

双金属硫化钼钴的制备及电催化应用研究

崔浩然, 王国胜*

(沈阳化工大学化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:采用沉淀法制备了钼酸钴(CoMoO_4),采用离子交换法制备了硫化钼钴(CoMoS_4),通过XRD、SEM、XPS对制备的 CoMoS_4 进行表征。通过循环伏安法(CV)和差脉冲伏安法(DPV)考察了 CoMoS_4 修饰电极对抗坏血酸的电化学检测性能。结果表明,采用pH 6的磷酸缓冲液作电解液,当抗坏血酸浓度为0~10 mmol/L,外加电压为-2.0~1.0 V时,响应电流(I_p)与抗坏血酸浓度(c)呈现良好的线性关系,线性回归方程为 $I_p = -116.05c + 717.99$, $R^2 = 0.9603$,检测限为0.001 mmol/L。通过MS软件对抗坏血酸分子进行模拟并计算电负性及电子云分布,再结合红外光谱分析的结果推测氧化机理为抗坏血酸的羟基发生了化学反应且转化为酮基。重复实验结果表明, CoMoS_4 修饰的玻碳电极具有较高的可重复性和较好的抗干扰性。

关键词:硫化钼钴;抗坏血酸检测;电催化氧化;传感器

中图分类号:O657.13

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)04-0191-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.04.036

Preparation and electrocatalytic application of cobalt molybdenum sulfide

CUI Hao-ran, WANG Guo-sheng*

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

Abstract: Cobalt molybdate (CoMoO_4) is prepared via precipitation method, and then used to prepare cobalt molybdenum sulfide (CoMoS_4) through an ion exchange method. The prepared CoMoS_4 is characterized by means of XRD, SEM and XPS. Cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry are utilized to investigate the electrochemical detection performance of CoMoS_4 modified electrode for ascorbic acid. The results show that the response current (I_p) exhibits a good linear relationship with ascorbic acid molar concentration (c) when a phosphoric acid buffer with a pH of 6 is used as the electrolyte, the molar concentration of ascorbic acid ranges from 0 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ to 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and the applied voltage ranges from -2.0 V to 1.0 V. The linear regression equation is $I_p = -116.05c + 717.99$, $R^2 = 0.9603$, and the detection limit is 0.001 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. MS software is employed to simulate ascorbic acid molecule, and calculate the electro-negativity and electron cloud distribution. Combined with the results by infrared spectrum analysis, the oxidation mechanism is speculated as follows: The hydroxyl groups of ascorbic acid have undergone a chemical reaction and been converted into keto groups. It is indicated through the repeated experiments that the CoMoS_4 -modified glassy carbon electrode has higher reproducibility and better anti-interference.

Key words: cobalt molybdenum sulfide; ascorbic acid detection; electrocatalytic oxidation; sensor

抗坏血酸(AA)的结构内含有多种羟基,在日常生活有着重要的作用,是许多生理过程中的重要辅酶,在人体内,抗坏血酸还作为多种酶的辅助因子参与许多生化功能,维持生理平衡,并且可以保护人们免受坏血病和阿尔茨海默病等疾病的侵害^[1-2]。而在生产抗坏血酸的同时会产生大量的污水^[3-4]。目前抗坏血酸的检测方法有毛细管电泳法^[5]、荧光光谱法^[6]、液相色谱法^[7]、电化学法^[8]等。以上这些方法过程复杂、所使用的仪器普遍比较昂贵、检测成本过高,限制了其大规模发展。过渡金属钼元素其氧化状态不稳定,含有较大的导电能

力。硫化态的钴、钼、硫相互作用,有着明显的导电效果^[9-10],处于硫化状态的钴钼系耐硫催化剂变得十分活泼。

笔者首先进行了双金属催化剂的制备,并利用电化学催化抗坏血酸,利用表征和MS模拟分析其机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

抗坏血酸、硝酸钼、硝酸钴、铁氰化钾、无水乙醇、钼酸钠和钼酸钴,均为分析纯。实验用水为二次

收稿日期:2023-06-26;修回日期:2024-02-17

作者简介:崔浩然(1997-),男,硕士生,研究方向为材料与化工,122967949@qq.com;王国胜(1965-),男,博士,教授,研究方向为硼镁资源综合利用、有机药物合成、纳米材料与催化技术,通讯联系人,869808434@qq.com。

蒸馏水。

CHI660E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司生产;D-8 型 X 射线衍射仪,德国 Bruker 生产;JSM-6360LV 型扫描电子显微镜,日本电子株式会社生产;PerkinElmer 型傅里叶红外光谱仪,美国珀金埃尔默公司生产;W560-G20 型图形工作站,曙光信息产业有限公司生产;5 μL 微量进样器,上海高鹤工贸有限公司生产。

1.2 CoMoS₄ 双金属型复合材料的制备

采用沉淀法制备双金属硫化钼钴 (CoMoS₄) 催化剂。首先,以钼酸钠和氯化钴为原料,然后通过钼酸钠与硫化钠发生离子交换制备前驱体钼酸钠。具体过程如下:0.99 g 六水氯化钴溶解在 30 mL 的蒸馏水中并于 70℃ 下搅拌;1 g 的钼酸钠溶解在 30 mL 的蒸馏水中,逐滴加入到氯化钴水溶液中,并在 70℃ 水浴锅中反应 2 h,获得紫色沉淀。之后用蒸馏水和无水乙醇反复洗涤,放在 60℃ 干燥箱中干燥 12 h,获得的固体粉末为钼酸钠 (CoMoO₄)。其次,3.88 g 硫化钠溶解在 50 mL 蒸馏水中。在密闭的条件下超声溶解 10 min 后获得透明溶液。将制备的钼酸钠加入其中,搅拌 30 min,静置沉淀 12 h 后进行抽滤,分离出黑色沉淀。在马弗炉 300℃ 下焙烧 3 h,获得黑色固体,研磨成粉末。所制备样品被标记为硫化钼钴 (CoMoS₄) 催化剂。

1.3 CoMoS₄ 修饰玻碳电极的制备

首先,玻璃电极需要被预处理,取撒有抛光粉 (Al₂O₃) 的麂皮,滴入几滴蒸馏水并摇匀,将玻碳电极在麂皮上以圆形的图形慢慢的移动。最后通过乙醇、蒸馏水、硝酸超声清洗电极表面。以上过程重复 3 次,每次 3 min。

预处理结束后,将 10 mg CoMoS₄ 加入到 10 mL Nafion 膜溶液中超声 1 h,使其充分溶解。利用微量取样器将 3.5 μL 的催化剂溶液修饰在玻碳电极表面,使其均匀分布。最后干燥后得到 CoMoS₄ 滴涂的修饰电极 (CoMoS₄/GCE)。

1.4 电化学实验方法

本实验中选择了三电极体系,将制备的催化剂硫化钼钴修饰在玻碳电极作为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂片为对电极,选择 pH=6 的磷酸缓冲溶液,外加电压设为 -2.0~1.0 V,配置不同浓度的抗坏血酸溶液,利用循环伏安法、差脉冲伏安法测量并选出最优电压,观察扫描速率与电流的关系、浓度与电流的关系,筛选最佳反应条件,进行重

复性、稳定性和抗干扰性实验。

2 结果与讨论

2.1 CoMoS₄ 修饰材料的 XRD 图

CoMoO₄ 和 CoMoS₄ 的 X 射线衍射图如图 1 所示。

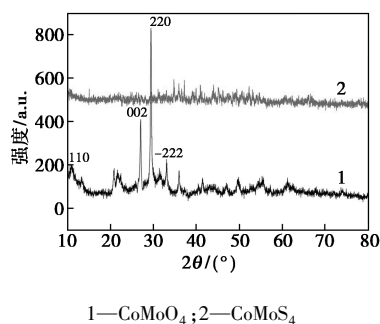


图 1 CoMoO₄ 和 CoMoS₄ 的 X 射线衍射图

从图 1 中可以看出,CoMoO₄ 谱图的峰形和峰位均与尖晶石相 CoMoO₄ 的标准卡片相一致,在 2 θ 为 12.3、26.3、29.8、32.5° 处出现特征衍射峰,对应的晶面分别为 (110)、(002)、(220)、(-222),CoMoS₄ 的 XRD 谱图上没有发现一个衍射峰。证明制备的 CoMoS₄ 的结构为非晶态,与高结晶度相比,非晶结构的低结晶度提供了更多可以参与电化学反应的活性场所,对提高电极材料的电化学性能特别是提高比容量和性能的体现具有重要作用。

2.2 CoMoS₄ 修饰材料的 SEM 表征

采用化学沉淀法和离子交换法制备出了双金属纳米硫化钼钴材料,其电镜表征 (SEM) 结果如图 2 所示。

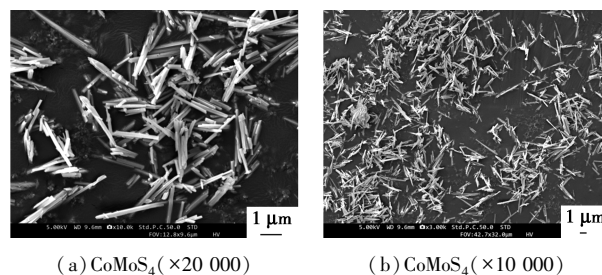
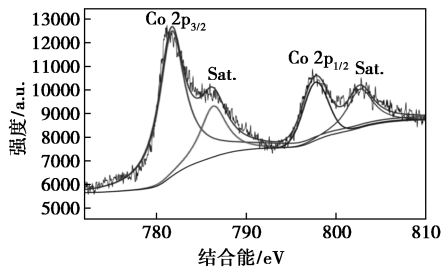


图 2 CoMoS₄ 材料的扫描电镜照片

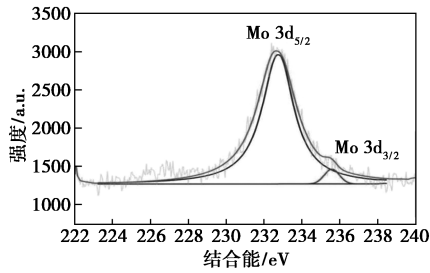
从图 2 中可以看出,CoMoS₄ 为纳米棒形态,这些棒状结构表现出不同长度,彼此交错,纳米棒直径 200 nm 左右,长度可达到几微米,形态的归一化可以为电解质提供缓冲,方便电子的快速转移,也有助于提高材料的电极性能和电容。

2.3 CoMoS₄ 修饰材料的 XPS 表征

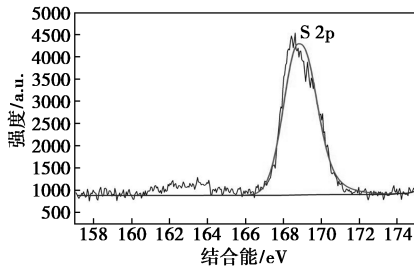
硫化钼钴双金属材料 XPS 谱图如图 3 所示。



(a) Co 的 2p 轨道图



(b) Mo 的 2p 轨道图



(c) S 的 2p 轨道图

图 3 CoMoS₄ 双金属型复合材料的 XPS 谱图

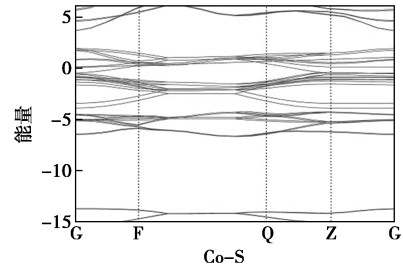
从图 3(a)中可以看出,存在 2 个强度很高、半高宽较大的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道峰,进一步分峰拟合后结果表明,在样品中 Co 存在 2 种氧化态,在 783.2 eV 和 797.3 eV 位置的峰表明 Co²⁺ 存在,在 780.2 eV 和 797.1 eV 位置的峰揭示了 Co³⁺ 的存在。从图 3 (b)中可以看出,位于 232.7 eV 和 235.6 eV 的峰对应着 Mo3d_{3/2}和 Mo3d_{5/2}轨道峰。Mo 主要以 Mo⁺⁶ 的形式存在,而从图 3(c)中可以看出,169.3 eV 处的峰表明了 S 的 2p 轨道图。结果证实了 CoMoS₄ 纳米复合材料的形成,与 XRD 分析结果相吻合。

2.4 CoMoS₄ 结构模拟优化

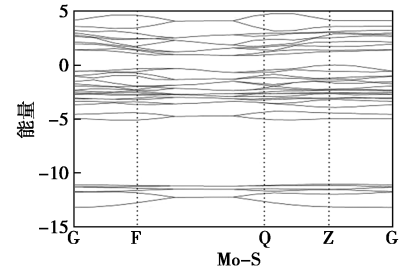
2.4.1 能带结构分析

各掺杂体系能带图如图 4 所示。由图 4(a)中可以看出,本征 Co-S 的导带底和价带顶均位于布里渊区 Q 点,说明其为直接带隙,带隙值为 2.88 eV。从图 4(b)中可以看出,Mo-S 的间隙值为 1.34 eV。从图 4(c)中可以看出,复合的双金属催化剂硫化钼钴的间隙值为 0.23 eV,导带和价带的曲线变得更加密集,同时增加了新的导带与价带,带隙宽度减小。

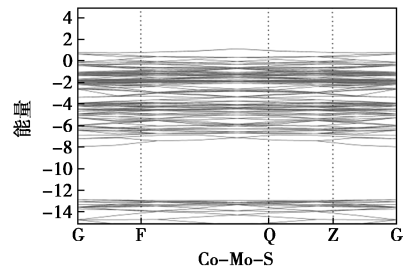
说明掺杂可以有效降低带隙宽度,提高导电性。



(a) Co-S 能带



(b) Mo-S 能带

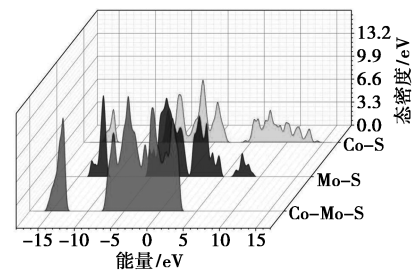


(c) Co-Mo-S 能带

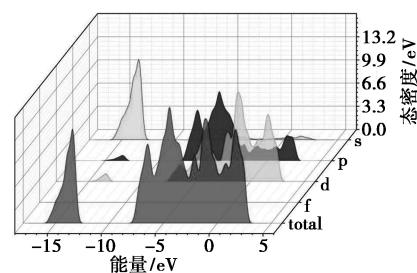
图 4 各掺杂体系能带图

2.4.2 态密度分析

各掺杂体系总态密度图如图 5 所示。由图 5(a)



(a) 总态密度分布图



(b) Co-Mo-S 共掺杂各轨道态密度分布图

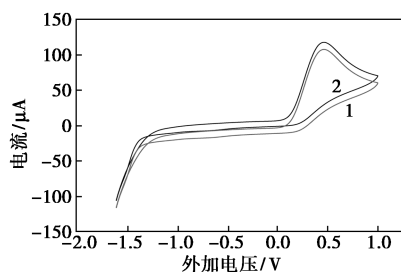
图 5 各掺杂体系态密度图

可知,双金属复合硫化物的态密度比单金属硫化物高。从图 5(b)可知,s 轨道的峰主要位于费米能级负方向,说明 s 轨道主要贡献价带能量;p 轨道的峰主要位于导带底和价带顶部区域,说明 p 轨道主要贡献带隙附近的能量;d 轨道的峰主要位于费米能级左右,说明 d 轨道主要贡献费米能级(0 eV)附近的能量,有一个明显的尖峰,说明电子相对比较局域,导电性较强,催化效果较好;f 轨道并无贡献能量。

2.5 CoMoS₄ 修饰电极的电化学行为的研究及优化

2.5.1 玻碳电极和 CoMoS₄ 修饰玻碳电极在铁氰化钾溶液中的循环伏安曲线

玻碳电极和制备的 CoMoS₄ 修饰玻碳电极在铁氰化钾溶液中的循环伏安曲线如图 6 所示,测试条件:以 0.1 mmol/L 铁氰化钾作电解质溶液,循环伏安法设置电压 -2.0 ~ 1.0 V,扫描速率为 50 mV/s,CoMoS₄ 修饰玻碳电极的峰电流比玻碳电极的峰电流明显提高。原因是催化剂与反应物的接触界面面积增大,使其电催化电流增强。



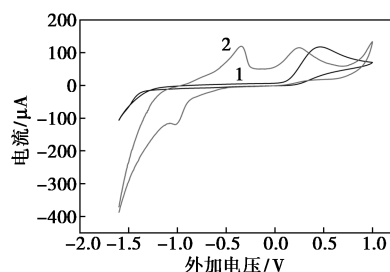
1—玻碳电极;2—CoMoS₄ 修饰玻碳电极

图 6 玻碳电极和 CoMoS₄ 修饰玻碳电极在铁氰化钾溶液中的电化学反应

2.5.2 CoMoS₄ 修饰电极在抗坏血酸溶液中的循环伏安曲线

玻碳电极和 CoMoS₄ 修饰玻碳电极在浓度为 10 mmol/L 抗坏血酸溶液中的循环伏安曲线如图 7 所示。配置 10 mmol 的抗坏血酸溶液,缓冲溶液为 pH=6 的磷酸缓冲溶液,设置外加电压在 -2.0 ~ 1.0 V 范围内,扫描速率设定为 50 mV/s。从图 7 中可以看出,玻碳电极在检测抗坏血酸中只有一个氧化峰,而所制备的催化剂 CoMoS₄ 所修饰的玻碳电极对抗坏血酸的检测中有 2 个明显的不可逆氧化峰,所对应的外加电压为 -0.56 V 和 0.25 V,对应的电流分别为 100 μA 和 110 μA。而 CoMoS₄ 修饰的

电极上有一个还原峰,对应的外加电压为 -1.2 V,对应的电流为 -150 μA。由此可以看出,所制备的催化剂对抗坏血酸有着优异的识别,原因是因为催化剂修饰电极后,电极的响应效果出色,制备的材料提高了对抗坏血酸的电化学响应强度。

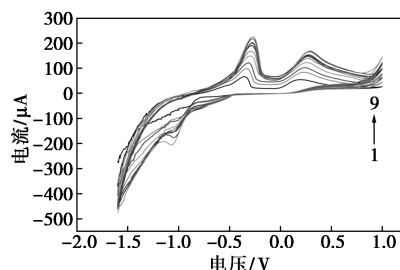


1—裸电极;2—CoMoS₄

图 7 玻碳电极和 CoMoS₄ 修饰玻碳电极在抗坏血酸溶液中的循环伏安曲线

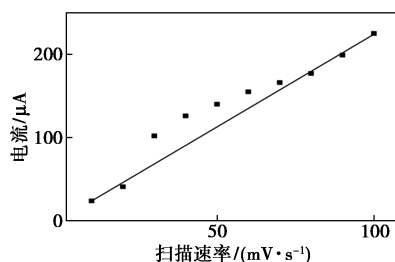
2.5.3 扫描速率对抗坏血酸电化学行为的影响

不同扫描速率下抗坏血酸在 pH=6 的磷酸缓冲溶液中的循环伏安曲线和线性关系如图 8 所示,外加电压设为 -2.0 ~ 1.0 V,扫描速率在 10 ~ 100 mV/s 范围内。结果表明,随着扫描速率的增加,峰值电流不断增大,峰值电位向正方向移动。这种现象代表了氧化过程的不可逆性。由图 8 中可以看出,峰值电流与扫描速率的平方呈现良好的线性



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—70 mV/s;8—80 mV/s;9—100 mV/s

(a) 循环伏安曲线



(b) 线性关系

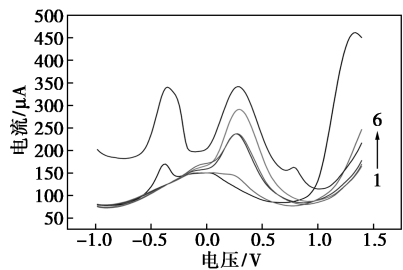
图 8 CoMoS₄ 修饰玻碳电极在 10 mmol/L 抗坏血酸溶液中的循环伏安曲线和线性关系

关系,线性关系方程为 $I_p = 3.812\sqrt{v} - 5.217$ ($R^2 = 0.9889$),说明电化学反应为扩散控制。

2.6 CoMoS₄ 修饰电极的线性范围与检测限

2.6.1 CoMoS₄ 修饰电极对不同浓度的抗坏血酸溶液的检测

利用差脉冲伏安法考察了 CoMoS₄ 修饰玻碳电极在不同浓度的抗坏血酸溶液中的差分脉冲伏安曲线,结果如图 9 所示。设置电位在 $-1.0 \sim 1.5$ V 范围内,点位增量为 0.015 V。从图 9 中可以看出,随着浓度的增加,电流逐渐增高,呈一定的线性关系。



1—1 mmol; 2—2 mmol; 3—4 mmol; 4—6 mmol;
5—8 mmol; 6—10 mmol

图 9 CoMoS₄ 修饰玻碳电极在不同浓度的抗坏血酸溶液中的差分脉冲伏安曲线

2.6.2 CoMoS₄ 修饰电极的线性范围与检测限

不同浓度下抗坏血酸在 pH = 6 的磷酸缓冲溶液中的循环伏安曲线如图 10 所示,外加电压设为 $-2.0 \sim 1.0$ V,抗坏血酸的浓度控制在 $0 \sim 10$ mmol/L 范围内。从图 10 中可以看出,抗坏血酸的浓度 (c) 与响应电流 (I_p) 呈现良好的线性关系,线性回归方程为 $I_p = -116.05c + 717.99$, $R^2 = 0.9603$,检测限为 0.001 mmol/L,由此可以看出,所制备的双金属催化剂硫化钼钴在对抗坏血酸的电化学检测中有着出色的性能,在低浓度范围内有着一定的检测能力。抗坏血酸不同检测方法对比见表 1。

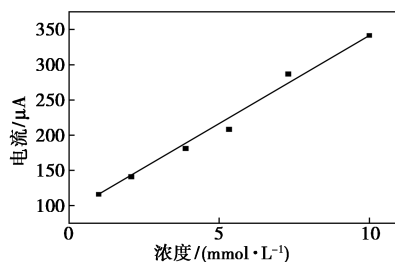


图 10 不同浓度的抗坏血酸在 CoMoS₄ 修饰玻碳上的 I_p 标准曲线

表 1 抗坏血酸的检测方法对比

方法	范围	检测限	文献
荧光比率传感器	$0 \sim 300 \mu\text{m/L}$	$1.42 \mu\text{mmol/L}$	[11]
石墨相氮化碳制备	$0.2 \sim 2.0 \text{ mmol/L}$	0.14 mmol/L	[12]
NiCo ₂ S ₄ 修饰电极	$0.5 \sim 110 \text{ mg/L}$	0.2 mg/L	[13]
CoMoS ₄ 修饰电极	$0 \sim 10 \text{ mmol/L}$	0.001 mmol/L	本文

2.7 CoMoS₄ 修饰电极的重现性、稳定性和抗干扰实验

2.7.1 CoMoS₄ 修饰玻碳电极的重现性实验

利用制备的催化剂硫化钼钴对浓度为 $1, 2, 4, 6, 8, 10$ mmol 的抗坏血酸进行电化学检测和重复性实验,每个浓度进行 10 次检测,取 10 次峰电流的平均值并计算相对偏差,结果如表 2 所示。

表 2 CoMoS₄ 修饰电极重现性测试

浓度/(mmol·L ⁻¹)	平均值/ μA	RSD/%
1	110	1.99
2	137	1.87
4	162	1.22
6	200	1.92
8	276	2.23
10	324	2.12

实验结果表明制备的催化剂对抗坏血酸的电化学检测有着优异的重现性。

2.7.2 CoMoS₄ 修饰电极的稳定性实验

将制备好的 CoMoS₄ 修饰电极在冰箱内放 7、14、21 d 后观察其电流变化程度,结果如表 3 所示。

表 3 CoMoS₄ 修饰电极稳定性测试

浓度/(mmol·L ⁻¹)	7 d 后电流下降率/%	14 d 后电流下降率/%	21 d 后电流下降率/%
1	1.21	3.12	4.23
2	0.98	1.99	3.45
4	1.28	2.33	3.99
6	0.77	2.76	4.12
8	0.89	2.88	4.43
10	0.94	2.12	4.23

从表 3 中可以看出,下降的电流在可接受范围之内,说明所制备的催化剂有着很好的稳定性。

2.7.3 CoMoS₄ 修饰电极的抗干扰性实验

为了检验硫化钼钴电极的抗干扰能力,采用计时电流法测定放大 50 倍浓度的 KCl、CaCl₂、KNO₃、

MgCl₂ 和 Na₂SO₃ 溶液对硫化钼钴电化学传感的影响情况,结果如图 11 所示。

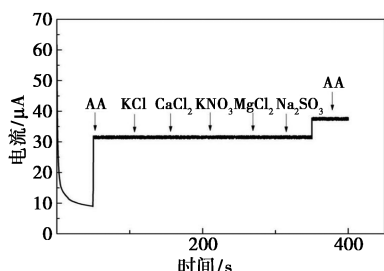


图 11 CoMoS₄ 电极的抗干扰

从图 11 中可以看出,磷酸缓冲溶液中加入一定量的抗坏血酸溶液,响应电流开始上升,随后加入 50 倍浓度的 KCl、CaCl₂、KNO₃、MgCl₂ 和 Na₂SO₃ 溶液后发现响应电流未发生变化,再加入抗坏血酸后,响应电流明显增加,说明构建的硫化钼钴电化学传感器有着出色的选择性和抗干扰能力。

2.8 CoMoS₄ 修饰电极催化抗坏血酸机理的研究

不同 pH 对抗坏血酸在工作电极上峰值电流的影响如图 12 所示,将抗坏血酸的浓度固定在 10 mmol,外加电压设置为 -2.0~1.0 V,扫描速率为 50 mV/s,缓冲溶液的 pH 控制在 1~7 范围内。从图 12 中可以看出,随着 pH 增大,响应电流逐渐降低,呈现出一定的线性关系,线性回归方程为 $y = -73.272x + 769.77 (R^2 = 0.9801)$,由此可见,抗坏血酸电化学检测过程中有质子参与反应。

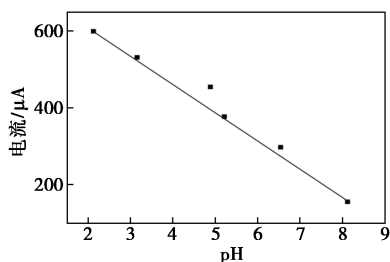
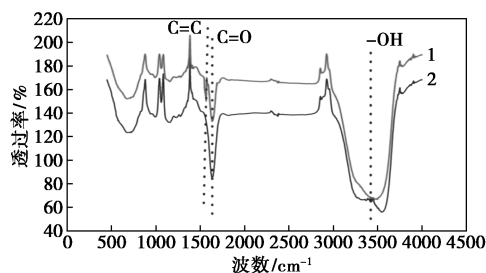


图 12 不同 pH 的缓冲溶液的抗坏血酸在 CoMoS₄ 修饰电极上的氧化峰电位

在循环伏安曲线中发现修饰电极有明显的氧化峰出现,利用软件中的 DMOL3 Calculation 模块中的 Geometry Optimization 对抗坏血酸进行空间结构优化,计算出其最低能量形态和最稳定结构,对其进行电负性和电子云模拟计算出各个原子的电负性的数值及分布情况,结果表明,C=C 双键的电负性最强、能量最高,易发生反应,推测在该位置发生断裂,发生氧化反应,烯醇氧化为酮基。

对反应前后的抗坏血酸进行红外光谱检测,结

果如图 13 所示。

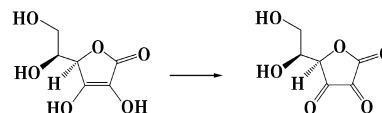


1—氧化前;2—氧化后

图 13 氧化前后抗坏血酸的红外光谱图

从图 13 中可以看出,3 498 cm⁻¹为羟基(-OH)的吸收峰,反应前后无太大明显变化,1 480 cm⁻¹处为 C=C 的伸缩振动吸收峰,反应后的吸收峰明显减弱,说明抗坏血酸中的 C=C 参与了反应并进行双键断开;1 634 cm⁻¹处为 C=O 双键的吸收峰,反应后的峰值明显增大,由此可以推断出 C=O 的双键特征峰属于抗坏血酸,额外形成了 C=O 键,推断通过电化学氧化,烯醇变成了酮基,图中有明显的较宽的吸收峰,证明体系中有羟基的存在。证明实验是由抗坏血酸中的 C=C 双键断开并使羟基氧化成酮基的过程。

所以,抗坏血酸的氧化过程推理结构的变化如下:



3 结论

(1) XRD、SEM、XPS 分析结果表明,合成的硫化钼钴为非晶态纳米棒状结构,纳米棒直径 200 nm 左右,长度可达到几个微米,形态的归一化可以为电解质提供缓冲,便于电解质离子在快速充放电过程中快速迁移到表面和电极内部,使活跃的物质参与法拉第电化学反应,有利于提高电极材料的比容量。

(2) CoMoS₄ 修饰玻碳电极对抗坏血酸具有良好的特异性识别的能力,且响应电流较玻碳电极有明显增强,峰值电流与扫描速率的平方呈现良好的线性关系,线性关系方程为 $I_p = 3.812\sqrt{v} - 5.217 (R^2 = 0.9889)$,说明电化学反应为扩散控制。

(3) 抗坏血酸的浓度(ρ)与响应电流(I_p)呈现良好的线性关系,线性回归方程为 $I_p = -116.05x + 717.99, R^2 = 0.9603$,检出限为 0.001 mmol/L。

(下转第 203 页)

- 1111-1117.
- [2] 吴晓慧,肖羽莹,孙临泉,等.臭氧催化氧化耦合 MBR 深度处理垃圾渗滤液试验[J].工业水处理,2020,40(3):78-80.
- [3] 伊学农,韩帅兵,付彩霞.垃圾渗滤液 MBR 出水催化臭氧氧化-SBR 深度处理中试应用[J].中国水运(下半月),2020,20(4):91-93.
- [4] 曹珍.基于臭氧氧化法的含难降解水溶性高分子污染物废水的处理研究[D].长春:吉林大学,2017.
- [5] 王聪聪.多相催化臭氧氧化法深度处理制浆废水的研究[D].广州:华南理工大学,2015.
- [6] 陈海红,王白杨,王金保,等.臭氧氧化法处理猪场沼液生化出水[J].南昌大学学报,2019,43(1):81-84.
- [7] Wang F, Huang Y, Zhuo X, *et al.* Molecular-level transformation characteristics of refractory organics in landfill leachate during ozonation treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 749:141558.
- [8] Song J, Li M, Wang C, *et al.* Enhanced treatment of landfill leachate by biochar-based aerobic denitrifying bacteria functional microbial materials; Preparation and performance [J]. *Front Microbiol*, 2023, 14:1139650.
- [9] Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, *et al.* Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 140(1):316-324.
- [10] 常佳伟,樊金梦,王伟,等.旋转填充床中臭氧氧化处理兰炭废水生化出水[J].化工环保,2020,40(2):131-136.
- [11] 王博.臭氧及组合工艺处理垃圾渗滤液 MBR 出水和浓缩液中有机污染物试验研究[D].青岛:青岛理工大学,2019.
- [12] Long J, Guo Y, Yu G, *et al.* Evaluation of the effect of catalysts on o-
- zone mass transfer and pollutant abatement during laboratory catalytic ozonation experiments: Implications for practical water and wastewater treatment [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2023, 3(3):387-397.
- [13] An W, Li X, Ma J, *et al.* Advanced treatment of industrial wastewater by ozonation with iron-based monolithic catalyst packing: From mechanism to application [J]. *Water Research*, 2023, 235:119860.
- [14] Chen H, Wang J. Degradation and mineralization of ofloxacin by ozonation and peroxone (O_3/H_2O_2) process [J]. *Chemosphere*, 2021, 269:128775.
- [15] Fernandes A, Makos P, Khan J A, *et al.* Pilot scale degradation study of 16 selected volatile organic compounds by hydroxyl and sulfate radical based advanced oxidation processes [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 208:54-64.
- [16] Takahashi M, Chiba K, Li P. Formation of hydroxyl radicals by collapsing ozone microbubbles under strongly acidic conditions [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(39):11443-11446.
- [17] 郭亮,焦纬洲,刘有智,等.高级氧化法中 H_2O_2 对 COD 的测定影响及消除[J].含能材料,2014,22(6):867-871.
- [18] 陈伟鸣.臭氧高级氧化法处理垃圾渗滤液中难降解有机物的效能与机理[D].成都:西南交通大学,2018.
- [19] Baker A, Curry M. Fluorescence of leachates from three contrasting landfills [J]. *Water Research*, 2004, 38(10):2605-2613.
- [20] Wang L, Yang Q, Wang D, *et al.* Advanced landfill leachate treatment using iron-carbon microelectrolysis-Fenton process: Process optimization and column experiments [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318:460-467. ■

(上接第 196 页)

所制备的双金属催化剂硫化钨钼钴在对抗坏血酸的电化学检测中有着出色的性能,在低浓度范围内有着一定的检测能力。

(4)通过 MS 软件对抗坏血酸分子进行模拟和对电催化氧化前后的抗坏血酸进行红外光谱分析,推断氧化前的 C=O 双键的特征峰是抗坏血酸分子上的,经过电催化氧化后,烯醇变成了酮基。证明抗坏血酸中的 C=C 断开并使羟基氧化成酮基的过程。

参考文献

- [1] Li-Li M I, Zhang S W, Sun J J, *et al.* Study of nucleotides in Cordyceps and its mycelia by TLC-Scanning [J]. *Chinese Traditional Patent Medicine*, 2003, 36(11):2209-2211.
- [2] Xiong F, Yuan L, Li L, *et al.* Simultaneous determination of vitamin C, gallic acid and caffeine in tea by high performance liquid chromatography (HPLC) [J]. *Chinese Journal of Chromatography*, 1993, 7(6):52-57.
- [3] 闫飞虹,李玲芸,周行,等.纳米多孔高熵合金 Pt-4Pd-4Au-4Ag-3RuAl-3 类酶活性研究及其对抗坏血酸的检测[J].分析科学学报,2022,38(2):173-178.
- [4] 黄宝美,郭俊春,蒲黎,等.基于纳米钴/聚 L-半胱氨酸的抗坏血酸电化学传感器的制备与研究[J].化学研究与应用,2022,34(5):974-978.
- [5] 代语林,董婵娟,邓宁,等.毛细管电泳法同时分离检测饮料中的六种食品添加剂[J].中国酿造,2016,35(5):187-191.
- [6] 王军锋,李思佳,王晓兰.荧光法测石榴中维生素 C [J].山东化工,2018,47(10):44-46.
- [7] 陈曦娟.高效液相色谱法检测维生素 C 片中维生素 C 含量的分析[J].首都食品与医药,2019,26(7):180.
- [8] 彭杨.电化学对食品中维生素 C 的快速检测[J].粮食科技与经济,2019,44(8):68-69.
- [9] Li Qiuhaio, Qiao Xiuqing, Jia Yanlin, *et al.* Amorphous CoMoS₄ nanostructure for photocatalytic H₂ generation, nitrophenol reduction, and methylene blue adsorption [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 3(1):134-139.
- [10] Wang Shutao, An Changhua, He Jie, *et al.* Composite surfactants aided solvothermal synthesis and catalytic hydrogenation property of oil soluble bimetallic CoMoS₄ nanoparticles [J]. *Nanopart Res*, 2020, 19(4):397-402.
- [11] 翟红,孙豆,张雪然,等.新型荧光比率传感器的构建及对抗坏血酸检测[J].分析试验室,2022,41(11):1269-1273.
- [12] 段其彤,徐笑竹,杨婷,等.超分散石墨相氮化碳纳米片的制备及其在抗坏血酸传感检测中的应用研究[J].中国科技论文在线精品论文,2022,15(4):514-522.
- [13] 高艺玮.硫化物修饰的玻碳电极用于低浓度黄连素、抗坏血酸的检测[D].沈阳:沈阳化工大学,2021. ■