

玻璃基片上纳米碳管电极的集成*

王升高^{1,2} 赵修建¹ 韩建军¹ 汪建华²

¹ 武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室, 武汉 430070;

² 武汉工程大学等离子体化学与新材料重点实验室, 武汉 430073)

摘要 利用微波等离子体化学气相沉积法在玻璃孔穴中定位生长纳米碳管电极, 分析了负偏压对纳米碳管电极生长的影响. 该电极对铜离子的电化学检测性能分析结果表明, 所制备的纳米碳管电极具有良好的电化学检测性能, 位于-0.0100 V 附近的铜离子的还原峰峰形良好, 其电流在铜离子浓度为 0.01~0.30 mmol·L⁻¹ 时, 与 Cu²⁺ 浓度呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9975, 且具有较好的长期稳定性和重现性.

关键词: 纳米碳管电极, 电化学检测, 微波等离子体化学气相沉积法

中图分类号: O646

纳米碳管自被发现以来, 由于其独特的物理和化学特性及潜在的应用价值而受到广泛关注, 其相关研究涉及到众多领域^[1-3]. 在电化学分析领域, 碳纳米管电极具有较大的表面积和较高的电子传递速率, 与其它碳电极相比, 纳米碳管能增大电流响应, 降低检出限, 电化学分析性能更为优异. 就目前较多的纳米碳管用于电化学检测的研究^[4-7]来看, 通常是将预先处理好的纳米碳管采取合适手段固定在其它电极材料上作为纳米碳管修饰电极使用, 而很少直接将纳米碳管生长在其它电极材料上. 这些方法所获得的纳米碳管修饰电极均能表现出相当优异的电化学检测性能. 但由于纳米碳管与基体之间结合力相对较差, 通常得到的纳米碳管电极可能存在机械稳定性不够的问题, 不一定能满足长时间稳定测试的需要. 基于此目的, 本研究利用微波等离子体化学气相沉积法, 直接将纳米碳管电极集成生长在玻璃基片上的孔穴中, 并利用该电极对酸性溶液中的 Cu²⁺ 进行检测, 初步分析了该电极电化学检测的稳定性和重现性.

1 实验部分

1.1 实验设备与原料

实验主要设备: 实验室自制的微波等离子体化学气相沉积装置^[8], 北京中科科仪技术发展有限公司磁控溅射镀膜机, 武汉楚天激光有限公司 JHM-

1GY-300E 型脉冲激光焊接机, 上海辰华仪器公司 CHI660B 电化学工作站, 以及自制的电镀槽和直流稳压电源.

实验原料: 1 mm 厚的载玻片, 分析纯的硫酸铜、硫酸镍、硼酸、盐酸、硝酸银以及模数为 2 的硅酸钠(水玻璃).

1.2 纳米碳管电极的制备

纳米碳管电极制备过程见图 1 所示. 利用脉冲激光焊接机在载玻片 A 上打孔, 孔径约为 400 μm. 利用磁控溅射镀膜机在清洗干净的载玻片 B 的局部位置制备一层均匀的铜膜及金属铜引线. B 上铜膜位置与 A 上的孔位置相对应. 在载玻片 B 上无铜膜及金属引线处均匀涂上 50%(w) 的硅酸钠溶液, 将载玻片 A 贴上, 放置一天后在 450 °C 的高温作用下使两者紧密结合. 以粘合后的玻璃为负极, 通过电镀在玻璃孔穴中制备铜柱和银膜, 再在银膜表面电镀一层用于催化合成纳米碳管的镍催化剂, 放入微波等离子体腔体中进行纳米碳管的制备. 使用银膜的主要目的在于将铜柱与待测体系隔离, 消除单质铜对电化学检测的影响. 纳米碳管制备条件: 微波功率 300 W, 腔体内气压 1 kPa, 甲烷和氢气流量分别为 2 和 100 mL·min⁻¹ (标准状态下). 制备过程中在铜膜及金属引线上施加合适的负偏压促进纳米碳管的生长.

1.3 纳米碳管的表征与电极的电化学检测性能

利用日本电子株式会社 JSM-5510LV 型扫描电

2005-01-19 收到初稿, 2005-03-24 收到修改稿. 联系人: 王升高(E-mail: wyysg@163.com; Tel: 027-87194533). * 武汉市青年科技晨光计划(20045006071-39), 湖北省自然科学基金(2003ABA063), 武汉理工大学硅酸盐材料工程教育部重点实验室开发基金(SYSJJ2003-06)资助项目

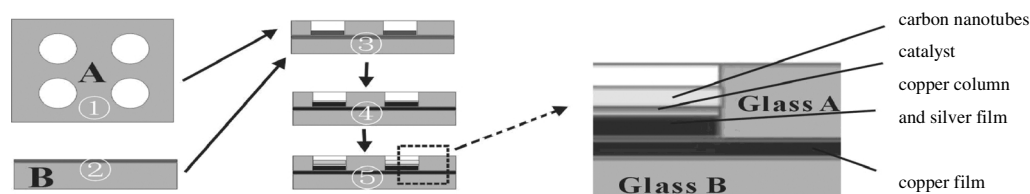


图1 纳米碳管电极制备示意图

Fig.1 Preparing process of carbon nanotubes electrode

① holes with diameter of about $400\ \mu\text{m}$ prepared in plate glass A with laser welder; ② copper film prepared on plate glass B through DC magnetron sputtering; ③ bonding of glass A and B; ④ electro-deposition of copper column, silver film and nickel catalyst in holes; ⑤ synthesis of carbon nanotubes electrode

子显微镜和 JEM-2010 型透射电子显微镜分析玻璃孔穴中生长的纳米碳管的形貌和结构. 纳米碳管电极的电化学检测性能利用电化学工作站进行, 实验采用三电极系统, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为辅助电极. 测定底液为 $0.25\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液.

2 结果与讨论

2.1 偏压作用对纳米碳管生长的影响

在纳米碳管制备过程中发现, 同时采用较高的腔体压力和较高的微波功率时, 由于微波等离子体对金属铜的较强烈的作用, 通过电镀手段在玻璃孔穴中获得的铜柱极易蒸发, 因而纳米碳管难以形成.

故本实验在以往研究^[9]的基础上, 采用了较大的微波功率(300 W)和较低的腔体压力(1 kPa). 采用较低的腔体压力可以使等离子体区域增大, 能量相对分散, 减小等离子体对金属铜及银的加热作用; 较大的微波功率足以保证甲烷和氢气在等离子体中裂解, 加强等离子体对非纳米碳管沉积物的刻蚀作用.

图 2 为上述条件下玻璃孔穴中生长的纳米碳管的扫描电镜和透射电镜照片. 由于合成纳米碳管时腔体内压力很小, 等离子体能量不集中, 因而纳米碳管的生长温度很低, 所获得的纳米碳管弯曲缠绕, 管结构呈竹状, 且没有出现纳米碳管定向生长的情况. 研究表明, 在利用微波等离子体化学气相沉积法制

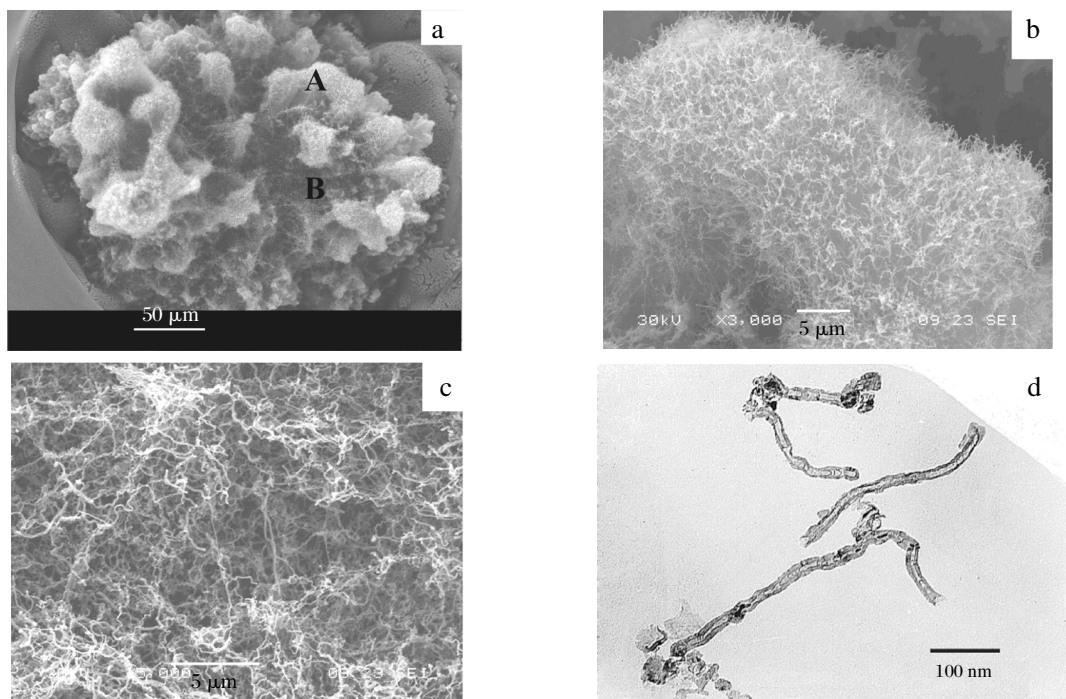


图2 不施加偏压作用时纳米碳管的扫描电镜和透射电镜图像

Fig.2 SEM and TEM images of carbon nanotubes grown without bias effect

(a) SEM image of carbon nanotubes, (b) SEM image of carbon nanotubes corresponded to part A in figure (a), (c) SEM image of carbon nanotubes corresponded to part B in figure (a), (d) TEM image of carbon nanotubes

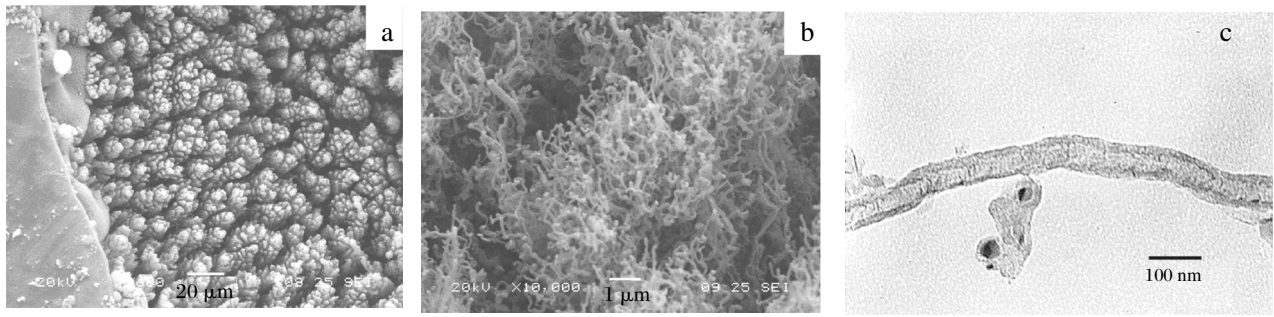


图 3 50 V 负偏压下获得的纳米碳管扫描电镜图像和透射电镜图像

Fig.3 SEM and TEM images of carbon nanotubes grown under the bias of -50 V

low-magnification (a) and high-magnification (b) SEM images of carbon nanotubes, (c) TEM image of carbon nanotubes

备纳米碳管时, 自偏压是促进纳米碳管定向生长的主要动力^[9,10]. 但在本研究中, 为避免金属铜蒸发, 上述基板材料不能与等离子体紧密接触, 只能位于腔体中等离子体的稀薄区域, 此时等离子体在基板表面产生的自偏压较小, 不足以促进纳米碳管定向生长.

为获得定位生长的定向纳米碳管电极, 本研究在金属铜引线上施加了负偏压, 以补偿自偏压不足所带来的影响. 图 3 和图 4 分别为施加 50 和 120 V 的负偏压时纳米碳管的生长情况, 可以发现, 随着负偏压的增大, 纳米碳管的方向性有所增强. 在图 3 中, 尽管纳米碳管仍然相互缠绕, 但大部分纳米碳管的末端已经向外突出. 在施加 120 V 的负偏压时, 纳米碳管已显露出比较明显的方向性, 如图 4 所示. 所获得的纳米碳管的管结构与不施加负偏压时的结构基本相同. 实验发现, 若进一步增大负偏压, 则会产生电击穿现象, 等离子体不稳定, 金属铜蒸发严重, 纳米碳管不能形成.

2.2 纳米碳管电极的电化学检测性能

图 5 示出了在 $0.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜溶液中上述 3 种纳米碳管电极与石墨电极的循环伏安曲线, 扫描速率为 $0.05 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. 实验发现, 以纳米碳管为工

作电极时, 分别在 -0.0100 和 0.1574 V 处出现了两个非常强的氧化峰, 在 -0.3290 和 0.0476 V 处出现了两个非常强的还原峰, 见图 5(b, c, d) 所示. 由于检测的底液中存在大量 Cl^- , 从电化学反应过程来看, 可以认为上述两对氧化还原峰分别对应于溶液中的 Cu^{2+} 与 CuCl 之间 (-0.3290 和 -0.0100 V) 以及 CuCl 与 Cu 之间 (0.0476 和 0.1574 V) 的氧化还原反应.

而在图 5(a) 所示的石墨电极的循环伏安曲线上, 在 -0.0809 V 处有一较明显的氧化峰, 在 -0.4937 V 处有一较小的还原峰. 另外一对氧化还原峰不明显, 只有在降低扫描速率, 提高检测灵敏度时才能发现. 其中还原峰与纳米碳管电极的电位基本一致, 而氧化峰则位于 0.2400 V 附近 (图略). 从纳米碳管电极和石墨电极的性能比较来看, 使用纳米碳管电极时, 其峰形不仅优于石墨电极的峰形, 峰电流为石墨电极峰电流的数倍, 同时较强还原峰电位显著移动, 由石墨电极的位于 -0.4937 V 正移至 -0.3290 V . 因此与石墨电极相比, 纳米碳管电极能更有效地促进氧化还原反应的发生, 其电化学检测性能大大优于石墨电极.

图 6 示出了溶液中含有不同浓度铜离子时的循

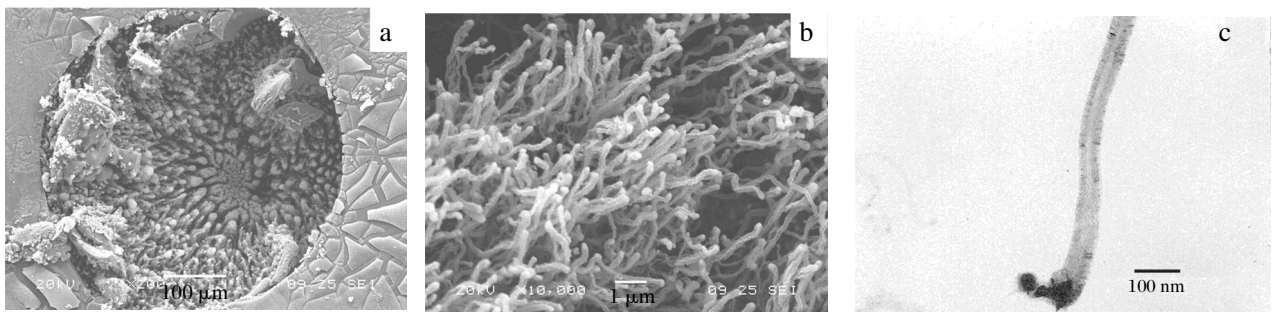


图 4 120 V 负偏压下获得的纳米碳管扫描电镜图像和透射电镜图像

Fig.4 SEM and TEM images of carbon nanotubes grown under the bias of -120 V

low-magnification (a) and high-magnification (b) SEM images of carbon nanotubes, (c) TEM image of carbon nanotubes

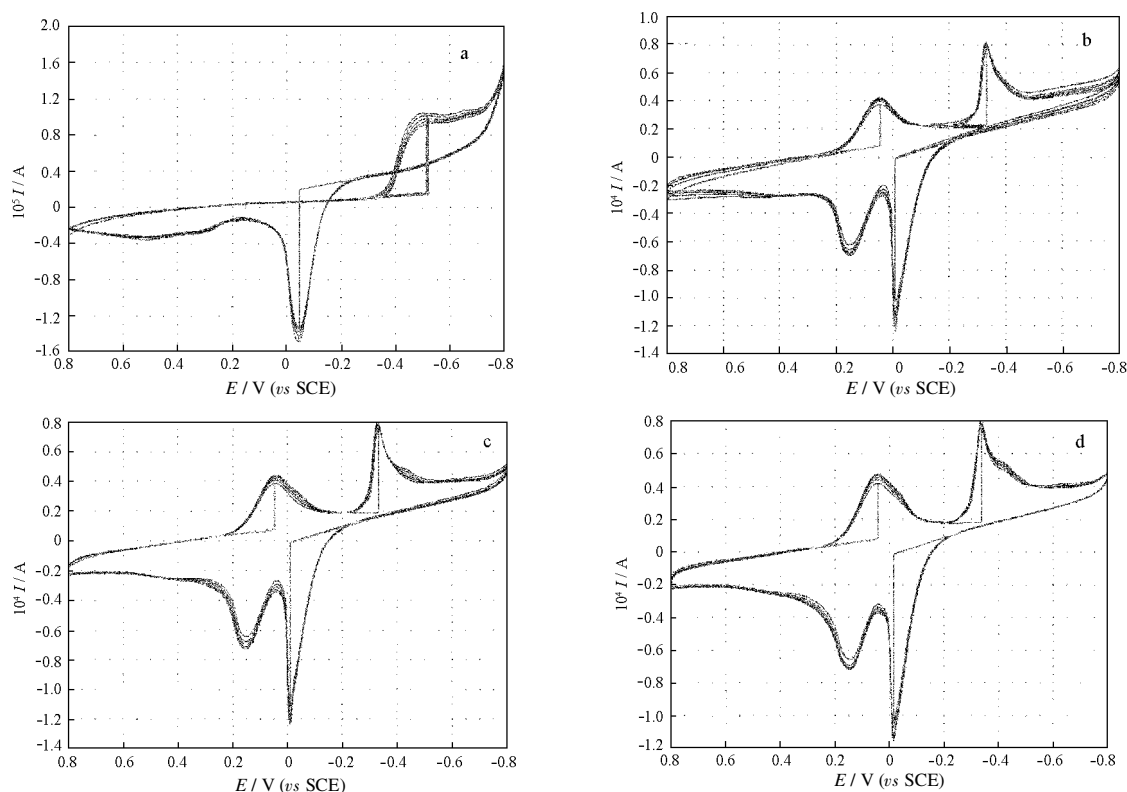


图5 0.20 mmol·L⁻¹ CuSO₄ 溶液中石墨电极和纳米碳管电极的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of 0.20 mmol·L⁻¹ CuSO₄ at the graphite electrode and carbon nanotubes electrodes

a) graphite electrode; b) carbon nanotubes electrode grown under -120 V bias; c) carbon nanotubes electrode grown under -50 V bias;

d) carbon nanotubes electrode grown without bias; scan rate:0.05 V·s⁻¹

环伏安曲线. 各氧化还原峰处的电流值均随着溶液中铜离子浓度的增大而增大. 但当铜离子浓度大于 0.30 mmol·L⁻¹ 时, 尽管电流仍随铜离子浓度的增加而显著变化, 但其峰形结构已逐步发生变化, 对铜离

子的定量分析产生了一定影响. 由于位于 -0.0100 V 附近的铜离子的还原峰峰形最好, 因此利用该峰的电位值定量分析铜离子浓度, 该还原峰电流在铜离子的浓度为 0.01~0.30 mmol·L⁻¹ 时, 与 Cu²⁺ 浓度呈良好的线性关系, 相关系数为 0.9975.

一般而言, 电极的表面形貌、结构等都会对电极的电化学性能产生影响. 但从图 5 中所示出的上述 3 种纳米碳管的电化学检测性能来看, 三者对铜离子的电化学检测性能基本相同. 这可能是由于尽管在偏压作用下纳米碳管呈现出定向生长的趋势, 但仍然较杂乱, 且在进行电化学检测时, 溶液仍主要与纳米碳管壁接触而不是仅与纳米碳管端部接触. 有关该电极对其它物质的电化学检测性能有待进一步研究.

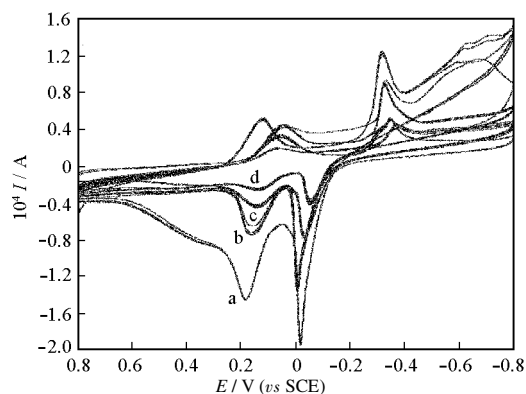


图6 纳米碳管电极对不同浓度铜离子的电化学检测性能

Fig.6 Cyclic voltammograms of different concentrations of CuSO₄ solution at the carbon nanotubes electrode

c_{Cu²⁺} / mmol·L⁻¹: a) 0.30; b) 0.20; c) 0.10; d) 0.05

为研究纳米碳管电极电化学检测性能的长期稳定性和重现性, 对使用后的纳米碳管电极在 0.25 mol·L⁻¹ 的底液中进行循环伏安扫描 50 次后, 在干燥器中放置一周后, 再次对 0.20 mmol·L⁻¹ CuSO₄ 进行电化学检测, 如此反复进行. 实验发现使用 4 次,

即三周后的峰值电流与刚合成的纳米碳管电极的峰值电流相对偏差在 2% 以内, 且第 3 次和第 4 次的结果几乎相同, 体现出良好的稳定性和重现性。

3 结论

(1) 利用微波等离子体化学气相沉积法在玻璃孔穴中定位制备了纳米碳管电极, 负偏压的施加在一定程度上提高了纳米碳管生长的方向性;

(2) 所制备的纳米碳管电极的电化学检测性能大大优于石墨电极的电化学检测性能, 具有良好的稳定性和重现性;

(3) 由于纳米碳管电极是直接生长在玻璃基片上, 因此有望在其基础上制备出具有一定功能的电化学分析器件或电化学传感器。同时若采取更为先进的技术, 减小玻璃基片上孔穴的直径、减小孔穴之间的距离, 将有望制备出性能更为优异的集成纳米碳管电极阵列。

References

1 Files, B. S.; Mayeaux, B. M. *Advanced Materials Process*, **1999**,

- 156**(4): 47
- 2 Dai, H. *Physics World*, **2000**, **13**(6): 43
- 3 Chen, P.; Lin, J.; Tan, K. L. *IUBMB Life*, **2000**, **49**(2): 105
- 4 Lü, S. *Microchemical Journal*, **2004**, **77**: 37
- 5 Britto, P. J.; Santhanam, K.S.V.; Ajayan, P. M. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, **1996**, **41**(1): 121
- 6 Zhao, Y. D.; Zhang, W. D.; Chen, H. *Sensors and Actuator B*, **2002**, **87**(1): 168
- 7 Lawrence, N. S.; Deo, R. P.; Wang, J. *Talanta*, **2004**, **63**: 443
- 8 Wang, S. G.; Wang, J. H.; Qin, Y. *Acta Chimica Sinica*, **2002**, **60**(5): 957 [王升高, 汪建华, 秦勇. 化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2002**, **60**(5): 957]
- 9 Wang, S. G.; Wang, J. H.; Wang, C. X.; Ma, Z. B.; Man, W. D. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**(3): 864 [王升高, 汪建华, 王传新, 马志斌, 满卫东. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(3): 864]
- 10 Bower, C.; Zhu, W.; Jin, S.; Zhou, O. *Applied Physics Letters*, **2000**, **77**(6): 830

Integration of Carbon Nanotubes Electrodes on Glass Substrate*

WANG, Sheng-Gao^{1,2} ZHAO, Xiu-Jian¹ HAN, Jian-Jun¹ WANG, Jian-Hua²

(¹Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070; ²Provincial Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073)

Abstract Carbon nanotubes electrodes were prepared in the holes of glass directly by microwave plasma chemical vapor deposition. During the process of carbon nanotubes growth, the negative bias imposed on the substrate could improve the alignment of carbon nanotubes. The electrochemical behavior of CuSO₄ at the carbon nanotubes electrode was investigated. Compared to graphite electrode, carbon nanotubes had excellent electrochemical behavior for the analysis of Cu²⁺. The current had linearship with the Cu²⁺ concentration in the range of 0.01~0.30 mmol·L⁻¹, and the correlation coefficient was 0.9975. Because carbon nanotubes were integrated directly on the substrate, the stable response to Cu²⁺ solution showed that the carbon nanotubes electrodes had long-term stability.

Keywords: Carbon nanotubes electrode, Electrochemical detection, Microwave plasma chemical vapor deposition

Received: January 19, 2005; Revised: March 24, 2005. Correspondent: WANG, Sheng-Gao (E-mail: wyysg@163.com; Tel: 027-87194533).

* The Project Supported by the Excellent Youth Project of Wuhan(20045006071-39), NSF of Hubei Province (2003ABA063) and the Open Foundation of Key Laboratory for Silicate Materials Science and Engineering of Ministry of Education, WUT(SYSJJ2003-06)