应步骤。

纳米碳管经硝化处理后, 由于纳米碳管端头封闭的半个富勒烯被强酸打开使得电极表面电荷增加, 在对硝基苯酚的催化作用有很明显增强。

参考文献 (References):

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56 ~ 58.
- [2] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline rope of metallic carbon nanotubes [J]. Science, 1996, 273: 483 ~ 487.
- [3] Li W Z, Xie S S, Qian L X, et al. Large-scale synthesis of aligned carbon nanotube [J]. Science, 1996,

274 (2593): 1071 ~ 1703.

- [4] Huang S M, Mao A W H, Dai L M, et al. Patterned growth and contact transfer of well-aligned carbon nanotubes [J]. Physchem. B, 1999, 103: 4223 ~ 4227.
- [5] Guo Zhixin (郭志新), Li Yuliang (李玉良), Zhu Dao-ben (朱道本). Advance in chemistry of the fullerenes [J]. Progress in Chemistry (in Chinese), 1998, 10 (1): 1 ~ 15.
- [6] Hu Chenguo (胡陈果), Wang Wanlu (王万录). Investigation of electrochemical properties and their application on CNT electrodes [J]. Journal of Functional Materials (in Chinese). 2005, 5 (36): 730 ~ 734.
- [7] Liu Luqi (刘璐琪), Guo Zhixin (郭志新), Dai Lining (戴黎明), et al. Carbon nanotubes modified in the way of organic chemistry [J]. Chinese Science Bulletin (in Chinese), 2001, 46 (19): 1590 ~ 1596.
- [8] Lago R M, Tsang S C, Green M L H, et al. Filling carbon nanotubes with small palladium metal crystallites: the effect of surface acid group [J]. Chem. Commun., 1995, 1355 ~ 1356.
- [9] Hiura H, Ebbesen T M, Tanigaki K. Opening and purification of carbon nanotubes in high yields [J]. Adv. Mater., 1995, 7: 275 ~ 276.
- [10] Hu Chenguo (胡陈果), Zhu Wei (朱伟), Wang Wanlu (王万录), et al. Electrochemical properties and application of the Modified Carbon Nanotubes [J]. Journal of Chongqing University (in Chinese). 2003, 10: 31 ~ 34.
- [11] Zha Quanxing (查全性). The Dynamic of the Electrovalent Progress [M]. Beijing Science and Technology Education Press, 1994. 51 - 55.
- [12] Yu Shilin (于世林), Li Yinwei (李寅蔚). Analysis by Spectrum [M]. Chongqing: Chongqing Publishing Company, 1994. 51 ~ 55.
- [13] Yu Lingjing (俞凌静). Basic Theoretics of Organic Chemistry [M]. Beijing: People's Education Press, 1980: 181 ~ 192, 463 ~ 466, 477 ~ 479.

Electrochemical Properties of the Modified Carbon Nanotubes

MA Chun-an^{*}, TANG Jun-yan, LI Guo-hua, LOU Ying-wei

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chem Synth Tech, Zhejiang University of Technology,

Hangzhou, Zhejiang 310032, Research Center of Nano ST,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China)

Abstract: Powder micro-electrodes were prepared from raw carbon nanotubes and carbon nanotubes modified by carboxyl. The electro-reduction properties of both the raw and open-ended carbon nanotubes in *p*-Nitrophenol solution were investigated. The FTIR spectrum result indicated that the functional groups are successfully fixed on the surface of the carbon nanotubes after nitric acid treatment. The cyclic voltammetry results show that the electrochemical activity of carboxyl-modified carbon nanotubes was improved. The mechanism of electro-reduction for the carbon nanotubes after acid treatment was discussed.

Key words: MWNT, Carboxyl, *p*-Nitrophenol, Electroreduction