

Mariusz WALCZYKUniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii
ul. J. Gagarina 7, 87-100 Toruń
e-mail: mwalczyk@umk.pl

Elektrochemiczna modyfikacja wielościennych nanorurek węglowych

Electrochemical Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes

Functionalization of carbon nanotubes is a very important step in their practical use in many fields. Modifications of the chemistry of carbon nanotubes lead to significant changes in the physicochemical (e.g. hydrophilic-hydrophobic properties, acid-base properties), electrochemical and catalytic behavior. Surface oxygen functional groups change the electronic structure of the carbon nanotubes, resulting in the localization of the charge density, which is important in the charge-transfer reactions. In addition, oxygen-functionalized carbon nanotubes can be used as an intermediate to create different connections with metals or their complexes and grafting functionalization by biomolecules or polymers. The unmodified carbon nanotubes (MWCNTs) were subjected to electrochemical processes (oxidation and reduction). After the introduction of oxygen to the cell atmosphere, anodization was carried out by applying a potential of +2.0 V vs. Ag/AgCl (3 M KCl) for 1000 s in 1 M electrolyte solutions of potassium chloride. After electrochemical measurements, the electrodes were reduced in the same electrolyte solution at potential of -2.0 V vs. Ag/AgCl (3 M KCl) for 1000 s. Furthermore, electrochemical behavior of the obtained carbon materials was investigated by cyclic voltammetry using a three-electrode electrochemical cell in an aqueous electrolyte, where the working electrode was a carbon nanotubes sedimentation layer. The shape of the cyclic voltammograms (CVs) of unmodified carbon nanotubes are indicative of capacitive effects, no faradic currents were recorded for the systems tested. The absence of distinctly formed peaks or waves suggests the absence of the functional groups on the surface of the unmodified carbon nanotubes. Oxidative modification of carbon nanotubes causes an increase in the surface concentration of electrochemically inactive functional groups, probably carboxyl moieties (only capacitive and pseudo-capacitive effect). Reductive modification of MWCNTs does not remove the surface oxygen functional groups, however, changes their form, which can be seen on the registered CVs. Oxidation/reduction of hydroxide/ketone species present on the surface of the reduced MWCNT surface explain the observed, more or less completely formed, overlapping anodic/cathodic peaks. After these modifications, significant changes in the electrochemical behavior was observed. The shape of the current hysteresis recorded (magnitude, peaks or waves) strongly depends on the kind of the degree of surface oxidation/reduction. Modification increases the surface concentration of oxygen-containing groups, some of which are electrochemically active in both the capacitive and faradic sense.

Keywords: carbon nanotubes, electrochemical oxidation, electrochemical reduction, cyclic voltammetry

Wstęp

Unikalne, a jednocześnie stosunkowo łatwo modyfikowalne właściwości nanorurek węglowych umożliwiają zastosowanie ich w nowatorskich systemach

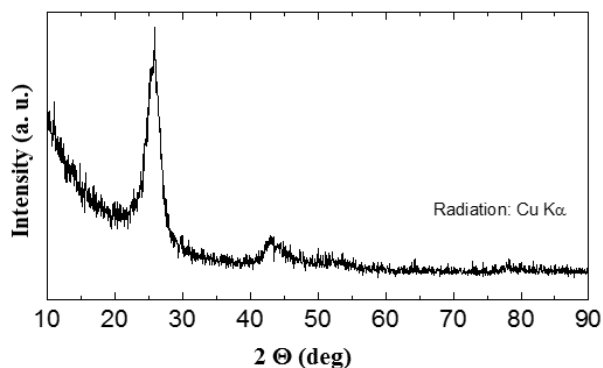
oczyszczania wody, układach sensorowych, a przede wszystkim w zwiększaniu efektywności energetycznej odnawialnych źródeł energii i superkondensatorów. Ponadto podejmuje się wiele obiecujących prób zastosowania modyfikowanych nanorurek węglowych w medycynie, zwłaszcza jako nośników leków. Funkcjonalizacja nanorurek węglowych jest bardzo ważnym krokiem do ich dalszego praktycznego zastosowania. Modyfikacja chemii powierzchni nanorurek węglowych prowadzi do istotnych zmian w ich właściwościach fizykochemicznych (np. hydrofilowo-hydrofobowych, kwasowo-zasadowych) oraz właściwościach elektrochemicznych i katalitycznych. Powierzchniowe tlenowe grupy funkcyjne zmieniają strukturę elektronową nanorurki węglowej, czego rezultatem jest lokalizacja rozkładu gęstości ładunku, istotna w procesach przeniesienia ładunku. Ponadto tlenowe grupy funkcyjne znajdują zastosowanie jako produkty pośrednie w dalszej modyfikacji, której celem jest przyłączenie metali bądź ich związków koordynacyjnych lub też funkcjonalizacja metodą graftingu biocząsteczkami lub polimerami.

Celem pracy badawczej było opracowanie prostej metody elektrochemicznej funkcjonalizacji powierzchni wielościennych nanorurek węglowych oraz wykazanie zmian w elektrochemicznym zachowaniu.

1. Część doświadczalna

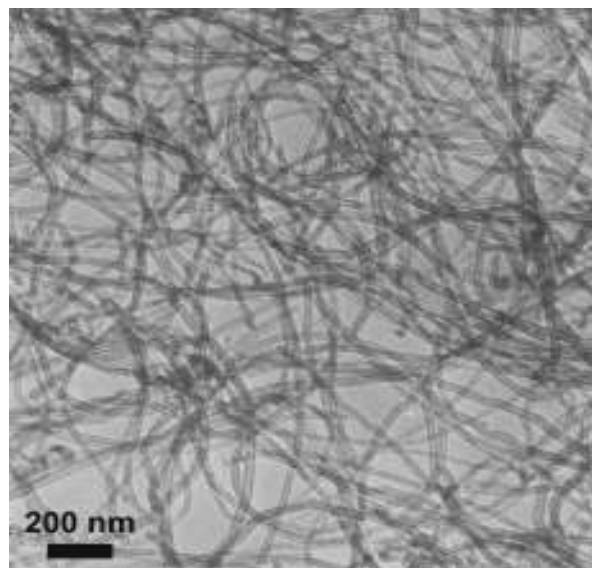
1.1. Materiały

Materiałem wyjściowym były wielościenne nanorurki węglowe komercyjnie dostępne w Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. (NanoAmor), Los Alamos, New Mexico, USA. Materiał ten został zweryfikowany pod względem czystości (C - 99,8%, Cl - 0,2%, brak katalizatora) (rys. 1 i 2). Ponad 95% nanorurek wykazywało nominalne wymiary, zgodne ze specyfikacją producenta (średnica zewnętrzna 10 ± 20 nm, średnica wewnętrzna 5 ± 10 nm, długość 10 ± 30 μm , powierzchnia ~ 200 m g^{-1}).



Rys. 1. Rentgenowski dyfraktogram niemodyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych

Fig. 1. XRD pattern of MWCNT-as receive



Rys. 2. Obraz z mikroskopu transmisyjnego niemodyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych

Fig. 2. TEM images of MWCNT-as receive

1.2. Modyfikacja elektrochemiczna

Wielościenne nanorurki węglowe (MWCNT-as receive) były poddane elektrochemicznemu procesowi utleniania i redukcji [1]. Po wprowadzeniu tlenu do atmosfery wewnątrz naczynka elektrochemicznego przeprowadzono proces utleniania (anodyzacji), zadając potencjał $+2,0$ V względem elektrody chlorosrebrowej (Ag/AgCl (3 M KCl)) w czasie 1000 s w roztworze elektrolitu (1 M KCl). Uzyskano próbkę MWCNT-Ox. Z układu usunięto tlen i wykonano kontrolny pomiar cyklowoltamperometryczny. Następnie w tym samym układzie materiał poddano procesowi redukcji, przykładając potencjał $-2,0$ V względem Ag/AgCl (3 M KCl) przez 1000 s. Uzyskano próbkę MWCNT-Red. Po czym zarejestrowano cyklowoltamperogramy uzyskanych materiałów węglowych.

1.3. Metoda badawcza

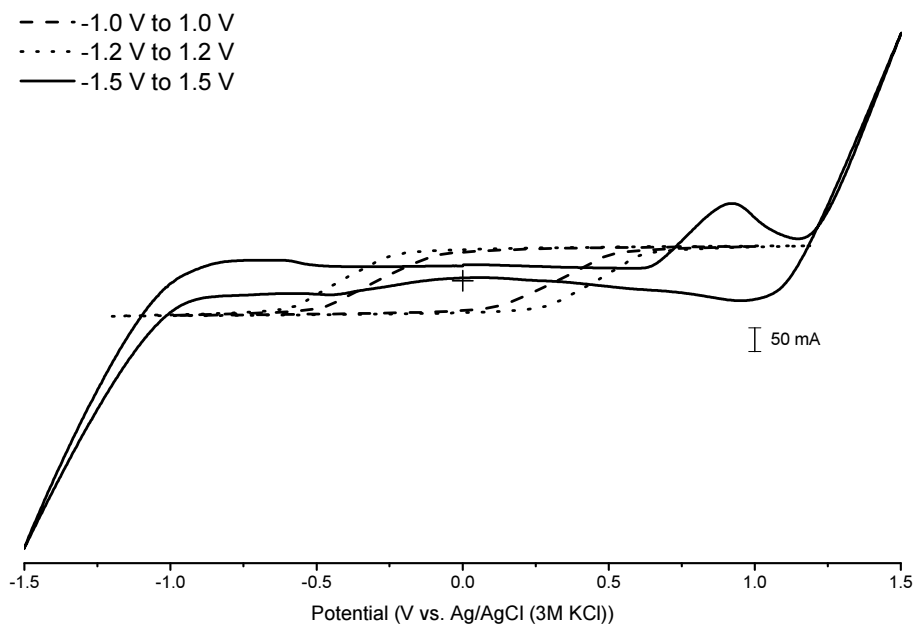
Badanie procesów elektrochemicznych zachodzących na powierzchni materiałów węglowych w wodnym 1 M roztworze KCl (wolnym od O_2) wykonano metodą woltamperometrii cyklicznej (CV) przy użyciu standardowego systemu trójelektrodowego i przyrządu AUTOLAB (Eko Chemie, Holandia) wyposażonego w potencjostat PGSTAT 128N (oprogramowanie NOVA). W metodzie tej elektrodę polaryzowano liniowo zmieniając się w czasie potencjałem z szybkością 100 mV s⁻¹. Elektroda pracującą w układzie badawczym była 2÷3 mm warstwa sedymentacyjna nanorurek węglowych (~50 mg), naniesiona na platynowe podłoże

zapewniające kontakt elektryczny (metoda proszkowej elektrody węglowej - PCE). Elektroda odniesienia i przeciwelektrodą były odpowiednio Ag/AgCl (3 mol dm⁻³ KCl) oraz drut Pt. Wszystkie pomiary przeprowadzono w układzie termostatowanym (293 K) [2-6]. Wszystkie wartości potencjałów przedstawiono względem elektrody chlorosrebrowej (Ag/AgCl (3 M KCl)).

2. Wyniki i dyskusja

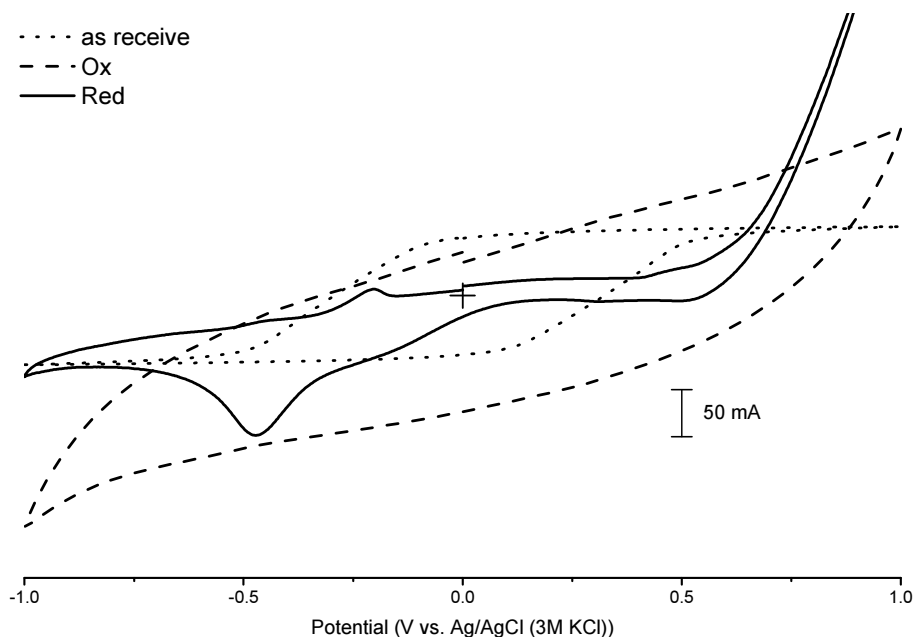
Niemodyfikowane wielościennie nanorurki węglowe poddano badaniu cyklowoltamperometrycznemu w 1 M wodnym roztworze chlorku potasu przy szybkości przemiatania potencjałowego 100 mV s⁻¹ (rys. 3 - linie przerywane, rys. 4 - krzywa „as receive”). Kształt uzyskanych cyklowoltamperogramów wskazuje na zachodzące procesy pojemnościowe. Nie zaobserwowano jakichkolwiek prądów mogących pochodzić od procesów związanych z przeniesieniem elektronu, co jednoznacznie wskazuje na brak elektrochemicznie aktywnych grup funkcyjnych lub/i brak aktywności elektrochemicznej powierzchni niemodyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych.

W celu wyznaczenia odporności elektrochemicznej badanych nanorurek węglowych na jednej z próbek zwiększano stopniowo zakres okna potencjałowego (w warunkach beztlenowych).



Rys. 3. Cyklowoltamperogramy sedimentacyjnej warstwy niemodyfikowanych nanorurek węglowych w 0,1 M KCl w różnych zakresach okna potencjału

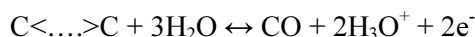
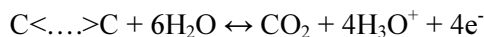
Fig. 3. Cyclic voltammograms of sediment MWCNT-as receive electrode material recorded in 0.1 M KCl in different ranges of the potential window



Rys. 4. Cyklowoltamperogramy sedimentacyjnej warstwy wielościennych nanorurek węglowych: niemodyfikowanych - „as receive”; utlenionych - „Ox”; zredukowanych - „Red”

Fig. 4. Cyclic voltammograms of sediment MWCNT: unmodified - „as receive”; oxidized - „Ox”; reduced - „Red”

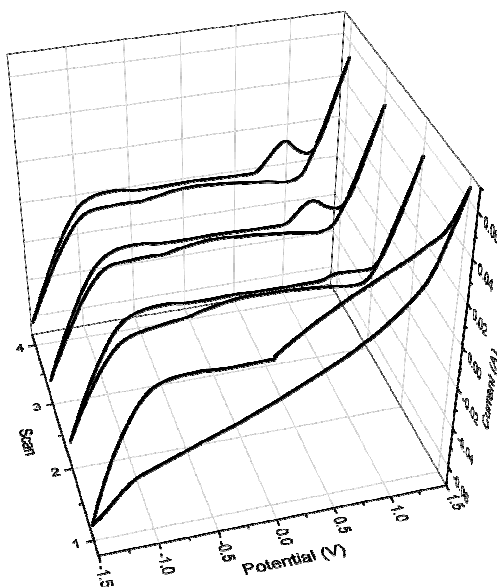
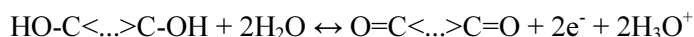
Elektrochemiczna degradacja i utlenianie materiałów węglowych dotąd nie zostały w pełni wyjaśnione. Przyjmuje się, że zachodzi zgodnie z następującymi równaniami reakcji:



gdzie $\text{C} < \dots > \text{C}$ - matryca węglowa.

Jednocześnie wskazuje się na wolną kinetykę tych procesów [7]. Dlatego też obserwuje się stabilność elektrochemiczną nanorurek węglowych w stosunkowo szerokim zakresie ($\pm 1,2$ V). Istotne zmiany w elektrochemicznym zachowaniu badanej próbki (rys. 3 - linia ciągła) obserwuje się, gdy zwiększy się zakres przemiatań potencjałem do $\pm 1,5$ V. Jednakże, jak wskazują badania, zbyt wysokie potencjały utleniające mogą doprowadzić do degradacji struktur nanorurek [8, 9]. Zmiany w kolejnych cyklach woltamperometrycznych przedstawia rysunek 5.

W kolejnych cyklach CV obserwuje się zwiększenie fali katodowej o potencjale ok. 0,9 V, którą można interpretować utlenianiem grup wodorotlenowych (typu fenolowego lub hydrochinonowego), powstających w coraz większej ilości w kolejnych cyklach zmian potencjału:



Rys. 5. Kolejne cykle pomiaru woltamperometrycznego sedimentacyjnej warstwy niemodyfikowanych nanorurek węglowych

Fig. 5. The next cycles of the voltamperometric measure of sedimentation layers of unmodified carbon nanotubes

Następnym etapem badań było elektrochemiczne utlenianie (w obecności tlenu) niemodyfikowanych nanorurek węglowych poprzez przyłożenie napięcia $+2,0$ V w czasie 1000 s w roztworze elektrolitu (1 M KCl). Po procesie utleniania i usunięciu niezwiązanego tlenu cząsteczkowego wykonano pomiar cyklowoltamperometryczny (rys. 4 - krzywa „Ox”). Kształt krzywych CV wskazuje na efekty pojemnościowe i pseudopojemnościowe faradajowskie. Nieobecność wyraźnych pików wskazuje na brak elektrochemicznej aktywności (w badanych warunkach) grup funkcyjnych obecnych na powierzchni modyfikowanych nanorurek węglowych. Można wnioskować, że na powierzchni/obrzeżach wielościennych nanorurek węglowych powstają głównie grupy karboksylowe, które ze względu na wysoką energię reakcji przeniesienia elektronu zazwyczaj są nieaktywne elektrochemicznie.

Kolejnym etapem była elektrochemiczna redukcja, uprzednio utlenionych, MWCNT-Ox ($-2,0$ V, 1000 s). Po procesie redukcji wykonano pomiar cyklowoltamperometryczny (rys. 4 - krzywa „Red”). Kształt krzywych CV jednoznacznie wskazuje, że na powierzchni MWCNT-Red obecne są grupy funkcyjne, które w warunkach zmiennego potencjału mogą ulegać reakcjom redukcji-utleniania. Elektrochemiczna redukcja wcześniej wytworzonych grup karboksylowych prowadzi więc do powstania grup aktywnych w procesach elektrochemicznych. Jako

struktury aktywne elektrochemicznie autorzy badań sugerują grupy typu chinonowego (karbonyle), pironowego, laktonowego i fenolowego (hydroksyle), łatwo ulegające procesowi przeniesienia elektronu. Większość zachodzących reakcji redoks powierzchniowych grup funkcyjnych generuje powstawanie nadmiarowego ładunku powierzchniowego lub/i powstawanie rodników. W wyniku efektów rezonansowych oraz delokalizacji na grupach funkcyjnych (np. grupy karboksylowe) lub płaszczyznach grafenowych generowane ładunki i rodniki ulegają stabilizacji. Niesparowane elektrony są stabilizowane przez zajmowanie orbitali molekularnych w systemie sprzężonych elektronów π pierścieni aromatycznych. Ściany nanorurek węglowych są również zdolne do przekazywania (przyjmowania lub oddawania) elektronów pomiędzy rodnikami lub jonorodnikami [6, 10-15]. Wolne rodniki odgrywają istotną rolę w chemizmie powierzchni węgla. System sprzężonych elektronów π pierścieni aromatycznych zwykle zawiera trzy rodzaje rodników: pojedyncze, brzegowe oraz nieuczestniczące w systemie sprzężonym. Struktury nadtlenkowe i aniony zdysocjowanego tlenu, utworzone w wyniku chemisorpcji tlenu, mogą ulegać reakcjom, tworząc grupy typu karbonylowego i hydroksylowego [16, 17].

Podsumowanie

Przed procesami elektrochemicznego utleniania/redukcji wielościennych nanorurek węglowych, obserwuje się wyłącznie procesy ładowania i rozładowywania powierzchni (procesy pojemnościowe w zakresie do $\pm 1,2$ V). W wyniku utleniania na powierzchni MWCNT generowane są grupy karboksylowe, nieaktywne elektrochemicznie, zwiększające jedynie efekty pojemnościowe i pseudopojemnościowe. Natomiast redukcja wcześniej utlenionych MWCNT nie usuwa grup funkcyjnych, jednakże zmienia się ich forma, gdyż powstają grupy funkcyjne aktywne elektrochemicznie, uczestniczące w procesach przeniesienia elektronu (np. karbonyle, hydroksyle).

Podziękowania

Autor pragnie podziękować Narodowemu Centrum Nauki za wsparcie finansowe (Grant NCN nr 2011/03/D/NZ7/02283).

Literatura

- [1] Szroeder P., Tsierekos N.G., Walczyk M., Strupiński W., Górską-Pukownik A., Strzelecki J., Wiwatowski K., Scharff P., Ritter U., Insights into electrocatalytic activity of epitaxial graphene on SiC from cyclic voltammetry and AC impedance spectroscopy, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2014, 1-8.
- [2] Biniak S., Pakuła M., Świątkowski A., Walczyk M., Studies on chemical properties of activated carbon surface, [in:] *Carbon Materials - Theory and Practice*, eds. A.P. Terzyk, P.A. Gauden, P. Kowalczyk, Research Signpost, Kerala, India 2008.

- [3] Pakuła M., Świątkowski A., Walczyk M., Biniak S., Voltammetric and FTIR studies of modified activated carbon systems with phenol, 4-chlorophenol or 1,4-benzoquinone adsorbed from aqueous electrolyte solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2005, 260, 145-155.
- [4] Pakuła M., Walczyk M., Biniak S., Świątkowski A., Electrochemical and FTIR studies of the mutual influence of lead(II) or iron(III) and phenol on their adsorption from aqueous acid solution by modified activated carbons, *Chemosphere* 2007, 69, 209-219.
- [5] Świątkowski A., Pakuła M., Biniak S., Walczyk M., Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead(II) ions, *Carbon* 2004, 42, 3057-3069.
- [6] Walczyk M., Świątkowski A., Pakuła M., Biniak S., Electrochemical studies of the interaction between a modified activated carbon surface and heavy metal ions, *Journal of Applied Electrochemistry* 2005, 35, 123-130.
- [7] Choo H.-S., Kinumoto T., Nose M., Miyazaki K., Abe T., Ogumi Z., Electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite during potential cycling in sulfuric acid solution, *Journal of Power Sources* 2008, 185, 740-746.
- [8] Ohmori S., Saito T., Electrochemical durability of single-wall carbon nanotube electrode against anodic oxidation in water, *Carbon* 2012, 50, 4932-4938.
- [9] Wang H.J., Yin G.P., Shao Y.Y., Wang Z.B., Gao Y.Z., Electrochemical durability investigation of single-walled and multi-walled carbon nanotubes under potentiostatic conditions, *Journal of Power Sources* 2008, 176, 128-131.
- [10] Pakuła M., Świątkowski A., Biniak S., Electrochemical behaviour of modified activated carbons in aqueous and nonaqueous solutions, *Journal of Applied Electrochemistry* 1995, 25, 1038-1044.
- [11] Bandosz T.J., Ania C.O., Surface chemistry of activated carbons and its characterization, [in:] *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, ed. T.J. Bandosz, Elsevier, New York, USA 2006.
- [12] Basova Y.V., Hatori H., Yamada Y., Miyashita K., Effect of oxidation-reduction surface treatment on the electrochemical behavior of PAN-based carbon fibers, *Electrochemistry Communications* 1999, 1, 540-544.
- [13] Frysz C.A., Chung D.D.L., Improving the electrochemical behavior of carbon black and carbon filaments by oxidation, *Carbon* 1997, 35, 1111-1127.
- [14] Chu X., Kinoshita K., Surface modification of carbons for enhanced electrochemical activity, *Materials Science and Engineering: B* 1997, 49, 53-60.
- [15] Bolzán A.E., Arvia A.J., Electrochemical behavior of carbon materials, [in:] *Adsorption by Carbons*, eds. E.J. Bottani, J.M.D. Tascón, Elsevier, Amsterdam 2008.
- [16] Świątkowski A., Pakuła M., Biniak S., Cyclic voltammetric studies of chemically and electrochemically generated oxygen species on activated carbons, *Electrochimica Acta* 1997, 42, 1441-1447.
- [17] Kinoshita K., *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley and Sons, New York 1988.

Streszczenie

Poddano modyfikacji elektrochemicznej (utlenianiu/redukcji) wielościennie nanorurki węglowe. Brak elektrochemicznie aktywnych grup funkcyjnych lub/i aktywności elektrochemicznej powierzchni niemodyfikowanych wielościennych nanorurek węglowych potwierdza kształt zarejestrowanych cyklowoltamperogramów, na których nie zaobserwowano jakichkolwiek prądów faradajowskich, mogących pochodzić od procesów związanych z przeniesieniem elektronu, obserwuje się jedynie procesy pojemnościowe ładowania/rozładowania powierzchni. Elektrochemiczne utlenianie MWCNT generuje karboksylowe grupy funkcyjne nieaktywne w procesach przeniesienia elektronu, a te z kolei generują efekty pojemnościowe i pseudopojemnościowe faradajowskie. Natomiast redukcja wcześniej

utlenionych MWCNT nie usuwa grup funkcyjnych, jednakże zmienia się ich forma, gdyż powstają grupy funkcyjne aktywne elektrochemicznie, uczestniczące w procesach przeniesienia elektronu (np. karbonyle, hydroksyle).

Słowa kluczowe: nanorurki węglowe, elektrochemiczne utlenianie, elektrochemiczna redukcja, woltamperometria cykliczna