

# Fabrication of Highly Graphitic Mesoporous Carbon and the Study on Its Electrochemical Detection

Xiaoli Yuan<sup>1,2</sup>, Dingsheng Yuan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Environmental Monitoring Station of Chang Yi, Weifang Shandong

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou Guangdong

Email: lyyuanxiaoli@126.com

Received: Feb. 24<sup>th</sup>, 2017; accepted: Mar. 12<sup>th</sup>, 2017; published: Mar. 15<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

Highly graphitic mesoporous carbon was synthesized using sucrose as carbon precursor and Ni-Fe layered hydroxide as template and catalyst. High-resolution transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Raman spectroscopy were used to characterize the morphology and structure of the material. The results indicated that the graphitic mesoporous carbon has high degree of graphitization. Moreover, the electrochemical properties of the modified electrode were investigated using cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) techniques. The graphitic mesoporous carbon modified electrode has excellent electrocatalytic activity for the oxidation of hydroquinone (HQ) and catechol (CC), as the result has proved.

## Keywords

High Graphitization, Mesoporous Carbon, Electrochemical Detection

---

# 高度石墨化介孔炭的制备及其电化学检测研究

袁晓利<sup>1,2</sup>, 袁定胜<sup>2</sup>

<sup>1</sup>昌邑市环境监测站, 山东 潍坊

<sup>2</sup>暨南大学化学系, 广东 广州

Email: lyyuanxiaoli@126.com

收稿日期: 2017年2月24日; 录用日期: 2017年3月12日; 发布日期: 2017年3月15日

---

## 摘要

以蔗糖为碳源, Ni-Fe层状双金属氢氧化物为模板和催化剂制备了高度石墨化的介孔炭材料。采用透射电

子显微镜(HRTEM)、X射线衍射仪(XRD)和拉曼光谱法(Raman)对产物的形貌和结构进行表征。结果显示该材料具有较高的石墨化程度。采用循环伏安法和脉冲伏安法研究了对苯二酚和邻苯二酚在修饰电极上的电化学行为。结果表明该修饰电极对对苯二酚和邻苯二酚的电化学反应具有显著的催化效果。

## 关键词

高度石墨化, 介孔炭, 电化学检测

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

近年来, 纳米结构的炭材料由于在超级电容器、燃料电池、锂离子电池等领域广泛的广泛应用而备受关注[1] [2] [3]。石墨化炭传统的合成方法主要有激光热灼蚀、电弧放电法和化学气相沉积法等[4] [5] [6]。然而, 这些方法共同的特点就是过程复杂、反应温度高, 从而限制了其在研发中的广泛应用。

石墨化介孔炭由于具有良好的电子传导能力、较大的比表面积、高度发达的孔隙结构及强的抗腐蚀性能, 使其在电催化和电化学检测领域表现出很好的优势。例如, 在电化学检测过程中, 具有大比表面积的石墨化介孔炭有利于吸附被检测分子, 从而显著提高分子的传输速率和局部浓度。同时, 石墨化结构能够提高电化学反应的灵敏度和响应速度[7]。因此, 在对环境污染物对苯二酚和邻苯二酚的检测中, 介孔结构的石墨化炭应该是一种非常理想的催化材料。然而, 利用石墨化介孔炭修饰电极同时检测对苯二酚和邻苯二酚的研究尚未见报道。

本文采用 Ni-Fe 层状水滑石为模板和催化剂, 通过固相热解法在相对低的裂解温度下成功合成具有大比表面积的介孔石墨化炭材料(GMC)。GMC 材料在对苯二酚和邻苯二酚的同时检测中表现出优异的电催化性能和选择性能。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器与试剂

电化学测定采用上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 电化学工作站和三电极体系相连接。三电极体系: 以石墨化介孔炭修饰电极为工作电极, 以 Ag/AgCl 电极为参比电极, Pt 丝电极为对电极; 管式炉 (OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司); 超声波清洗机(PS-40A, 常州锐品精密仪器有限公司); 真空干燥箱(DZF-6020, 上海精宏实验设备有限公司); JEOL HRTEM-2010 (日本电子株式会社制造); X 射线粉末衍射仪(MSAL-XD2, XRD); 激光拉曼光谱仪(Renishaw-2000, RAM)。

Nafion 购于 Dupont(USA); 对苯二酚和邻苯二酚购于阿拉丁试剂有限公司; 蔗糖,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 盐酸, 氢氧化钠及其他试剂均为分析纯; 水为二次蒸馏水。

### 2.2. 石墨化介孔炭的制备

参考文献[8]合成 Ni-Fe 层状双金属氢氧化物。以摩尔比 2:1 的量溶解  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  于 200 mL 烧杯中。一定量 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶解到另一烧杯。随后, 在 30℃ 水浴搅拌下将两种溶液逐滴加入到装有 100 mL 水的烧杯中。将所得沉淀置于 65℃ 恒温水浴槽中静止陈化 18 h。最后, 抽滤、水洗、

100°C干燥 12 h 后便得到 Ni-Fe 层状双金属氢氧化物, 标记为 Ni-Fe HT。

介孔石墨化炭的制备过程如下: 一定量蔗糖溶于烧杯后, 加入模板 Ni-Fe HT, 超声分散均匀。将烧杯密封置于 100°C 烘箱中反应一段时间之后打开密封口, 设烘箱温度 160°C 继续反应完全。然后, 将所得固体置于 N<sub>2</sub> 保护的管式炉中 900°C 炭化 4 h。将产物加入到 80°C 的 3 mol/L HCl 溶液中反应 24 h。最后, 用蒸馏水洗涤至中性, 60°C 干燥 12 h, 便可获得介孔石墨化炭(标记为 GMC)。

### 2.3. GMC 修饰电极的制备

将玻碳电极(内径 4 mm)依次用 0.3 μm 和 0.05 μm 的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉抛光至镜面, 然后分别在无水乙醇和超纯水中超声清洗 10 min, 自然干燥后备用。称取一定量 GMC 超声分散到 N,N-二甲基甲酰胺和 0.5% Nafion 的混合溶液中, 得到 1.0 mg/mL 黑色悬浊液。取 10 μL 滴涂于处理好的玻碳电极表面, 红外灯下干燥, 得到 GMC 修饰玻碳电极(GMC/GCE)。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. GMC 的物理表征

#### 3.1.1. GMC 的 TEM 和 HRTEM 图表征

由图 1A 可以看出 GMC 是由孔结构的炭笼组成。选区电子衍射图像中所显示的两个环与石墨结构的(002)和(100)晶面相一致。通过高倍透射图可以清楚看出层间距为 0.34 nm 的带状石墨结构(图 1B), 表明 GMC 具备较高的石墨化特征。另外, 大量由蠕虫状介孔和微孔组成的无定形炭可以清晰的从图 1C 中观察到。

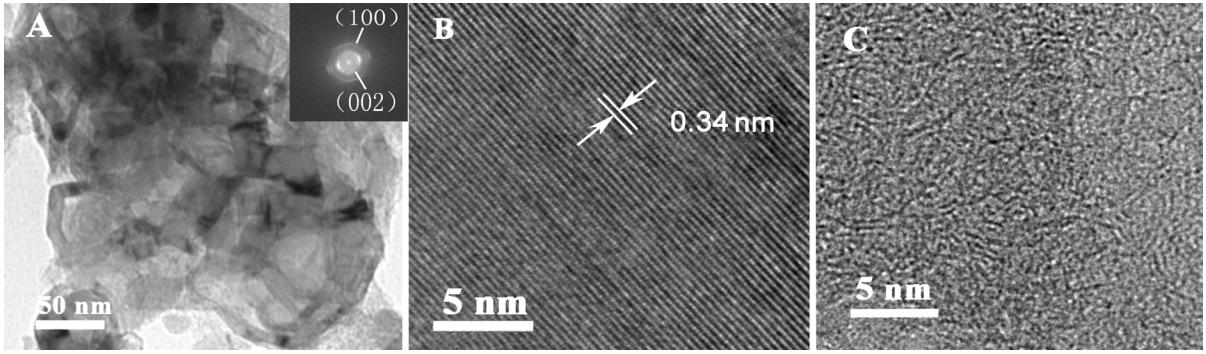
#### 3.1.2. GMC 的 XRD 图和 RAM 图表征

图 2A 展示了石墨化介孔炭材料的 XRD 衍射图。GMC 在 26°、43°、53°和 78°处出现了明显的衍射峰, 分别对应于石墨化结构的(002)、(100)、(004)和(110)衍射晶面。(002)衍射晶面所对应的衍射峰尖锐, 说明 GMC 具有很高的石墨化程度[9]。同时, GMC 的 d<sub>002</sub> 石墨晶格间距和 HRTEM 测试结果一致为 0.34 nm。拉曼光谱测试表明 GMC 在 1350 cm<sup>-1</sup> (D-band)、1580 cm<sup>-1</sup> (G-band)和 2709 cm<sup>-1</sup> (G'-band)处出现了明显的衍射峰, 如图 2B 所示。G 峰是由于碳原子的 SP<sup>2</sup> 键在二维六方晶格中的振动所造成, 通常和形成有序石墨层有关。D 峰通常是由于缺陷或石墨结构失去六角对称引起无序散射所造成[10]。值得注意的是 G' 峰只有在高石墨化程度炭材料中才能发现[11]。因此, 所有数据表明以 Ni-Fe HT 作为催化剂源和模板制备的炭材料具有较高的石墨化程度。

### 3.2. GMC 修饰电极的电化学表征

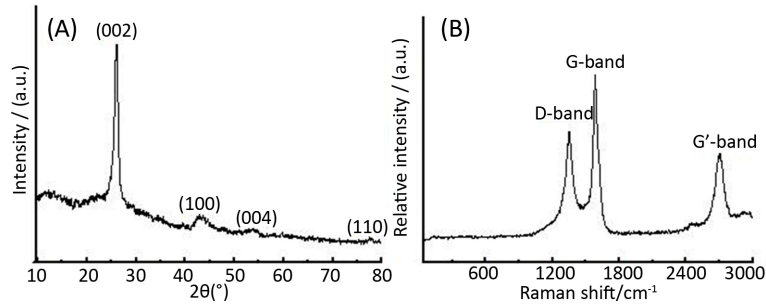
#### 3.2.1. GMC 修饰电极的循环伏安测试

图 3A 是对苯二酚和邻苯二酚在裸电极上的循环伏安图。由图可以看出, 对苯二酚在 479 mV 和 145 mV 左右出现了氧化还原峰, 电位差大约为 334 mV; 邻苯二酚的氧化及还原峰分别出现在 575 mV 和 256 mV 左右, 峰电位差大约为 319 mV。另外, 两者的氧化还原峰对称性差, 说明对苯二酚和邻苯二酚在裸电极上的氧化还原反应是不可逆的。图 3B 是对苯二酚、邻苯二酚在 GMC 修饰电极上的循环伏安图。对苯二酚在修饰电极上的氧化还原峰在 329 mV 和 282 mV 左右, 电位差大约 47 mV; 同样, 邻苯二酚分别在 435 mV 和 387 mV 处出现了氧化还原峰, 对应的电位差大约为 48 mV。与裸电极相比, 对苯二酚和邻苯二酚在 GMC 修饰电极上的电位差分别减少了 287 mV 和 271 mV, 且峰电流值显著增强, 说明 GMC 修饰电极对对苯二酚和邻苯二酚氧化还原过程表现出较高的电催化活性。原因是 GMC 表面大量暴露的边缘缺陷位能够为加速电极和电解质间电子转移速率提供许多活性位, 从而可以降低 HQ 和 CC 的氧化



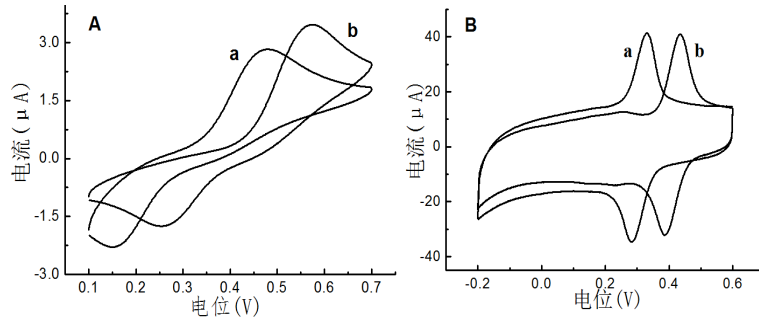
**Figure 1.** TEM of the GMC (A) and HRTEM images of the lattice fringes of the graphitic structure (B) and amorphous carbon (C) for GMC

**图 1.** GMC 的 TEM 图 (A) 和 HRTEM 下的石墨晶格条纹 (B) 以及无定碳结构 (C)



**Figure 2.** XRD (A) and RAM (B) patterns mesoporous graphitic carbon

**图 2.** GMC 的 XRD 图(A)和 RAM 图(B)



**Figure 3.** Cyclic voltammograms of  $5 \times 10^{-5}$  mol/L HQ and  $5 \times 10^{-5}$  mol/L CC in  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  PBS (pH = 3.0) solution at the bare GC (A) and the GMC/GC (B) electrodes

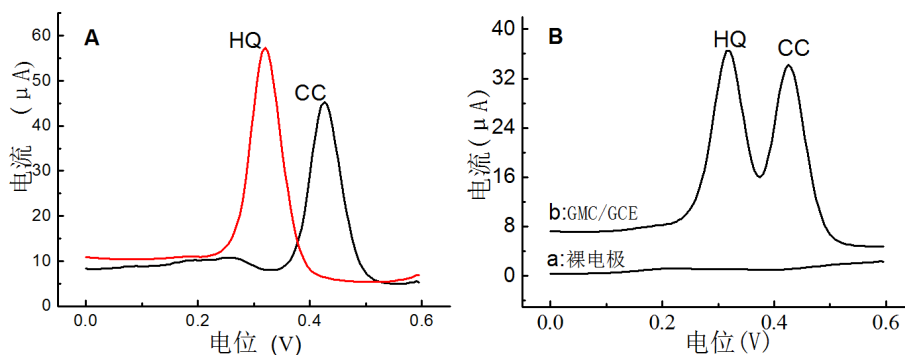
**图 3.** HQ 和 CC 在裸电极(A)和 GMC 修饰电极(B)上的循环伏安; A: HQ; B: CC

过电势, 提高其氧化峰电流[12] [13]。另外, 具有  $\pi$ - $\pi$  键的石墨结构可以为表面反应的电子转移过程提供大量的电子基体, 从而在表面化学特别是催化领域表现出优异的性能[14]。

### 3.2.2. GMC 修饰电极的差分脉冲伏安测试

图 4A 为对苯二酚和邻苯二酚分别在 GMC 修饰电极上的差分脉冲伏安曲线。从图中可以看出, 差分脉冲伏安测试比循环伏安法具有更高的灵敏度和分辨率。

因此, 选择差分脉冲伏安法同时检测对苯二酚和邻苯二酚。图 4B 表明 GMC 修饰电极可以通过差分脉冲法将对苯二酚和邻苯二酚混合物很好的分离, 可对二者进行同时测定, 互不影响。



**Figure 4.** Differential pulse voltammograms in  $5 \times 10^{-5}$  mol/L HQ,  $5 \times 10^{-5}$  mol/L CC(A) and mixed solution (B) at the GMC/GCE

**图 4.** HQ、CC(A)和其混合液在修饰电极上的差分脉冲伏安曲线

#### 4. 结论

本文利用蔗糖为碳源, Ni-Fe 层状水滑石为模板和催化剂, 通过简单的固相技术在相对低的温度下制备高度石墨化的介孔炭材料。通过循环伏安曲线法和脉冲伏安法考察了石墨化介孔炭修饰电极对对苯二酚和邻苯二酚的电催化性能。测试结果发现经过修饰后的电极可提供许多活性位, 加速电极和电解质间电子传导速率, 对对苯二酚及邻苯二酚有更好的催化作用。

#### 参考文献 (References)

- [1] Yuan, D.S., Zeng, F.L., Yan, J., *et al.* (2013) A Novel Route for Preparing Graphitic Ordered Mesoporous Carbon as Electrochemical Energy Storage Material. *RSC Advances*, **3**, 5570-5576.
- [2] Yuan, D.S., Yuan, X.L., Zou, W.J., *et al.* (2012) Synthesis of Graphitic Mesoporous Carbon from Sucrose as Catalyst Support for Ethanol Electro-Oxidation. *Journal of Materials Chemistry*, **34**, 17820-17826. <https://doi.org/10.1039/c2jm33658h>
- [3] Ishikawa, M., Sugimoto, T., Kikuta, M., *et al.* (2006) Pure Ionic Liquid Electrolytes Compatible with a Graphitized Carbon Negative Electrode in Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **162**, 658-662. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.077>
- [4] Ando, Y., Zhao, X.L., Inoue, S. and Iijima, S. (2002) Mass Production of Multiwalled Carbon Nanotubes by Hydrogen Arc Discharge. *Journal of Crystal Growth*, **237-239**, 1926-1930. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02248-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02248-5)
- [5] Jurcakova, D.H., Li, X., Zhu, Z.H., Marco, R.D. and Lu, G.Q. (2008) Graphitic Carbon Nanofibers Synthesized by the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method and Their Electrochemical Performances in Supercapacitors. *Energy & Fuels*, **22**, 4139-4145. <https://doi.org/10.1021/ef8004306>
- [6] Sergei, L., Peter, S., Burhard, R., *et al.* (2002) Single-Wall Carbon Nanotubes with Diameters Approaching 6 nm Obtained by Laser Vaporization. *Carbon*, **40**, 417-423. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00119-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00119-1)
- [7] Zhang, L.S., Li, W., Cui, Z.M. and Song, W.G. (2009) Synthesis of Porous and Graphitic Carbon for Electrochemical Detection. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 20594-20598. <https://doi.org/10.1021/jp907989j>
- [8] Das, J., Patra, B.S., Baliarsingh, N. and Parida, K.M. (2006) Adsorption of Phosphate by Layered Double Hydroxides in Aqueous Solutions. *Applied Clay Science*, **32**, 252-260. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.005>
- [9] Wang, Z.L., Zhang, X.B., Liu, X.J., *et al.* (2011) Co-Gelation Synthesis of Porous Graphitic Carbons with High Surface Area and Their Applications. *Carbon*, **49**, 161-169. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.056>
- [10] Joo, J.B., Kim, Y.J., Kim, W.Y., *et al.* (2008) Simple Synthesis of Graphitic Porous Carbon by Hydrothermal Method for Use as Catalyst Support in Methanol Electro-Oxidation. *Catalysis Communications*, **10**, 267-271. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.08.031>
- [11] Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., *et al.* (2005) Raman Micro Spectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information. *Carbon*, **43**, 1731-1742. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>
- [12] Hawley, M.D., Tatawawadi, S.V., Piekarski, S. and Adarns, R.N. (1967) Electrochemical Studies of the Oxidation

Pathways of Catecholamines. *Journal of the American Chemical Society*, **89**, 447-450.

<https://doi.org/10.1021/ja00978a051>

[13] Kudera, M., Nakagawa, Y., Fletcher, S. and Hill, H.A.O. (2001) A Voltammetric Study of Direct Electron Transfer to Cytochrome C Using a Very Large Assembly of Carbon Microelectrodes. *Lab on a Chip*, **2**, 127-131.

<https://doi.org/10.1039/b107541c>

[14] Zhou, M., Zhai, Y.M. and Dong, S.J. (2009) Electrochemical Sensing and Biosensing Platform Based on Chemically Reduced Graphene Oxide. *Analytical Chemistry*, **81**, 5603-5613. <https://doi.org/10.1021/ac900136z>

---

**Hans** 汉斯

**期刊投稿者将享受如下服务:**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [ssc@hanspub.org](mailto:ssc@hanspub.org)