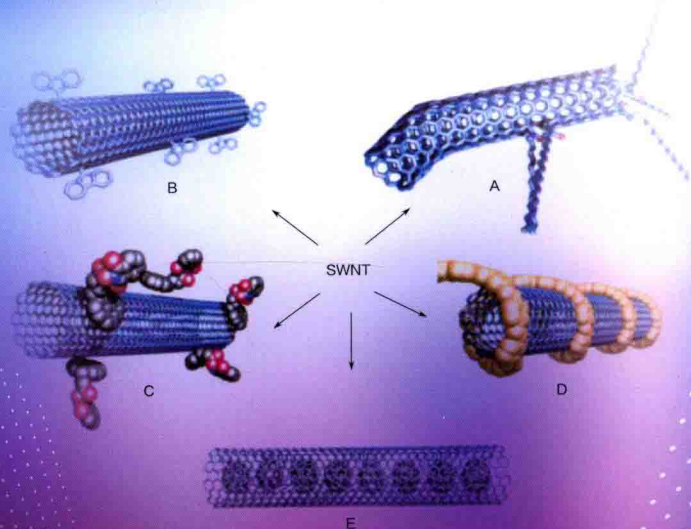


Application of Carbon-based Nanomaterials  
in Electroanalytical Chemistry

# 碳纳米材料 在电分析化学中的应用

饶红红 薛中华 卢小泉 ◎编著

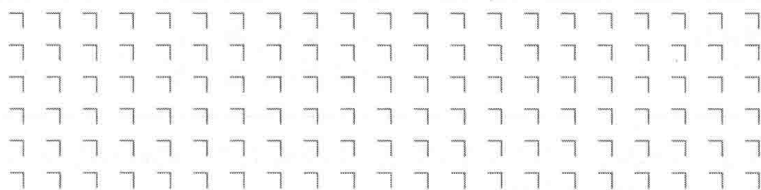


化学工业出版社

Application of Carbon-based Nanomaterials  
in Electroanalytical Chemistry

# 碳纳米材料 在电分析化学中的应用

饶红红 薛中华 卢小泉 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《碳纳米材料在电分析化学中的应用》介绍了碳纳米纤维、碳纳米管、介孔碳和石墨烯等碳纳米材料在电分析化学领域的发展历史、研究现状及发展趋势。系统地阐述了碳纳米及其复合材料的制备、表征及在电分析领域的最新成就和前沿研究，重点介绍了碳纳米材料修饰电极的基础知识、基于碳纳米材料的电化学分析方法和技术。对碳纳米材料在生命电化学传感分析、环境电化学传感分析和药物电化学传感分析中的应用作了比较详细的介绍。对基于碳纳米材料的电化学分析方法及技术的研究现状和发展趋势也作了适当的介绍。

《碳纳米材料在电分析化学中的应用》适用于电分析化学工作者、碳纳米材料科技人员等参考阅读，也适用于高等院校相关专业教师、研究生以及本科生的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

碳纳米材料在电分析化学中的应用/饶红红, 薛中华, 卢小泉编著. —北京: 化学工业出版社, 2016.4  
ISBN 978-7-122-26219-6

I. ①碳… II. ①饶…②薛…③卢… III. ①碳-纳米材料-应用-电化学分析 IV. ①O657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 022842 号

责任编辑: 杜进祥  
责任校对: 王素芹

文字编辑: 向东  
装帧设计: 韩飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 18 字数 345 千字 2016 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

## FOREWORD

自碳纳米纤维、碳纳米管、介孔碳和石墨烯等碳纳米材料问世以来,由于这些碳纳米材料拥有诸多特异的物理和化学性能,迅速被研究者引入到化学修饰电极研究领域。各种性能迥异的碳纳米材料修饰电极在环境、能源、生物、医药等领域展现出了其特有的魅力。尤其在生命电分析化学、环境电分析化学和药物电分析化学领域得到了广泛的应用,且发展极为迅猛。目前,碳纳米材料的制备、表征,基于碳纳米及其复合材料修饰电极的制备、表征以及其电分析化学应用相关的著作尚不多见。鉴于此,本课题组将多年来有关碳纳米管、介孔碳和石墨烯等碳纳米材料电分析化学相关的研究,并结合已报道的相关文献进行了较为系统的归纳、总结与分类,最终整理成本书,以求为相关学科的研究人员,高等学校本科生以及研究生等提供一些参考。

全书由8部分组成,第1章为引论;第2章为碳纳米材料的制备;第3章为碳纳米材料的复合及功能化;第4章为碳纳米材料的表征;第5章为碳纳米材料修饰电极;第6章为碳纳米材料在生命电分析化学中的应用;第7章为碳纳米材料在环境电分析化学中的应用;第8章为碳纳米材料在药物电分析化学中的应用。其中第1、4、5、7章由饶红红博士(兰州城市学院化学与环境科学学院)编写,第2、3、6、8章由薛中华博士(西北师范大学化学化工学院)编写,卢小泉教授(西北师范大学化学化工学院)负责全书策划及统稿。

本书研究工作先后得到了国家自然科学基金基金项目(21265009, 21265018)的支持,并得到了甘肃省生物电化学与环境分析重点实验室、甘肃省电化学技术与纳米器件工程实验室以及兰州城市学院化学与环境科学学院提供的各种帮助,在此一并表示感谢。本书引用了部分国内公开发表的文

献资料，在此向原文献作者表示感谢。本书撰写过程中，侯辉辉、王晖、何南、王晓芬、熊璐璐、付小霞、殷博、李梦茜等参与了大量的文献查阅和文字校对等工作，在此一并表示感谢。

由于笔者水平有限，书中难免有不当之处，而且碳纳米材料以及电化学分析技术发展极为迅速、日新月异，本书的部分内容很有可能与最新的研究成果存在一定的差异，敬请广大读者批评指正。

饶红红 薛中华 卢小泉

2016年1月

1.1 碳材料简介 .....	1
1.1.1 碳元素简介 .....	2
1.1.2 传统碳材料 .....	3
1.1.3 纳米碳材料 .....	6
1.2 碳纳米材料的分类 .....	14
1.2.1 碳纳米材料的定义 .....	14
1.2.2 碳纳米材料的分类 .....	14
1.2.3 碳纳米复合材料 .....	17
1.3 碳纳米材料的性能 .....	24
1.3.1 碳纳米材料纳米效应 .....	24
1.3.2 碳纳米材料物理特性 .....	25
1.3.3 碳纳米材料电学特性 .....	25
1.3.4 碳纳米材料化学特性 .....	26
1.4 碳纳米材料的电化应用 .....	27
1.4.1 碳纳米材料在电化学储氢、储锂中的应用 .....	27
1.4.2 碳纳米材料在燃料电池中的应用 .....	28
1.4.3 碳纳米材料在超级电容器中的应用 .....	29
1.4.4 碳纳米材料在电化学及生物传感中的应用 .....	29
1.5 电化学传感技术与碳纳米材料的发展 .....	31
1.5.1 电化学及生物传感技术研究现状 .....	31
1.5.2 碳纳米材料与电化学传感技术的发展方向 .....	32

参考文献 .....	34
------------	----

## 第 2 章 碳纳米材料的制备

38

2.1 活性炭制备 .....	38
2.1.1 制备原料 .....	38
2.1.2 物理活化法 .....	39
2.1.3 化学活化法 .....	39
2.1.4 化学物理活化法 .....	39
2.1.5 其它活化制备方法 .....	40
2.2 碳纳米纤维的制备 .....	40
2.2.1 化学气相沉积法 .....	40
2.2.2 固相合成法 .....	42
2.2.3 静电纺丝法 .....	42
2.2.4 生物制备法 .....	43
2.3 碳纳米管制备 .....	43
2.3.1 电弧放电法 .....	43
2.3.2 激光蒸发法 .....	44
2.3.3 化学气相沉积法 .....	45
2.3.4 聚合物热解法 .....	46
2.3.5 其它制备方法 .....	47
2.4 介孔碳制备 .....	47
2.4.1 金属催化活化法 .....	48
2.4.2 有机凝胶炭化法 .....	48
2.4.3 模板法 .....	49
2.5 石墨烯制备 .....	53
2.5.1 机械剥离法 .....	55
2.5.2 化学剥离法 .....	58

2.5.3	外延生长法 .....	59
2.5.4	氧化石墨还原法 .....	60
2.5.5	溶剂热法 .....	62
2.5.6	有机合成法 .....	63
2.5.7	碳纳米管转化法 .....	64
	参考文献 .....	65

### 第 3 章 碳纳米材料的复合及功能化

68

3.1	功能化碳纳米材料的类型 .....	68
3.1.1	功能化碳纳米材料的起源 .....	68
3.1.2	功能化碳纳米材料的分类 .....	69
3.1.3	功能化碳纳米材料的结构 .....	70
3.2	碳纳米材料的功能化方法 .....	74
3.2.1	非共价功能化 .....	74
3.2.2	共价功能化 .....	78
3.2.3	掺杂功能化 .....	81
3.2.4	其它功能化方法 .....	83
3.3	功能化碳纳米材料的性能 .....	84
3.3.1	功能化碳纳米材料的力学性能 .....	84
3.3.2	功能化碳纳米材料的电学性能 .....	84
3.3.3	功能化碳纳米材料的热学性能 .....	85
3.3.4	功能化碳纳米材料的光学性能 .....	86
3.4	碳纳米复合材料的分类 .....	87
3.4.1	碳纳米/聚合物复合材料 .....	87
3.4.2	碳纳米/其它纳米粒子复合材料 .....	88
3.4.3	碳纳米/有机小分子复合材料 .....	90
3.4.4	多维碳纳米复合材料 .....	91



3.5	碳纳米复合材料的制备 .....	92
3.5.1	溶液共混法 .....	92
3.5.2	熔融共混法 .....	92
3.5.3	原位聚合法 .....	93
3.5.4	原位生长法 .....	94
3.5.5	层层组装法 .....	96
3.6	碳纳米复合材料的应用 .....	97
3.6.1	传感分析 .....	97
3.6.2	储能材料 .....	98
3.6.3	生物医药 .....	100
3.6.4	催化领域 .....	102
3.6.5	吸附材料 .....	103
3.6.6	其它应用 .....	104
	参考文献 .....	105

## 第 4 章 碳纳米材料的表征

111

4.1	碳纳米材料表征分析的意义 .....	111
4.1.1	碳纳米材料表征的重要性 .....	111
4.1.2	碳纳米材料表征的特点 .....	114
4.1.3	碳纳米材料表征的内容 .....	116
4.2	碳纳米材料表征分析方法分类 .....	118
4.2.1	碳纳米材料形貌分析 .....	118
4.2.2	碳纳米材料成分分析 .....	119
4.2.3	碳纳米材料结构分析 .....	120
4.2.4	碳纳米材料价键分析 .....	121
4.2.5	碳纳米材料表面分析 .....	121
4.3	碳纳米材料形貌分析技术 .....	121

4.3.1	扫描电子显微镜 (SEM) .....	121
4.3.2	透射电子显微镜 (TEM) .....	123
4.3.3	扫描隧道显微镜 (STM) .....	124
4.3.4	原子力显微镜 (AFM) .....	126
4.4	碳纳米材料成分分析技术 .....	127
4.4.1	X 射线能谱基本原理 .....	127
4.4.2	X 射线能谱测试过程 .....	128
4.4.3	X 射线能谱表征应用 .....	128
4.5	碳纳米材料结构分析技术 .....	129
4.5.1	X 射线衍射法基本原理 .....	129
4.5.2	X 射线衍射法测试过程 .....	130
4.5.3	X 射线衍射法表征应用 .....	131
4.6	碳纳米材料价键分析技术 .....	134
4.6.1	红外光谱表征技术 .....	134
4.6.2	拉曼光谱表征技术 .....	137
4.7	碳纳米材料表面分析技术 .....	140
4.7.1	X 射线光电子能谱基本原理 .....	140
4.7.2	电子能谱测试过程 .....	140
4.7.3	电子能谱表征应用 .....	141
4.8	碳纳米材料物理性能分析技术 .....	143
4.8.1	紫外-可见光谱分析 .....	143
4.8.2	比表面积及孔隙结构分析 .....	145
4.8.3	磁学性质分析 .....	147
4.8.4	光学性质分析 .....	148
4.8.5	电容性能分析 .....	148
	参考文献 .....	150

## 第 5 章 碳纳米材料修饰电极

153

5.1	碳纳米材料修饰电极的特点 .....	153
5.1.1	碳纳米材料修饰电极的电催化特点 .....	154

5.1.2	碳纳米材料修饰电极的电催化类型 .....	155
5.2	碳纳米材料修饰电极分类 .....	156
5.2.1	碳纳米管修饰电极 .....	156
5.2.2	介孔碳修饰电极 .....	157
5.2.3	石墨烯修饰电极 .....	158
5.2.4	碳纳米复合材料修饰电极 .....	158
5.3	碳纳米材料修饰电极制备 .....	159
5.3.1	涂布法 .....	160
5.3.2	组合法 .....	160
5.3.3	共价键合法 .....	161
5.3.4	聚合物薄膜法 .....	161
5.3.5	吸附法 .....	161
5.4	碳纳米材料修饰电极表征 .....	162
5.4.1	电子显微表征技术 .....	162
5.4.2	光谱表征技术 .....	163
5.4.3	电化学表征技术 .....	166
5.4.4	其它表征技术 .....	167
5.5	碳纳米材料修饰电极研究现状 .....	168
5.5.1	本征碳纳米材料修饰电极 .....	169
5.5.2	碳纳米/无机复合材料修饰电极 .....	170
5.5.3	碳纳米/有机复合材料修饰电极 .....	172
5.5.4	碳纳米/无机-有机复合材料修饰电极 .....	175
5.6	碳纳米材料修饰电极发展方向 .....	177
5.6.1	碳纳米材料的化学修饰 .....	178
5.6.2	碳纳米材料的化学掺杂 .....	178
5.6.3	碳纳米材料的表面功能化 .....	179
5.6.4	碳纳米材料的潜在应用 .....	180
	参考文献 .....	181

## 第 6 章 碳纳米材料在生命电分析化学中的应用

186

6.1	电化学生物传感器简介 .....	186
-----	------------------	-----

6.1.1	电化学生物传感的基本原理	186
6.1.2	电化学生物传感的主要方法	187
6.1.3	电化学生物传感的研究任务	188
6.1.4	电化学生物传感的发展趋势	188
6.2	碳纳米材料的生物传感功能	189
6.2.1	电子传输作用	189
6.2.2	界面电催化作用	189
6.2.3	修饰物的固定作用	190
6.2.4	选择性作用	190
6.3	电化学生物传感的研究对象	191
6.3.1	生物小分子	191
6.3.2	神经递质	192
6.3.3	蛋白质	192
6.3.4	核酸	194
6.3.5	细胞	195
6.4	基于碳纳米纤维的生命电分析化学	196
6.4.1	生物小分子	196
6.4.2	神经递质	197
6.4.3	蛋白质	197
6.4.4	核酸	198
6.4.5	细胞	199
6.5	基于碳纳米管的生命电分析化学	199
6.5.1	生物小分子	199
6.5.2	神经递质	200
6.5.3	蛋白质	200
6.5.4	核酸	203
6.5.5	细胞	204
6.6	基于介孔碳的生命电分析化学	205

6.6.1	生物小分子	205
6.6.2	神经递质	206
6.6.3	蛋白质	206
6.6.4	核酸	207
6.6.5	细胞	208
6.7	基于石墨烯的生命电分析化学	208
6.7.1	生物小分子	208
6.7.2	神经递质	209
6.7.3	蛋白质	210
6.7.4	核酸	211
6.7.5	细胞	212
	参考文献	213

## 第 7 章 碳纳米材料在环境电分析化学中的应用

218

7.1	环境电分析化学简介	218
7.1.1	环境电分析化学基本原理	219
7.1.2	环境电分析化学研究方法	220
7.1.3	环境电分析化学研究任务	221
7.1.4	环境电分析化学发展趋势	222
7.2	碳纳米材料的环境分析功能	223
7.2.1	电子传输作用	223
7.2.2	电催化作用	224
7.2.3	稳定性作用	225
7.2.4	选择性作用	226
7.3	环境电分析化学研究对象	226
7.3.1	重金属离子	227
7.3.2	无机阴离子	228

7.3.3	有机污染物	229
7.3.4	其它典型污染物	231
7.4	基于碳纳米管的环境电分析化学	232
7.4.1	重金属离子	232
7.4.2	无机阴离子	233
7.4.3	有机污染物	234
7.4.4	其它典型污染物	235
7.5	基于介孔碳的环境电分析化学	237
7.5.1	重金属离子	237
7.5.2	无机阴离子	237
7.5.3	有机污染物	238
7.5.4	其它典型污染物	239
7.6	基于石墨烯的环境电分析化学	240
7.6.1	重金属离子	240
7.6.2	无机阴离子	241
7.6.3	有机污染物	242
7.6.4	其它典型污染物	244
	参考文献	245

## 第 8 章 碳纳米材料在药物电分析化学中的应用

248

8.1	药物电分析化学简介	248
8.1.1	药物电分析化学基本原理	249
8.1.2	药物电分析化学研究方法	250
8.1.3	药物电分析化学研究任务	251
8.1.4	药物电分析化学发展趋势	252
8.2	碳纳米材料的药物分析功能	253
8.2.1	电子传输作用	253

8.2.2	电催化作用	254
8.2.3	稳定性作用	255
8.2.4	选择性作用	255
8.3	药物电分析化学研究对象	256
8.3.1	抗生素类药物	257
8.3.2	抗病毒类药物	258
8.3.3	镇痛类药物	258
8.3.4	激素类药物	259
8.4	基于碳纳米管的药物电分析化学	260
8.4.1	抗生素类药物	260
8.4.2	抗病毒类药物	261
8.4.3	镇痛类药物	262
8.4.4	激素类药物	263
8.5	基于介孔碳的药物电分析化学	264
8.5.1	抗生素类药物	264
8.5.2	抗病毒类药物	265
8.5.3	镇痛类药物	266
8.5.4	激素类药物	266
8.6	基于石墨烯的药物电分析化学	267
8.6.1	抗生素类药物	267
8.6.2	抗病毒类药物	268
8.6.3	镇痛类药物	269
8.6.4	激素类药物	270
	参考文献	272

当前，材料、能源、信息是科技与社会发展的三大支柱，能将人类的物质与社会文明直接或者间接地不断推向新的阶段。科学技术都是以物质材料作为基础而发展的，从社会的进步来看，材料与社会是一个发展的共同体，材料的发展阶段和社会的发展阶段必存在着非常重要的对应关系。纳米材料的问世和飞速发展就是材料与社会共同发展最好的见证。纳米材料是一种由基本颗粒组成粉状或团块状的天然或人工材料，这一基本颗粒的一个或多个三维尺寸在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间，并且这一基本颗粒的总数量在整个材料的所有颗粒总数中占50%以上<sup>[1]</sup>。当物质或材料的尺寸进入到纳米尺度后，将会产生传统材料所不具备的物理、化学特性，尤为重要是当对同一物质的结构进行人为调控和设计后，材料的性能又会由此产生巨大的改变，为材料的进一步应用带来了无限的生机，种类繁多的纳米材料被相继开发和应用到各种研究领域。在后期纳米材料的定义中，研究者强调纳米材料应该满足两个基本条件<sup>[2]</sup>：一是材料的特征尺寸在上述范围内（ $1\sim 100\text{nm}$ ）；二是材料具有区别常规材料的一些特殊物理化学性质。根据不同的角度，可以对纳米材料进行系统分类。其中，按照纳米材料的形状特征可将纳米材料分为纳米粉末、纳米纤维、纳米膜和纳米块体四大类。而按照纳米材料的化学组成和结构来看，纳米材料又可分为纳米金属材料、纳米碳材料、纳米陶瓷材料、纳米高分子材料和纳米复合材料（一种广义角度的分类，复合材料的组合可以是任一化学物质组分）。由于研究兴趣和方向的差别，本书主要介绍纳米碳材料的分类、制备、表征及其在电分析化学中的应用。

### 1.1 碳材料简介

碳材料种类繁多，诸如天然石墨、玻璃碳、硬碳、多孔活性炭、高取向石墨、炭黑、金刚石、碳纤维、碳纳米管、富勒烯、纳米碳晶体、碳纳米锥以及现在研究很热的石墨烯等材料。由于上述材料可以和不同的无机物和有机物进行复合，得到更多的新型功能化复合碳材料；也可通过元素的掺杂，得到丰富的掺杂复合材料。因此，碳材料在机械工业（轴承、密封及制动元件等）、电子工业



(各种电极及电子元件等)、电气工业(电刷、集电体和触点等)、航空航天(结构材料、绝热和耐烧蚀材料等)、核能工业(反射材料和屏蔽材料等)、冶金工业(电极、发热元件、坩埚和模具等)、化学工业(化工设备和过滤器等)、能源催化(能量储存和电荷转移)、环境分析(传感检测平台和污染物吸附剂等)以及生命医学(疾病检测平台和药物传输)等领域都得到了广泛的应用。

### 1.1.1 碳元素简介

碳(carbon, 源自carbo, 即木炭), 作为人类最早接触到的元素之一, 也是人类最早发现并利用的元素之一。自从人类出现以后, 就和碳有了接触。闪电使木材燃烧后残留下木炭, 动物被烧死以后, 便会剩下骨炭, 人类在学会了利用火之后, 碳就成为人类最永久的“伙伴”了, 所以人类对碳的认识可以追溯到远古时代。这一点, 可以从拉瓦锡(Lavoisier) 1787年编著的《化学命名法》和1789年编制的《元素表》中得到验证。此后, 碳元素逐渐被人们所熟悉。

碳族元素位于周期表的IV A族, 原子的最外层都有4个电子, 其特征电子构型为 $ns^2np^2$  ( $n=2\sim6$ )。在元素周期表中, 碳元素(元素符号C)的原子序数是6, 相对原子质量为12.0107, 位于非金属性最强的卤素元素和金属性最强的碱金属之间。在化学反应中它既不容易失去电子, 也不容易得到电子, 难以形成离子键, 而易形成其特有的共价键, 其最高共价数为4。

在宇宙中, 碳的储量排名第六。碳在地壳中的质量分数约为0.027%, 在自然界中分布很广。碳在自然界中存在有三种同素异形体——金刚石、石墨和 $C_{60}$ 。作为世界上最硬和最软的矿石, 金刚石和石墨早已被人们所知。 $C_{60}$ 是由60个碳原子组成的一种球状且稳定的碳分子, 是金刚石和石墨之后碳的第三种同素异形体。除上述单质同素异形体外, 在自然界中, 碳常见的化合物主要有煤、石油、天然气、动植物体、石灰石、白云石、二氧化碳等。从以上碳的存在形式可以看出, 碳化合物主要涉及一些无机化合物, 因此, 可将研究碳的科学归属于无机化学研究的范畴。但是, 由于碳元素还存在于形形色色的生命体基础物质中, 这些又可以归属到有机化学的范畴。从广义上讲, 碳化学或者碳材料物质不但包含了无机化学, 又涉及有机化学。这主要是由碳的化学性质所决定的, 因为它有非常多形成化学键的模式。碳原子有一个半满的最外层电子, 且原子体积相对较小。这些特殊的结构特点使得碳原子具有许多特异的性能, 如碳形成的共价键可以是单键、双键、三键, 且一个碳原子可以和另一个碳原子形成化学键, 使得碳原子能够形成长链, 这正是有机物质的基础。碳的有机化合物有烃、醇、醛、酮、酸、酯、醚、糖、胺、酰胺、苯等十几类, 生物体的主要成分如蛋白质、脂肪、糖类、淀粉、纤维素、维生素、色素、激素和核酸等。可见, 由于其特殊的物理化学性质, 造就了碳元素作为生命物质的基础元素被人们所关注。

碳元素虽然在自然界中的丰度不高(0.027%), 但由于元素物理化学性质的