

花瓣状 CuCo_2S_4 的制备及其在电化学检测抗坏血酸中的应用

石金明, 高艺玮, 王国胜*

(沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:利用溶剂热法制备了 CuCo_2S_4 双金属催化剂, 并采用滴涂方式将其修饰在玻碳电极表面, 用于检测抗坏血酸。利用 XRD 和 SEM 对所制备的 CuCo_2S_4 双金属催化剂进行表征; 利用循环伏安法 (CV) 考察 CuCo_2S_4 所修饰电极的电化学性能。结果表明, 当外加电压为 0.30 V、抗坏血酸的质量浓度在 2~110 mg/L 范围内时, 抗坏血酸的质量浓度 (ρ) 与响应电流 (I_r) 呈现良好的线性关系, 回归方程系数 $R^2 = 0.9998$ 。利用红外光谱分析推断出电催化抗坏血酸的氧化机理。

关键词: CuCo_2S_4 ; 抗坏血酸检测; 电催化氧化; 溶剂热法; 双金属催化剂

中图分类号: X83

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)10-0126-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.10.024

Preparation of petal-like copper cobalt sulfide and its application in electrochemical detection of ascorbic acid

SHI Jin-ming, GAO Yi-wei, WANG Guo-sheng*

(College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: CuCo_2S_4 catalyst is prepared through solvothermal method, and modified on the surface of the glass-carbon electrode by drip coating, which is used to detect ascorbic acid. The prepared CuCo_2S_4 catalyst is characterized by means of XRD and SEM, and the electrochemical properties of the electrodes modified by CuCo_2S_4 are evaluated by cyclic voltammetry (CV). Experimental results show that the mass concentration of ascorbic acid shows a good linear relationship with the response current and the regression equation coefficient $R^2 = 0.9998$ when the applied voltage is 0.30 V, and the mass concentration of ascorbic acid is in the range of 2–110 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The oxidation mechanism of electrocatalytic ascorbic acid is deduced by means of infrared spectroscopy.

Key words: CuCo_2S_4 ; detection of ascorbic acid; electrocatalytic oxidation; solvothermal method; bimetallic catalyst

抗坏血酸 (AA) 是一种显著的水溶性维生素^[1], 是人体营养中的重要成分^[2], 可作为预防或治疗坏血病的营养补充^[3], 广泛存在于生物系统和食品 (新鲜蔬菜和水果) 中^[4]。抗坏血酸也是一种有效的还原剂和抗氧化剂^[5-6], 能够对抗细菌感染, 在纤维组织、牙齿、骨骼、结缔组织、皮肤和毛细血管中胶原蛋白的形成中发挥作用^[7-9]。然而, 过量摄入 AA 也可能引起肠胃不适、腹泻、多尿、结石和皮肤病等症^[8-10]。因此, 在医学和食品中建立一种灵敏度高、选择性好和稳定快速的检测 AA 的方法具有重要的意义。目前, 在对 AA 的检测中, 电化学方法因具有选择性好、反应快、灵敏度高、成本低等优点而被广泛用于 AA 的测定^[11-12]。

金属硫化物具有较强电催化氧化大分子有机物的催化活性^[13], 同时还具有优良的导电性能^[14]。近年来含铜硫化物因其天然丰度、良好的稳定性和

低成本而受到重视^[15-16], 其中三元硫化物 CuCo_2S_4 具有高导电性和催化活性等优点^[17], 被普遍应用于电催化剂, 成为目前电化学传感器研究的热点^[18]。在各种类型的电极中, 玻碳电极 (GCE) 因制作简单、电位范围广和低而受到了极大地关注^[19]。因此, 笔者提出一种基于 CuCo_2S_4 修饰的玻碳电极的新型传感器, 用于 AA 的测定, 该传感器表现出良好的电催化活性。并通过 AA 电化学氧化前后原料与产物的红外谱图分析推断出 AA 的氧化机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸钴、硝酸铜、硫脲、*N,N*-二甲基甲酰胺、无水乙醇、硝酸、异丙醇、丙酮, 均为分析纯, 天津市大茂化学试剂厂生产; 抗坏血酸, 纯度为 99%, 东北制药股份有限公司生产; 实验用水均为去离子水。

收稿日期: 2021-08-23; 修回日期: 2022-07-29

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (21503137); 辽宁省科技计划项目 (2017230001)

作者简介: 石金明 (1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为电化学催化技术, 1484843398@qq.com; 王国胜 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为有机合成、纳米材料和催化技术, 通讯联系人, wgsh-lyc@163.com。

利用扫描电子显微镜(JSM-6360LV型,日本电子株式会社生产)对制备样品的结构形貌进行分析;利用X射线衍射仪(D-8型,德国Bruker生产)对制备样品的物相组成进行分析;利用电化学工作站(CHI660E型,上海辰华仪器有限公司生产)考察制备样品所修饰电极的电化学性能;利用傅里叶红外光谱仪(PerkinElmer型,美国珀金埃尔默公司生产)推断电催化抗坏血酸的氧化机理。

1.2 CuCo_2S_4 双金属催化剂的制备

采用溶剂热法制备 CuCo_2S_4 双金属催化剂。首先量取 2 mmol 六水硝酸钴、1 mmol 三水硝酸铜、9 mmol 硫脲加入到 250 mL 烧杯中;再加入 50 mL 水和异丙醇(体积比 1:1)的混合溶液,充分搅拌至全部溶解;随后加入生长调节剂继续搅拌 30 min,之后进行超声 30 min,超声后将其溶液倒入水热反应釜中,置于温度为 180℃ 的马弗炉中,煅烧 24 h 进行反应。反应结束后将所得产物进行离心、清洗和收集,最后将收集的产物放入 40℃ 真空干燥箱中干燥 2 h,制得 CuCo_2S_4 双金属催化剂。

1.3 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极的制备

采用滴涂方式将 CuCo_2S_4 修饰在玻碳电极表面。将 10 mg CuCo_2S_4 分散到乙醇和 Nafion 膜溶液内,而后超声将其分散均匀,用移液枪吸取 3.5 μL 修饰液滴在玻碳电极表面,最后放入干燥箱干燥 1 h,得到 CuCo_2S_4 修饰的玻碳电极,记作 $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{GCE}$ 。

1.4 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极的电化学检测方法

在三电极体系中,以 CuCo_2S_4 修饰的玻碳电极为工作电极,饱和甘汞电极作参比电极,铂片为对电极。利用循环伏安法(CV)测定其电催化性能,扫描速度为 50 mV/s,设置外加电压范围在 -0.8~0.6 V,以 0.25 mol/L KCl 作为电解液,将其溶解 AA 配置成 100 mg/L 的待测液,所有测试环境条件均在室温下完成。

2 结果与讨论

2.1 CuCo_2S_4 双金属催化剂的 XRD 表征

溶剂热法制备的 CuCo_2S_4 双金属催化剂的 XRD 表征结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,经过 Jade 软件分析可知与标准 PDF 卡 42-1450 匹配,在 2θ 为 26.8、31.9、38.3、47.2° 和 50.2、54.9° 处出现了 CuCo_2S_4 的特征衍射峰,分别对应(022)、(113)、(004)、(224)、(115)和(044)晶面,表明制备的 CuCo_2S_4 双金属催化剂是纯相的,晶体构型较好。

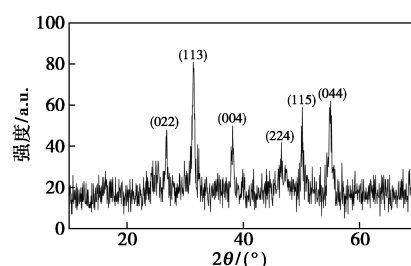


图 1 CuCo_2S_4 双金属催化剂的 X 射线衍射图

2.2 CuCo_2S_4 双金属催化剂的 SEM 表征

利用溶剂热法制备的 CuCo_2S_4 双金属催化剂的电镜表征结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, CuCo_2S_4 催化剂为花瓣状,形貌较规则完整,由许多纳米片相互连接的三维结构,而且其表面呈凹陷状,这种结构有助于增强该催化剂的电催化活性和导电性。

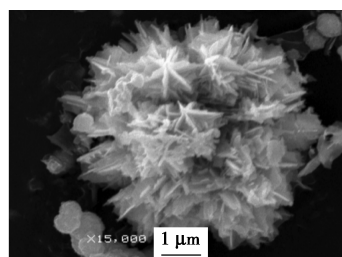
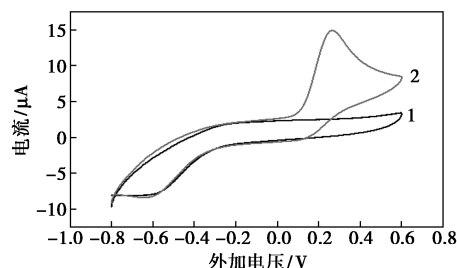


图 2 CuCo_2S_4 双金属催化剂的扫描电镜照片

2.3 AA 在玻碳电极和 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极上的电化学行为

AA 溶液在 GCE 电极和 $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{GCE}$ 电极的循环伏安图如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在 0.25 mol/L KCl 的电解质溶解 AA 的测试液中,AA 在 GCE 电极(曲线 1)循环伏安图上未出现氧化峰,而在 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极上(曲线 2)的背景电流有显著增强,且在 0.28 V 处出现明显的氧化峰,表明 CuCo_2S_4 修饰的玻碳电极具有良好的导电性,能特异性识别 AA,对 AA 做出电化学响应,进一步说



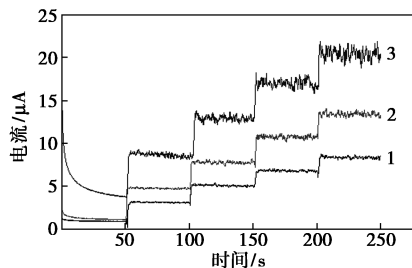
1—玻碳电极;2— CuCo_2S_4 修饰玻碳电极

图 3 玻碳电极和 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极在 AA 溶液中的循环伏安图

明 CuCo_2S_4 修饰的玻碳电极能够电催化氧化 AA, 而玻碳电极不能催化氧化 AA。

2.4 工作电位对电化学性能的影响

不同恒电位催化 AA 所测得的响应电流曲线如图 4 所示。由图 4 曲线 1 中可以看出, 恒电位为 0.25 V 时, 将 0.5 mL 1.0 g/L AA 滴加到溶液体系中, 响应电流呈现出阶梯性递增趋势, 但是响应电流间跨越的幅度不大, 从未滴加 AA 到滴加至第 4 滴 AA, 响应电流跨越的幅度大约在 6.6 μA 上下。由图 4 曲线 2 中可以看出, 恒电位为 0.3 V 时响应与曲线 1 呈现出相似的阶梯性递增趋势, 但两者不同的是曲线 2 的响应电流间的跨越的幅度明显增大, 从未滴加 AA 到滴加至第 4 滴 AA, 响应电流跨越的幅度大约在 7.4 μA 上下, 电流跨度约为 12.5 μA 上下。由图 4 曲线 3 中可以看出, 恒电位为 0.35 V 时响应电流虽然也能够呈现出阶梯性递增趋势图, 电流之间的跨越的幅度也大增, 但是响应电流的失真严重。因此确定 0.3 V 恒电位作为催化 AA 最优氧化电位。

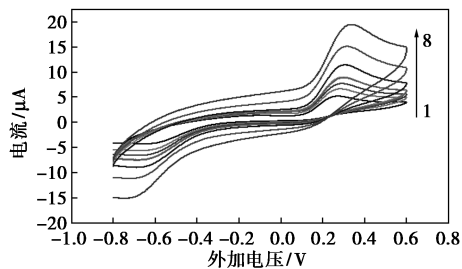


1—恒电位 0.25 V; 2—恒电位 0.30 V; 3—恒电位 0.35 V

图 4 电解抗坏血酸溶液得到的响应电流 $i-t$ 曲线

2.5 扫描速率对抗坏血酸电化学行为的影响

CuCo_2S_4 修饰的玻碳电极在不同扫描速率下对 AA 扫描的循环伏安曲线 (CV) 如图 5 所示。由图 5 中可以看出, AA 在 CuCo_2S_4 修饰的玻碳电极的峰电流随着扫描速率的不断升高而增大; 在 AA 峰形无



1—10 mV/s; 2—20 mV/s; 3—30 mV/s; 4—40 mV/s; 5—50 mV/s; 6—60 mV/s; 7—100 mV/s; 8—200 mV/s

图 5 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极在 100 mg/L 抗坏血酸溶液中的循环伏安曲线

变化时, 其峰电位略微有向右移动。在扫描速率变量内, 不同扫描速率的平方根与对应的 AA 峰电流之间呈线性关系, 其线性回归方程为 $I_p = 1.352\sqrt{v} + 0.744$ ($R^2 = 0.9899$), 表明 AA 在 $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{GCE}$ 电极上的催化氧化反应受扩散过程控制。

2.6 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极对不同浓度抗坏血酸溶液的检测

CuCo_2S_4 修饰玻碳电极在不同质量浓度的 AA 溶液中的 $i-t$ 曲线如图 6 所示。在其他测试条件保持不变的情况下, 工作电压为 0.3 V, 每隔 50 s 向 0.25 mol/L KCl 电解质溶液中滴加微量高浓度的 AA 溶液, 共滴加 13 次, 总时长 650 s, 微量高浓度的 AA 溶液是用来改变体系中的 AA 浓度, 使 AA 的浓度梯度能够均匀地分散开。由图 6 中可以看出, 随着滴加 AA 溶液浓度的增大, 响应电流也明显迅速的增高, 整体呈现阶梯状的递增变化趋势, 且响应电流能够快速达到稳定状态, 未出现明显的失真现象, 说明 AA 溶液能够在 CuCo_2S_4 修饰的玻碳电极表面被迅速氧化, 且 AA 在 $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{GCE}$ 电极上的响应电流与其浓度呈线性关系。

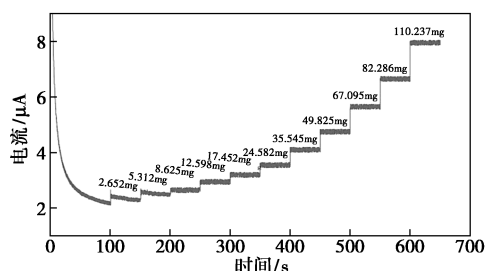


图 6 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极对不同浓度 AA 溶液的 $i-t$ 曲线

2.7 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极的线性范围与检出限

不同质量浓度 AA 在 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极上的响应电流 I_r 标准曲线如图 7 所示。由图 7 中可以看出, AA 对应的响应电流 I_r 与其浓度存在良好的线性关系, 其线性回归方程为 $I_r = 0.0515\rho + 2.288$,

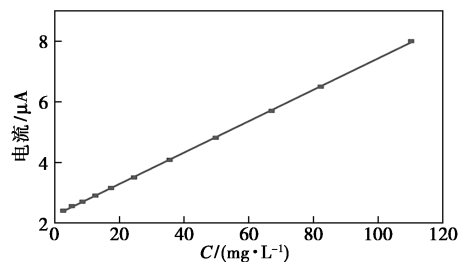
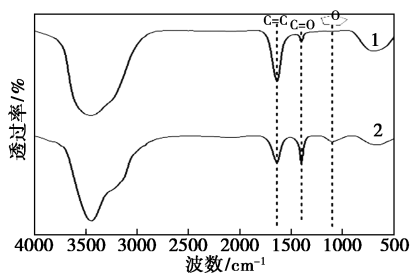


图 7 不同质量浓度 AA 在 CuCo_2S_4 修饰玻碳电极上的响应电流 I_r 标准曲线

相关性系数 $R^2 = 0.9998$, 检出限为 0.20 mg/L , 表明 CuCo_2S_4 修饰的玻碳电极可以实现对 AA 溶液的检测, 而且灵敏度较高和检测线较低。

2.8 CuCo_2S_4 修饰电极催化抗坏血酸机理的研究

为了研究 CuCo_2S_4 修饰电极催化 AA 的机理, 对未被电极催化和电极催化后的 AA 进行红外测试, 结果如图 8 所示。由图 8 谱线 1 中可以看出, 氧化前在 1640 cm^{-1} 处归因于 $\text{C}=\text{C}$ 双键伸缩振动峰。而由图 8 谱线 2 中可以看出, 被电极催化氧化后的峰值明显减弱, 且在 1090 cm^{-1} 处存在五元环的伸缩振动特征峰, 由此推断 AA 的 $\text{C}=\text{C}$ 双键断裂生成五元环, 在 1400 cm^{-1} 处归因于 $\text{C}=\text{O}$ 双键伸缩振动峰。对比氧化前后可以看出, 在被氧化后此处的峰值明显增强, 由此推断 AA 被氧化后有羰基物质生成。通过红外分析测试可以确定 AA 的氧化机理是双键的断裂与脱质子的羟基重新组合成酮基的过程。



1—氧化前; 2—氧化后

图 8 氧化前后抗坏血酸的红外光谱图

综上所述, AA 的氧化过程是烯醇氧化成为 2 个酮基的过程。最终确定 AA 的反应过程如图 9 所示。

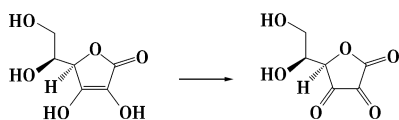


图 9 AA 的氧化过程式

3 结论

通过溶剂热法制备了双金属 CuCo_2S_4 催化剂, 采用滴涂法将 CuCo_2S_4 修饰于玻碳电极表面, 用于电化学法检测 AA, 结果表明, $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{GCE}$ 电极对 AA 具有良好的特异性识别的能力; 对照玻碳电极, $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{GCE}$ 电极的电流响应有明显增强, 当工作电极电位选择 0.3 V 时, 获得 AA 溶液的 $i-t$ 曲线跨越的幅度大、灵敏度高。AA 的质量浓度 (ρ) 与响应电流 (I_t) 的线性关系良好, 检出限为 0.20 mg/L , 表

明在 AA 测定中 $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{GCE}$ 电极具有检测限低、线性范围宽、电催化活性好、稳定性高等优越性能, 总的来说, 对于 AA 的测定, $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{GCE}$ 电极具有良好的性能与潜力, 能够实现 AA 的灵敏检测。

参考文献

- [1] 徐攀攀, 许会艳. 果蔬中维生素 C 含量测定方法研究进展[J]. 广州化工, 2020, (8): 18-20.
- [2] Cort W M. Antioxidant activity of tocopherols, ascorbyl palmitate, and ascorbic acid and their mode of action[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2019, 51(7): 321-325.
- [3] 张昊天. 维生素 C 在抗心血管系统疾病上的应用[J]. 黑龙江科学, 2020, 11(16): 78-79.
- [4] 陈体伟, 郑萌, 沈子杰, 等. 电化学还原石墨烯膜电极用于抗坏血酸(AA)的检测[J]. 许昌学院学报, 2022, 41(2): 55-58.
- [5] Da M A M O F, De C R M, De A M V O B, et al. Ascorbic acid in the prevention and treatment of cancer[J]. Rev Assoc Med Bras, 2016, 62(7): 680-686.
- [6] Ghanbari M H, Mashhadizadeh M H, Norouzi Z. Introducing a novel nanocomposite consisting of TiO_2 nanoparticles@ copper oxide/reduced graphene oxide for the electrocatalytic sensing of ascorbic acid[J]. Iran Chem Soc, 2021, 18: 1329-1341.
- [7] Donp, Luga A, Dacko A, et al. Treatment of vitiligo with broadband ultraviolet B and vitamins[J]. International Journal of Dermatology, 2010, 45(1): 63-66.
- [8] Jin L H, Zhang Z H, Zhuang Z H, et al. PdPt bimetallic alloy nanowires-based electrochemical sensor for sensitive detection of ascorbic acid[J]. RSC Adv, 2016, 6: 42008-42013.
- [9] 李东辉. 维生素 C 的临床应用[J]. 中国社区医师: 综合版, 2010, 36: 6.
- [10] 刘学仁, 李鑫, 姜涛. 电化学传感技术在医药研究中的应用[J]. 中国现代应用药学, 2011, 28(3): 211-215.
- [11] Wu Y, Yun Y, Wu L, et al. A facile construction of porous $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{poly}(3,4\text{-ethylenedioxythiophene})$ composite modified electrode for ascorbic acid determination[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(3): B118-126.
- [12] Tashkhoupan J, Valizadeh H, Abbaspour A. Ascorbic acid determination based on electrocatalytic behavior of metal-organic framework MIL-101-(Cr) at modified carbon-paste electrode[J]. Journal of AOAC International, 2019, 102(2): 625-632.
- [13] 邵晓琳, 刘予宇, 易金, 等. 金属硫化物电催化剂在二氧化碳电化学还原中的研究进展[J]. 自然杂志, 2020, 42(1): 27-36.
- [14] 苏慧. 廉价金属硫化物作为高效电催化剂用于裂解水的研究[D]. 太原: 中北大学, 2020.
- [15] Jianhua, Tang, Yuancai, et al. Facile synthesis of CuCo_2S_4 as a novel electrode material for ultrahigh supercapacitor performance[J]. Chemical Communications, 2016, 52: 1509-1512.
- [16] Jin Y Y, Sun S H, Cui Y W, et al. Bulk superconductivity and Pauli paramagnetism in nearly stoichiometric CuCo_2S_4 [J]. Physical Review Materials, 2021, 5: 074804.
- [17] Bai Z, Li R, Hou W, et al. Synthesis of bimetallic sulfide CuCo_2S_4 and its application in lithium-sulfur batteries[J]. Huagong Xuebao/CIESC, 2020, 71: 4282-4291.
- [18] Bapayev B, Mustazheb D, Abilova Z, et al. Nanostructured flower-shaped CuCo_2S_4 as a Pt-free counter-electrode for dye-sensitized solar cells[J]. Chemical Communications, 2020, 56: 12190-12193.
- [19] 方熠, 郑思宁. 玻碳电极表面修饰的应用研究进展[J]. 广东化工, 2014, 41(20): 89-91. ■