

# 碳包覆铜纳米粒子电化学催化性的初步研究

张晓荣, 向后奎, 薛 俊, 熊 媛, 曹 宏\*

(武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:**利用碳包覆铜纳米粒子修饰的玻碳电极作为工作电极, 用循环伏安法测试对硝基苯酚在碱性水溶液中的电化学行为. 通过对不同浓度溶液和以不同速度扫描, 并与裸玻碳电极扫描结果比较, 表明碳包覆铜纳米粒子具有良好的电化学催化性能, 显著提高了对硝基苯酚的反应活性.

**关键词:**碳包覆铜纳米粒子; 玻碳电极; 循环伏安法; 电化学反应

**中图分类号:** TB333; O646.542

**文献标识码:** A

**doi:** 10.3969/j.issn.1674-2869.2011.06.010

## 0 引 言

1993 年 R. S. Ruoff 等采用电弧放电法首次得到了碳包覆金属纳米粒子 (Carbon encapsulated metal nanoparticles, 简称 CEMNPs)<sup>[1]</sup>. 这种独特的核/壳结构可以有效保护被碳壳包覆的金属核, 使其免受环境影响, 一方面碳壳可阻止金属纳米颗粒的团聚; 另一方面可保护金属颗粒免被氧化<sup>[2]</sup>. 大量的研究表明, 碳包覆金属纳米粒子在电学<sup>[3-4]</sup>、生物学<sup>[5]</sup>、化学催化<sup>[6]</sup>、电磁学<sup>[7-8]</sup>等诸多方面有着独特性质, 具有较大潜在应用前景.

对硝基苯酚广泛地应用于农药、制药工业、杀虫剂、炸药以及染料行业, 具有致癌、致畸、致突变的潜在毒性<sup>[9]</sup>. 对于硝基苯酚类化合物, 通常在电解池进行电化学氧化和还原的方法来研究其在环境中的转化规律, 并寻求降解方法<sup>[10]</sup>. 电化学方法有相当高的敏感度, 是一个热门的研究领域. 很多文献都报道了对硝基苯酚在被修饰了的玻碳电极上的电化学行为. 其中, 用来修饰玻碳电极的物质有牛磺酸<sup>[11]</sup>、多壁碳纳米管<sup>[9]</sup>、纳米银/聚多巴<sup>[12]</sup>等. 但研究对硝基苯酚在碳包覆铜纳米粒子修饰的玻碳电极上的电化学行为还未见报道. 本实验通过还原-退火法制备了碳包覆纳米铜粒子, 并且利用碳包覆铜纳米粒子修饰后的玻碳电极初步探讨了对硝基苯酚的电化学行为.

## 1 实验部分

### 1.1 碳包覆铜纳米粒子的制备

实验用碳包覆铜纳米粒子 (Carbon-Encapsulated Cu Nanoparticles, 记为 Cu@C) 采用了向后奎等人的还原-退制备法<sup>[13]</sup>, 具体步骤如下: 以硝酸铜作为金属源, 以蔗糖作为碳源制备碳包覆铜纳米粒子; 取一定量的 80% 的水合肼溶液加入到配制好了的蔗糖溶液中, 同进用氨水调节 pH, 使得 pH = 11; 然后边超声边将已配制好的硝酸铜溶液滴加到蔗糖-水合肼的混合溶液中, 约为 1 滴/秒; 然后将混合液放在的烘箱内 90 °C 烘干, 烘干后放置于陶瓷坩埚中于 500 °C 下保温碳化 2 h, 并在 900 °C 保温 8 h 后冷却至室温, 此过程一直在 N<sub>2</sub> 气氛下进行; 最后将样品研磨即可.

### 1.2 电化学实验

配制电解液: 以 NaOH 为 0.5 mol/L 为例. 称取 0.072 g 对硝基苯酚 (固定值 0.01 mol/L, 简称 PNP) 和 1 g 氢氧化钠放入用二次蒸馏水冲洗干净并且烘干了的小烧杯中, 加入 50 mL 二次蒸馏水将其完全溶解. 将配好的电解液导入四口电解池中充入 99.99 % 的超纯氮气约 30 min 达到排净空气的作用.

处理电极: 将玻碳电极 ( $\Phi = 3$  mm) 置于 0.05  $\mu\text{m}$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 泥浆中反复抛光至镜面后用二次蒸馏

水冲洗,在丙酮中超声清洗 2 次,最后在用二次蒸馏冲洗后晾干.铂电极和一直在饱和 KCl 溶液中浸泡的甘汞电极用二次蒸馏水冲洗即可.

修饰电极及 CV 扫描:称取 0.05 g 碳包覆铜纳米粒子加入 1 mL Nafion 溶液放入小瓶内封闭好备用,整个实验过程在 $(26\pm1)^{\circ}\text{C}$ 的室温和氩气保护下进行.首先将裸玻碳电极、甘汞电极和铂电极插入电解池中,并连接 LK3200 电化学工作站(天津市兰力科化学电子高技术有限公司),扫描区间为在 $-1.2\sim 0.6\text{ V}$ .裸玻碳扫描完后,滴 1~2 滴已配置好的碳包覆铜纳米粒子的 Nafion 溶液在玻碳电极表面,晾干后插入电解池在与裸玻碳同样的方法再次扫描,并记录实验数据.

2 结果与讨论

2.1 碳包覆铜纳米粒子的表征

用 X 射线衍射(岛津 XD-5、CuK $\alpha$  辐射,30 kV $\times$ 310 mA)物相分析(图 1)表明,所制备样品由 fcc-Cu 和无定形碳组成.用 Debye-Scherrer 公式计算 Cu 粒子的平均晶粒度为 40 nm.衍射图中未发现铜氧化物的衍射峰,说明原料 Cu(NO $_3$ ) $_2$  全部被还原成了单质.图 2(b)是样品的典型 SEM 照片,从中可以看到样品由粒径小于 100 nm 的颗粒组成,粒度比较均匀,基本为球形,有团聚现象.EDS 分析表明(图 2(a)),样品的组成为 Cu 和 C 元素,没有其它杂质元素.透射电镜观察显示(图 3),粒子具有核/壳结构,粒径大小在 20~60 nm 区间内,平均 45 nm.壳层没有观察到明显的石墨结构层,应为无定形碳,这与 XRD 分析结果一致.壳层的厚度约为 5 nm,金属核大小约 40 nm.从总体上看,颗粒分散较好,说明其团聚为软团聚.以上表征说明所制备样品为具有核/壳结构的碳包覆金属纳米铜粒子.

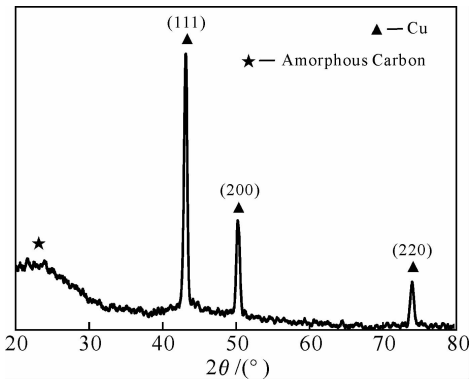


图 1 Cu@C 的衍射花样  
Fig. 1 XRD patterns of Cu@C

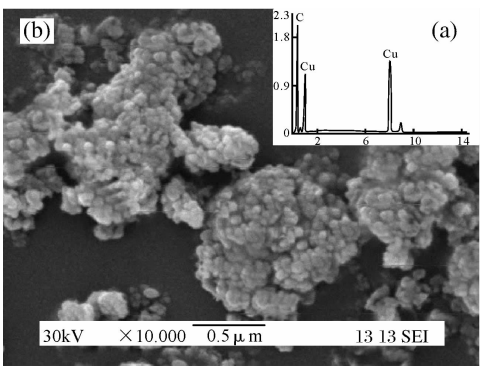


图 2 Cu@C 的 SEM 图及 EDS 图谱  
Fig. 2 Typical SEM images and EDS of Cu@C

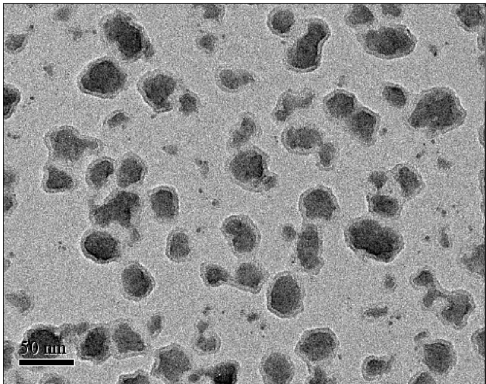


图 3 Cu@C 的 TEM 图

Fig. 3 Typical TEM images of Cu@C

2.2 对硝基苯酚的循环伏安曲线

图 4 是未修饰 Cu@C 的裸玻碳电极作为工作电极用循环伏安法在 0.01 mol/L PNP、0.5 mol/L NaOH 的混合溶液中扫描速度为 50 mV/s、100 mV/s 的循环伏安曲线.从图中可以看出氧化峰  $I_{pa} = -11.2\text{ }\mu\text{A}$ ,还原峰  $I_{pc} = 319.1\text{ }\mu\text{A}$ .图 5 是 Cu@C 修饰玻碳电极作为工作电极在 0.01 mol/L PNP、0.5 mol/L NaOH 混合溶液中 50 mV/s 扫速下的循环伏安曲线.从图中可以看出氧化峰  $I_{pa} = -272\text{ }\mu\text{A}$ ,还原峰  $I_{pc} = 600\text{ }\mu\text{A}$ .通过对比可以看出氧化峰和还原峰的峰电流有明显增加, $\Delta I_{pa} = 261.4\text{ }\mu\text{A}$ , $\Delta I_{pc} = 281\text{ }\mu\text{A}$ .表明碳包覆铜纳米粒子的玻碳修饰电极对对硝基苯酚有良好的电化学催化性能,显著提高了对硝基苯酚的反应活性.图 4 显示 50 mV/s 扫速下还原峰  $E_{pc} = -1.02\text{ V}$ ,图 5 显示还原峰  $E_{pc} = -0.88\text{ V}$ ,对比发现还原峰发生正移  $\Delta E_{pc} = 0.14\text{ V}$ ,说明碳包铜纳米粒子修饰电极对对硝基苯酚产生了明显的电催化作用.通过图 5 还可以看出在 $-0.03\text{ V}$ 和 $-0.88\text{ V}$ 附近分别有几乎重合的氧化峰和还原峰,表明用碳包覆铜纳米粒子修饰后的玻碳电极具有良好的稳定性.

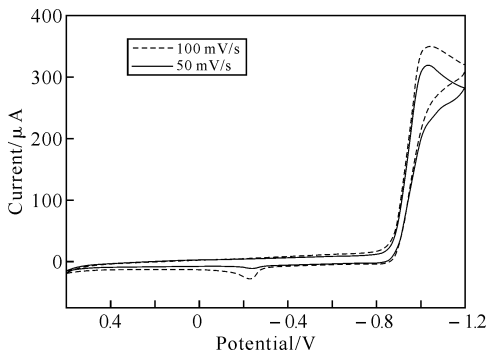


图 4 0.01 mol/L<sup>-1</sup>PNP 和 0.5 mol/L, 50 mV/s 和 100 mV/s 的循环伏安曲线

Fig. 4 CVs in 0.5 mol/L NaOH solution containing 0.01 mol/L PNP at scan rates of 50 and 100 mV/s

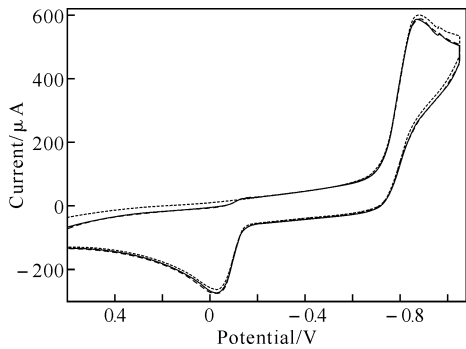


图 5 0.01 mol/L PNP 和 0.5 mol/L, NaOH 50 mV/s 的循环伏安曲线

Fig. 5 CVs in 0.5 mol/L NaOH solution containing 0.01 mol/L PNP at scan rates of 50 mV/s.

2.3 氢氧化钠浓度对峰电流的影响

图 6(b)为被 Cu@C 修饰后的玻碳电极作为工作电极用循环伏安法在 0.01 mol/L PNP 和不同浓度 NaOH(a~e 的浓度分别为 0.25、0.5、1、1.5、2 mol/L)的环境中 50 mV/s 和 100 mV/s 扫速下的扫描图。图 6(a)为还原峰和氧化峰的峰电流  $I_p$  的渐变趋势。图 6(a)所示 a~e 的还原峰分别为 322.1、419.5、488.2、540.1、585.6  $\mu A$ ,氧化峰

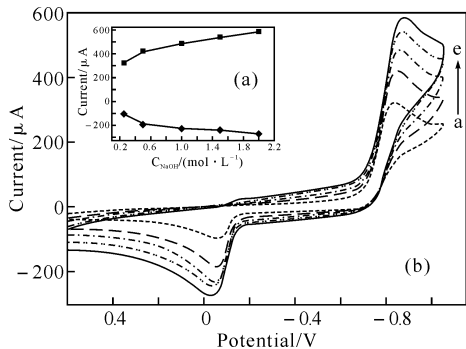


图 6 0.01 mol/L PNP 和不同浓度的 NaOH, 扫描速度为 50 mV/s 下的循环伏安曲线

Fig. 6 CVs in different concentrations of NaOH solution containing 0.01 mol/L PNP at 50 mV/s.

分别为 -99.6、-190.0、-230.1、-242.6、-273.7  $\mu A$ 。曲线走势表明在相同扫速下,随着氢氧化钠浓度的增加峰电流也在加强。

3 结 语

碳包覆铜纳米粒子具有良好的电化学催化性能,其修饰后的玻碳电极具有良好的稳定性,在增加氢氧化钠浓度时催化效果更加明显。

参考文献:

[1] Ruoff R S, Lorents D C, Chan B. Single crystalmentals encapsulated in carbon nanoparticles [J]. Sicene,1993,259: 346 - 348.

[2] 陈树存,薛俊,李晶,等. 一种简单的制备碳包覆金属 Co 纳米粒子的方法[J]. 武汉工程大学学报,2009, 31(3):52 - 59.

[3] Egashira M, Taketsuji H, Okada S, et al. Properties of containing Sn nanoparticles activated carbon fiber for a negative electrode in lithium batteries [J]. J Power Sources,2002,107:56 - 60.

[4] Alcantara R, Lavela P, Ortiz G F, et al. Nanodispersed iron, tin and antimony in vapor grown carbon fibers for lithium batteries: an EPR and electrochemical study [J]. Carbon,2004,42:2153 - 2161.

[5] Sabino V V, Yann L, Rocio C, et al. Continuous production of inorganic magnetic nanocomposites for biomedical applications by laser pyrolysis [J]. Magnetism and Magnetic Materials,2007,311:120 - 124.

[6] Narayanan R, El - Sayed M A. Carbon - supported spherical palladium nanoparticles as potential recyclable catalysts for the Suzuki reaction [J]. J Catal, 2005, 234:348 - 355.

[7] Delaunay J J, Hayashi T, Tomita M, et al. CoPt - C nanogranular magnetic thin films [J]. Appl Phys Lett,1997,71(23):3427 - 3429.

[8] Wang H, Wong S P, Cheung W Y, et al. Microstructure evolution, magnetic domain structure, and magnetic properties of Co - C nanocomposite films prepared by pulsed - filtered vacuum arc deposition [J]. J Appl Phys, 2000, 88 (4):2063 - 2067.

[9] 任秀敏,许元妹,曾百肇. 对硝基苯酚在多壁碳纳米管修饰玻碳电极上的电化学行为及分析测定 [J]. 化学研究与应用,2006,18(7):860 - 862.

[10] 蒋海龙,宋远志. 三种硝基苯酚在玻碳电极上的电化学行为及机理探讨 [J]. 淮阴师范学院学报, 2004,3(4):296 - 297.