

# 多孔生物形态碳/铂颗粒复合材料的电化学行为

李 满, 刘艳丽, 高朋召, 陈 文, 付泽香

(湖南大学, 湖南 长沙 410082)

**摘 要:** 利用热解法制备了具有一定生物形态的多孔碳材料, 并采用电沉积方法在所得碳材料表面沉积贵金属铂微粒。借助具有良好成膜能力的壳聚糖, 把所得到的 C-Pt 复合材料修饰在玻碳电极表面, 运用电化学方法研究了 C-Pt 复合材料修饰的玻碳电极对过氧化氢的电催化行为。结果发现, 铂微粒和碳材料之间的协同作用大大提高了修饰电极的催化性能, 对过氧化氢具有良好的电催化活性。

**关键词:** 多孔生物形态碳; 电沉积; 铂微粒; 电化学行为

**中图分类号:** TB333

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)04-0734-04

近年来, 碳材料以其优良的电子转移能力和良好的化学稳定性以及高比表面积等优点在电化学生物传感器中得到了广泛应用<sup>[1-4]</sup>。多孔生物形态碳是一种新型环境友好的多孔碳材料, 通常是由木质材料经真空高温碳化制成的<sup>[5]</sup>。木质材料种类成千上万, 结构各不相同, 资源丰富, 可再生, 价格低廉, 其碳化后获得的生物形态碳材料具有多孔性、高比表面积、良好的电学和磁学性能、耐腐蚀性等优良性能, 在很多领域具有巨大的应用潜力, 可以用来作为电磁屏蔽材料、过滤材料、温度和湿度传感材料、催化剂载体、吸附材料等<sup>[6-9]</sup>。

金属铂微粒是研究颇为广泛的一种贵金属, 在电化学反应过程中表现出良好的稳定性和电催化活性, 它在生物传感、催化以及燃料电池方面有广泛的应用。铂电极及铂微粒修饰的电极对典型的酶反应产物过氧化氢表现出很好的响应性能, 可广泛用于固定酶来构建生物传感器<sup>[10-12]</sup>。本实验采用电沉积技术, 在所制备的多孔生物形态碳材料上沉积铂微粒得到碳-铂复合材料, 并借助于具有良好成膜能力的壳聚糖(CHIT)溶液将所得到的复合材料修饰在玻碳(GC)电极表面, 利用铂和碳之间的协同作用, 得到性能良好的传感界面, 并利用电化学技术对其电化学行为进行了研究。

## 1 实 验

实验过程中使用的试剂均为分析纯, 使用时不需

进一步纯化, 所用水均为二次去离子水。壳聚糖(CHIT, MW~ $1 \times 10^6$ ; ~80%脱乙酰作用)购自 Sigma 公司, 氯铂酸( $H_2PtCl_6$ )从上海医药集团购得, 其他化学试剂均购于上海化学试剂公司。 $1/15 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  磷酸缓冲溶液(PB, pH 7.0)是用  $Na_2HPO_4$  和  $KH_2PO_4$  配制的, 它与  $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  的硫酸溶液均作为支持电解质。

用 X 射线衍射仪(XRD, D5000, Cu  $K_{\alpha}$ )来分析碳材料的组成。用扫描电镜(SEM, KYKY-2800B)来观察所得材料的微观结构。循环伏安试验和计时安培试验在电化学工作站(CHI 760B)上进行。实验中采用传统的三电极系统, 修饰的玻碳电极为工作电极, 铂电极为对电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。所有的电化学试验都是在环境温度下空气饱和的 10 mL 的  $1/15 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  磷酸缓冲溶液(PB, pH 7.0)中进行, 所有的电压均以饱和甘汞电极(SCE)作为参考标准。

将松木加工成块状, 120 °C 干燥 48 h 后, 在惰性气氛炉中, 采用一定的升温工艺从室温升至 1200 °C, 并在 1200 °C 保持碳化 4 h, 自然降温, 得多孔生物形态碳材料。

将块状碳打磨为薄片, 用导电胶连接在铂丝上, 作为工作电极, 饱和甘汞电极(SCE)为参比电极, 铂电极为对电极, 采用三电极系统, 在含有  $0.5 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  高氯酸的氯铂酸溶液(1%, 质量分数)中进行电沉积, 设定电位为  $-0.35 \text{ V}$ 。

沉积完成后, 用去离子水洗涤碳模板, 以除去电沉积过程中所残留的酸溶液和其他杂质, 然后室温下

收到初稿日期: 2008-03-29; 收到修改稿日期: 2008-09-03

基金项目: 湖南大学大学生创新训练(SIT)与创新性实验计划项目(7091)

作者简介: 李 满, 女, 1985 年生, 学士, 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082, 电话: 0731-8674943, E-mail: xiaoman851116@163.com; 通讯作者: 刘艳丽, 副教授, E-mail: yanliliu99@yahoo.com.cn

自然干燥, 得多孔碳/铂复合材料 (C-Pt)。

将玻碳电极 (GC, 直径 3 mm) 在金相砂纸上打磨, 并依次用 0.3、0.05  $\mu\text{m}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉抛光至镜面, 并依次将电极在 1:1 的稀硝酸、丙酮溶液、蒸馏水中超声清洗, 然后室温下自然干燥。将所得的 Pt-C 材料均匀分散到 0.25% (质量分数) 的 CHIT 醋酸溶液中, 取 6  $\mu\text{L}$  该溶液涂敷于玻碳电极表面, 室温下自然干燥, 制得 Pt-C 复合材料修饰的 GC 电极 (C-Pt/GC)。采用相同方法制备纯 C 材料修饰的 GC 电极 (C/GC), 作为比较。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料微观结构分析

图 1 为热解松木材料所获碳材料的 XRD 图谱。XRD 谱图中出现了两个类似石墨的峰, 分别是宽的 (002) 峰和强度较弱的 (101) 峰, 而且该二峰均为宽峰, 属于典型的无定形碳<sup>[13]</sup>。

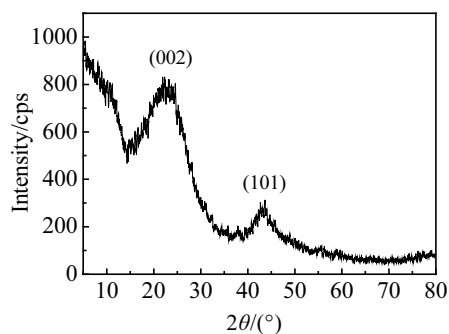


图 1 所得多孔生物形态碳材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the carbon obtained

图 2a 为所得多孔生物形态碳材料的 SEM 照片。从图中可以看出, 该多孔碳材料中的孔呈蜂窝状分布, 孔多为长方形, 孔尺寸大约为  $40\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$  (长 $\times$ 宽), 孔壁厚为 2~3  $\mu\text{m}$ 。所得碳材料的微观结构为铂微粒的大量沉积提供了良好的条件, 铂微粒可以沉积到碳材料的孔之中, 也可以沉积到碳材料的表面; 图 2b 所示为电沉积时间为 10 min 的 C-Pt 复合材料。从图中可以看出, 仅在碳材料表面有少量的铂微粒沉积; 图 2c 所示为沉积时间为 60 min 的 C-Pt 复合材料。从图中可以看出, 碳模板表面及孔状结构中已经沉积了大量的铂微粒而且比较均匀。从图 2d 可以看出, 所沉积的铂微粒为球形颗粒, 直径大约为 2  $\mu\text{m}$ 。

### 2.2 碳-铂复合材料的电化学特性

图 3 是 C-Pt 复合材料所修饰的 GC 电极 (C-Pt/GC) 在扫描电压为 -0.3~1.2 V 范围内, 在  $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安 (CV) 曲线。从图中可以清

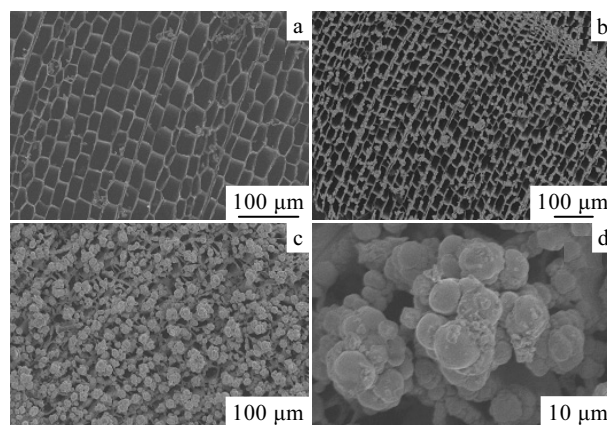


图 2 多孔生物形态碳材料(a); 电沉积 10 min 后复合材料(b); 电沉积 60 min 后复合材料 (c) 的 SEM 照片及 c 图的放大图 (d)

Fig.2 SEM images of the carbon materials (a), the carbon materials deposited by platinum microparticles after 10 min (b) and 60 min (c) and local magnification of Fig.2c (d)

楚地看到, 两对氢的吸附/解吸峰, 该峰为多晶铂的特征<sup>[14,15]</sup>。但是其吸附/解吸峰的位置相对于文献报道有所偏离, 可能是由于无定形碳和 Pt 同时修饰在 GC 电极表面, 无定形碳的作用使 Pt 的特征峰发生了偏离。

图 4 是 C-Pt/GC 电极在 10 mL 的  $1/15\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  磷酸缓冲溶液 (pH 7.0) 中的 CV 曲线。图中显示出一对可逆的氧化还原峰, 这是 C-Pt 复合材料中发生电子转移而引起的。从图 4 中还可以看到, 当扫描速度为  $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  时, 在 -0.6 V 和 1.0 V 之间扫描 50 圈, 发现峰电流的大小和位置都没有明显变化, 这说明通过壳聚糖固定在电极表面的 C-Pt 复合材料非常稳定。

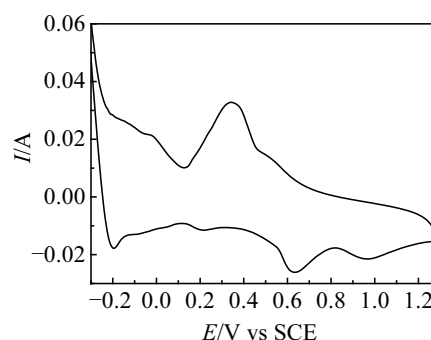


图 3 C-Pt/GC 电极在  $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的循环伏安曲线 (扫描电压范围: -0.3~1.2 V)

Fig.3 CV of the GC electrode modified by C-Pt composite materials in  $0.5\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  between -0.3 and 1.2 V at a scan rate of  $50\ \text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

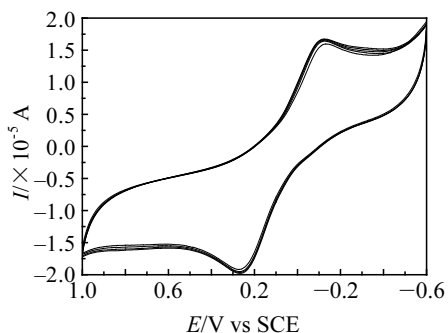


图 4 C-Pt/GC 电极在 10 mL 1/15 mol·L<sup>-1</sup> PB (pH 7.0) 中的循环伏安曲线 (50 圈, 扫描速度: 50 mV·s<sup>-1</sup>)

Fig.4 CVs of the C-Pt modified GC electrode recorded in 1/15 mol·L<sup>-1</sup> PB solution (pH 7.0) without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>

铂电极及铂微粒修饰的电极对典型的酶反应产物过氧化氢表现出很好的响应性能, 可广泛用于固定酶来构建生物传感器。碳具有较好的导电性、优良电子转移能力、良好的化学稳定性以及高比表面积, 本实验利用铂与碳的协同作用, 制得响应性能良好的修饰电极, 用于检测溶液中的过氧化氢。图 5 为 C-Pt/GC 电极在空白 PB 溶液中 (a) 和 5 mmol·L<sup>-1</sup> 过氧化氢 (b) 中的循环伏安曲线。当过氧化氢加入到 PB 溶液中时, 可以观测到阴极峰电流明显增加, 阳极峰电流则相应显著减少。图 6 中 a 和图 6 中 b 分别为只有多孔碳材料修饰的 GC 电极 (C/GC) 在空白 PB 溶液中 (a) 和 5 mmol·L<sup>-1</sup> 过氧化氢 (b) 中的循环伏安曲线。对比图 6 中 a、图 6 中 b, 加入过氧化氢前后, 阴极峰电流和阳极峰电流变化很小, 说明只有碳材料存在时, 修饰电极对过氧化氢的电催化行为并不是很明显, 这些

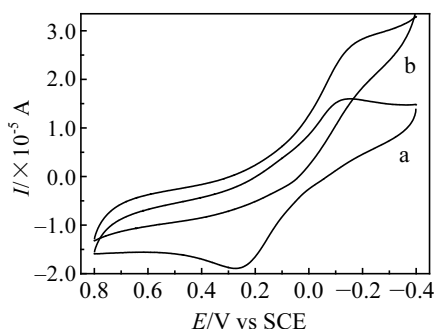


图 5 C-Pt/GC 电极在空白 PB 溶液中 (a) 和 5 mmol·L<sup>-1</sup> 过氧化氢 (b) 中的循环伏安曲线

Fig.5 CVs of the C-Pt modified GC electrode recorded in 1/15 mol·L<sup>-1</sup> PB solution in the absence (a) and presence (b) of 5.0 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> between -0.4 and 0.8 V with a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>

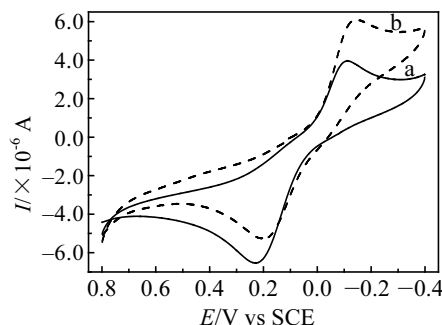


图 6 多孔碳材料修饰的 GC 电极 (C/GC) 在空白 PB 溶液中 (a) 和 5.0 mmol·L<sup>-1</sup> 过氧化氢 (b) 中的循环伏安曲线

Fig.6 CVs of the C materials modified GC electrode recorded in 1/15 mol·L<sup>-1</sup> PB solution in the absence (a) and presence (b) of 5.0 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> between -0.4 and 0.8 V with a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup>.

现象充分说明 Pt-C 复合材料修饰的 GC 电极对过氧化氢有着非常好的电催化活性。

因为 Pt-C 均为无机非金属材料, 所以所得复合材料具有良好的稳定性, 因此基于该材料的修饰电极也具有良好的稳定性。对 5.0 mmol·L<sup>-1</sup> 的过氧化氢连续测定 50 次, 结果如图 7 所示。可以看出, C-Pt/GC 电极对过氧化氢的检测有很好的重现性, 连续使用并不影响电极的稳定性。

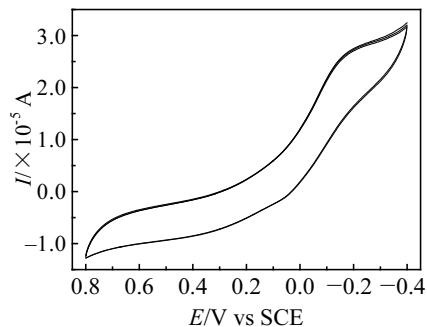


图 7 C-Pt/GC 电极在 5.0 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 存在时的循环伏安曲线 (50 圈, 扫描速度: 50 mV·s<sup>-1</sup>)

Fig.7 CVs of the C-Pt modified GC electrode recorded in 1/15 mol·L<sup>-1</sup> PB solution in the presence of 5.0 mmol·L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> between -0.4 and 0.8 V with a scan rate of 50 mV·s<sup>-1</sup> continuously

图 8 是在 C-Pt/GC 电极对持续加入 1 mmol·L<sup>-1</sup> 过氧化氢的计时电流响应图。从图中可以看到, 信号在 5 s 内可达到稳定, 表现出该复合材料良好的电催化活性。

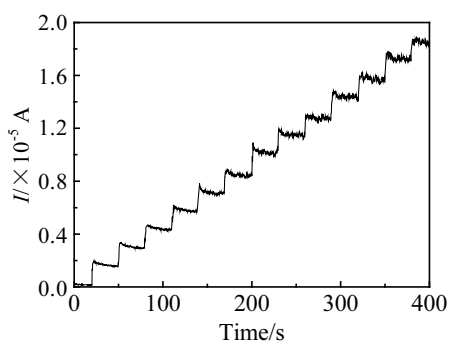


图 8 C-Pt/GC 电极对持续加入  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  过氧化氢的计时电流响应图

Fig.8 Current-time recordings for successive addition of  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  hydrogen peroxide at the C-Pt/GC electrode. operating potential, 0 V

### 3 结 论

1) 利用热解法制备的具有一定生物形态的多孔碳材料为无定形碳, 具有蜂窝状结构, 且孔都为长方形, 孔径大约为  $40 \mu\text{m}\times 20 \mu\text{m}$ , 孔壁厚为  $2\sim 3 \mu\text{m}$ 。

2) 采用电沉积方法可在所得碳材料表面沉积 Pt 微粒。铂微粒和碳材料之间的协同作用大大提高了修饰电极的催化性能, 对过氧化氢能实现快速响应, 并具有良好的重现性和稳定性。

#### 参考文献 References

- [1] Chen R J, Choi H C, Bangsaruntip S *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2004, 126(5): 1563
- [2] Besteman K, Lee J O, Wiertz F G M *et al.* *Nano Lett*[J], 2003, 3(6): 727
- [3] Star A, Gabriel B K, Gruner G. *Nano Lett*[J], 2003, 3(4): 459
- [4] Hartmann M, Vinu A, Chandrasekar G. *Chem Mater*[J], 2005, 17(4): 829
- [5] Sieber H, Hoffmann C, Kaindl A *et al.* *Adv Eng Mater*[J], 2000, 2(3): 105
- [6] Ryoo R, Joo S H, Kruk M *et al.* *Adv Matr*[J], 2001, 13(9): 677
- [7] Lee J, Kim J, Hyeon T. *Adv Mater*[J], 2006, 18(16): 2073
- [8] Yang H F, Zhao D Y. *J Mater Chem*[J], 2005, 15(12): 1217
- [9] Xia Y, Mokaya R. *J Phys Chem C*[J], 2007, 111(27): 10 035
- [10] Matsumoto N, Chen X, Wilson G S. *Anal Chem*[J], 2002, 74(2): 362
- [11] Chen X, Matsumoto N, Hu Y *et al.* *Anal Chem*[J], 2002, 74(2): 368
- [12] Hoshi T, Saiki H, Kuwazawa S *et al.* *Anal Chem*[J], 2001, 73(21): 5310
- [13] Wang J N, Zhang L, Niu J J *et al.* *Chem Mater*[J], 2007, 19(3): 453
- [14] Chou J, Jayaraman S, Ranasinghe A D *et al.* *J Phys Chem B* [J], 2006, 110(14): 7119
- [15] Day T M, Unwin P R, Wilson N R *et al.* *J Am Chem Soc*[J], 2005, 127(30): 10 639

## Electrochemical Behavior of Porous Biomorphic Carbon/Platinum Particle Composite

Li Man, Liu Yanli, Gao Pengzhao, Chen Wen, Fu Zexiang  
(Hunan University, Changsha 410082, China)

**Abstract:** A biomorphic carbon retaining its anatomical feature was prepared by carbonizing wood through controlling heating rates. Then Pt particles were electrodeposited onto the synthesized carbon materials. The C/Pt composite materials were modified onto the surface of GC electrode by means of chitosan. The modified electrode showed good response to  $\text{H}_2\text{O}_2$  due to the good electrochemical properties of the hybrid.

**Key words:** porous biomorphic carbon; electrodeposit; platinum particle; electrochemical behavior

Biography: Li Man, Bachelor, College of Material Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China, Tel: 0086-731-8674943, E-mail: xiaoman851116@163.com; Correspondent: Liu Yanli, Associate Professor, E-mail: yanlilium99@yahoo.com.cn