

MIL-68衍生的六方锥形In@CN用于高灵敏检测过氧化氢

李文斌, 曹新, 陈荟媛, 罗张愉, 宾端, 杨贝贝*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年5月21日; 录用日期: 2024年8月20日; 发布日期: 2024年8月29日

摘要

过氧化氢(H_2O_2)的检测在医学, 环境等领域有着重要作用。然而, 目前其常用的检测方法具有操作复杂, 成本昂贵和灵敏度低等缺点, 无法满足人们的需求。随着科学技术的进步, 电化学法因具备检测限低、灵敏度高特点被广泛运用于小分子的检测。基于此, 我们利用金属有机框架In-MIL-68(MOFs)的热解策略制备出In@CN材料, 将其用于高灵敏性检测 H_2O_2 的电化学传感器中。通过循环伏安法(CV), 电化学阻抗谱(EIS), 计时库伦曲线(Q-t)和安培时间电流曲线(i-t)等电化学方法探究该电化学传感器的检测性能。此外, 我们还通过扫描电子显微镜(SEM)对该材料(In@CN)进行物理表征, 确定其表面形貌。通过X射线衍射仪(XRD)确定其元素组成。实验结果表明: In@CN参与构建的电化学传感器即In@CN/GCE相较于 In_2O_3 /GCE在检测 H_2O_2 方面具有更高的灵敏度和更好的导电性, 对 H_2O_2 的电化学检测具有更强的响应信号。此外, 实验结果也表明该传感器具有良好的抗干扰性与稳定性。本文为新型催化剂构建 H_2O_2 的电化学传感器提供了一定的参考价值。

关键词

电化学传感器, 过氧化氢, 金属有机框架, 铟

MIL-68(In)-Derived Hexagonal Structure In@CN for Highly Detection of Hydrogen Peroxide

Wenbin Li, Xin Cao, Huiyuan Chen, Zhangyu Luo, Duan Bin, Beibei Yang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: May 21st, 2024; accepted: Aug. 20th, 2024; published: Aug. 29th, 2024

*通讯作者。

文章引用: 李文斌, 曹新, 陈荟媛, 罗张愉, 宾端, 杨贝贝. MIL-68 衍生的六方锥形 In@CN 用于高灵敏检测过氧化氢[J]. 物理化学进展, 2024, 13(3): 531-540. DOI: 10.12677/japc.2024.133057

Abstract

Developing an effective method for detecting hydrogen peroxide (H_2O_2) plays an important role in medicine, environment and other fields. However, the commonly detection platforms have the disadvantages of complex operation, high cost and low sensitivity. With the progress of science and technology, electrochemical methods due to the low detection limit and high sensitivity have been widely used in the detection of small molecules. In this work, the hexagonal structure In@CN was successfully fabricated by pyrolysis strategy from metal-organic frameworks In-MIL-68 (MOFs). Scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to investigate the morphology and compositions and phase. Cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), chronometric coulomb curve (Q-t) and amperometric current curve(i-t) were used to investigate the electrochemical responses. The results showed that the electrochemical sensor In@CN/GCE has higher sensitivity and better conductivity than $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$. In addition, the In@CN/GCE also shows a good anti-interference and stability. This work provides a certain reference value for the construction of electrochemical sensors for the detection of H_2O_2 .

Keywords

Electrochemical Sensors, Hydrogen Peroxide, Metal-organic Framework, Indium

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

过氧化氢(H_2O_2)作为一种常见的化学品, 在生活中许多领域都有着重要的应用。全世界每天都在生产大量 H_2O_2 , 以满足各大领域如医疗和化工等行业的需求。 H_2O_2 具有杀菌和漂白等作用且容易分解, 常用于食品加工和化工生产等行业[1]。此外, H_2O_2 还可用于无机、有机过氧化物的生产。如今, 过氧化氢的检测在许多工业生产和临床诊断起着重要的作用, 因此科研人员正致力于设计出一种高效的过氧化氢检测方法。随着科学技术水平的提高, 科研人员根据不同原理设计了多种检测方法。目前已有的检测方法包括: 化学滴定法[2] [3], 色谱法[4], 分光光度法[5], 比色法[6]、化学发光法[7] [8]、荧光法[9] [10]、表面增强拉曼散射法[11] [12]和电化学法[13] [14]等。尽管各种检测方法都在不断发展以满足实际检测的需要, 但其中很多方法存在成本昂贵, 操作困难, 实际应用时极其不便等缺点, 仍无法满足人们的需求。

电化学传感器因其具有检测速度快和灵敏度高等特点, 目前被广泛运用于二氧化硫、氧气和二氧化氮等气体的检测[15]。目前国内外研究人员着力于开发各类电化学传感器以检测过氧化氢。构建电化学传感器的关键在于对工作电极的修饰, 许多金属与非金属材料被用于电极修饰[16]。Wang 等人以壳聚糖(CS)为吸附剂和成膜剂, 以 Keggin 型铁取代杂多阴离子 $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_4\text{-(PW}_{11}\text{Fe)}$ 为电催化剂, 碳纳米管(CNTs)为导电助剂, 利用集成吸附法和溶胶-凝胶法将 PW_{11}Fe 固载在石墨电极表面制备了 $\text{PW}_{11}\text{Fe/CS/CNTs/C}$ 复合膜电极, 并用电化学方法研究了该电极的电化学行为及其影响因素, 同时研究了修饰电极对 H_2O_2 还原的电催化活性及作为 H_2O_2 电化学传感器的可能性[17]。Li 等人使用 $\text{AuPt}/\beta\text{-CD-RGO}$ 修饰玻碳电极(GCE), 采用循环伏安法研究 H_2O_2 的电化学行为, 并探索电沉积时间对 H_2O_2 电催化活性的影响, 为纺织等行业 H_2O_2 电化学检测方法的建立提供依据[18]。Achraf Ben Njima

Mohamed 等人将 Ag 纳米粒子 - 氧化绿锈纳米复合物用于新型高效的无酶 H_2O_2 电化学传感器[19], 取得了一定成效。Song 等人采用溶胶热法制备了一种新型的 Ni-MOF 材料, 用于修饰检测 H_2O_2 的工作电极。该传感器表现出的重现性, 可重复性, 稳定性和优异的选择性等优点, 表明其在 H_2O_2 检测方面有着良好的应用前景[20]。Qi 等人基于 Pt/MoSe₂ 纳米网具有更多的活性位点和更大的比表面积, 构建了一种新的过氧化氢电化学传感平台。研究发现, 此传感器具有良好的抗干扰能力, 可以成功检测自来水, 雨水和血清中的 H_2O_2 [21]。

MOFs 是金属有机框架化合物(metal organic frame)的缩写, 是一种无机 - 有机杂化材料, 也被称为配位化合物(coordination polymer)。早在上个世纪九十年代, 第一类 MOFs 材料就被科研人员研发出来, 目前此类材料主要应用于催化, 气体储存和生物医学等领域。MOFs 材料作为一种具有孔隙率高和比表面积大以及可裁剪等优点的结晶性多孔材料, 在电化学领域将具有巨大的发展性和应用前景, 越来越多的科研人员将 MOFs 材料用于电化学研究。Ye 等人使用 ZIF-67 为模板, 设计合成出一种结构特殊的三壳中空 $\text{NiCo}_2\text{O}_4@\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米笼, 在该纳米笼表面包覆适量二氧化钛(TiO_2)后便形成了一种异质三壳纳米笼结构。此结构能加快离子传输, 促进电化学反应的进行[22]。Mei 等人通过溶剂热 - 高温碳化过程, 制备了空心八面体 $\text{ZnFe}_2\text{O}_4@\text{C}$ 纳米复合材料, 当其作为 LIBs 的负极材料时, 表现出优异的电化学性能, 具有良好的循环稳定性, 优异的倍率性能和较高比容量[23]。随着技术手段的进步, MOFs 材料已广泛应用于电化学传感器的构建, 由不同金属共同构建的复合 MOFs 材料更是展现出高效的电催化性能。

本实验设计合成由 MOFs 材料 In-MIL-68 作为前驱体热解衍生的两种修饰电极材料($\text{In}@\text{CN}$, In_2O_3), 通过循环伏安法(CV)、电化学阻抗谱(EIS)、计时库伦曲线(Q-t 曲线)以及安培时间电流曲线(i-t)等电化学方法测定与比较 $\text{In}@\text{CN}$ 和 In_2O_3 检测过氧化氢的性能, 选择 $\text{In}@\text{CN}$ 构建超灵敏检测过氧化氢的电化学传感器。与其他传统金属材料与非金属材料修饰工作电极的电化学传感器相比, 本文构建的 $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 电化学传感器具有灵敏度高, 导电性好, 检测限低和抗干扰性强等特点。

2. 实验部分

2.1. 主要试剂

$\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 阿拉丁试剂有限公司), N, N-二甲基甲酰胺(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), KCl (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 对苯二甲酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2. $\text{In}@\text{CN}$ 的制备

In-MIL-68 的合成步骤如下: 称取 0.2 mmol $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 0.4 mmol 对苯二甲酸, 同时量取 40 mL DMF。将 DMF 倒入圆底烧瓶中, 随后分别向圆底烧瓶中倒入已称好的 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和对苯二甲酸。在室温下超声处理 10 min。在 120°C 油浴锅中加热 30 min 即获得 In-MIL-68 悬浮液。待悬浊液加热完毕且冷却至室温后, 将其离心三次。离心完成后, 将获得的固体产物放入真空干燥箱, 干燥 12 h 即获得 In-MIL-68 材料。

$\text{In}@\text{CN}$ 的合成步骤如下: 称取一定量的 In-MIL-68 倒入瓷舟中, 然后放置于管式炉内, 打开氮气瓶阀门, 在 N_2 气流下以 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率将熔炉加热至 500°C。在 500°C 下煅烧 2 h, 煅烧完毕后自然冷却至室温, 即获得 $\text{In}@\text{CN}$ 。 In_2O_3 的合成则不需要连接氮气瓶, 在通入空气的情况下在管式炉中加热即可, 其余操作如参数设置等与 $\text{In}@\text{CN}$ 的合成步骤一致。

2.3. In@CN/GCE 传感器的制备

首先用 Al_2O_3 抛光粉将玻碳电极(GCE)打磨成镜面后,用蒸馏水冲洗后自然风干,备用。用分析天平分别称取 2.5 mg In@CN 于离心管中,随后往离心管中先后加入 400 μL 乙醇,75 μL 去离子水和 25 μL Nafion 溶液。混合均匀后将其放入超声波清洗器中超声处理 10 min,即获得 5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的 In@CN 悬浊液。(In₂O₃ 悬浊液的制备步骤与 In@CN 悬浊液的制备步骤一致)。

待悬浊液超声完成后,用移液枪吸取 5 μL 悬浊液,均匀滴涂在裸玻碳电极上,待溶剂挥发凝固成膜后再次滴加,重复操作十次即制得 In@CN/GCE 传感器。(In₂O₃/GCE 传感器制备方法与 In@CN/GCE 传感器制备方法相同)。

2.4. 电解液的制备和电极的选择

本实验一共需要用到三种电解液,分别为含 5 mM H_2O_2 的 0.1 M PBS 溶液,含 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 M KCl 溶液和 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的 0.1 M KCl 溶液。本实验中构成电化学传感器的三个电极依次为:工作电极为滴涂 In@CN 或 In₂O₃ 后的玻碳电极(GCE),辅助电极为玻丝电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极。

3. 结果与讨论

3.1. In@CN 的物理表征

In@CN 和 In₂O₃ 的制备流程如图 1 所示,合成 In-MIL-68 的前驱体为 $\text{In}(\text{NO}_3)_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$,有机配体为对苯二甲酸。In@CN 和 In₂O₃ 分别由 In-MIL-68 在 500 $^\circ\text{C}$ 通入氮气和空气以 5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 煅烧 2 h 制备。

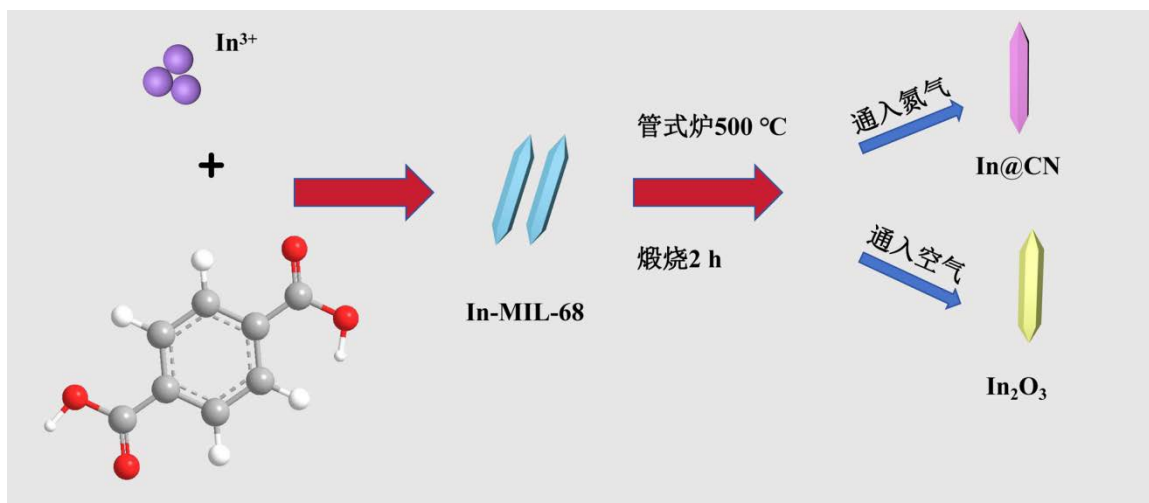


Figure 1. Flow chart for the preparation of In@CN and In₂O₃

图 1. In@CN 和 In₂O₃ 的制备流程图

本文通过 ZEISS Gemini SEM 300 获得扫描电子显微镜图(SEM 图),得以观察合成催化剂的形貌。如图 2(a)(b)所示,由 SEM 图可以看出,所制备的 In@CN 和 In₂O₃ 催化剂都保留了 In-MIL-68 的六方锥形骨架。同时可以看出 In@CN 的骨架长为 3 μm , 宽为 0.6 μm 。In₂O₃ 的骨架长为 3 μm , 宽为 0.4 μm , 两者相比较氧化物的宽度略有不同。XRD 图谱如图 2(c)所示,对比文献可以得出所制备的 In@CN 和 In₂O₃ 在 21.5 $^\circ$ 、27.7 $^\circ$ 、30.6 $^\circ$ 、35.8 $^\circ$ 、51.4 $^\circ$ 和 60.9 $^\circ$ 处都能观察到衍射峰,对应于 In 的(211)、(222)、(400)、(411)、

(611)和(633)晶面。此外, In_2O_3 也观察到其在 38.0° 、 42.2° 和 46.1° 处的特征峰, 对应于(422)、(431)、(440)晶面[24], 说明催化材料已成功制备。此外, 较高的 XRD 峰强度进一步表明两个样品都具有高结晶性。XRD 图中未发现其他杂质的特征峰, 则说明此次实验合成的 In@CN 和 In_2O_3 的纯度都很高。

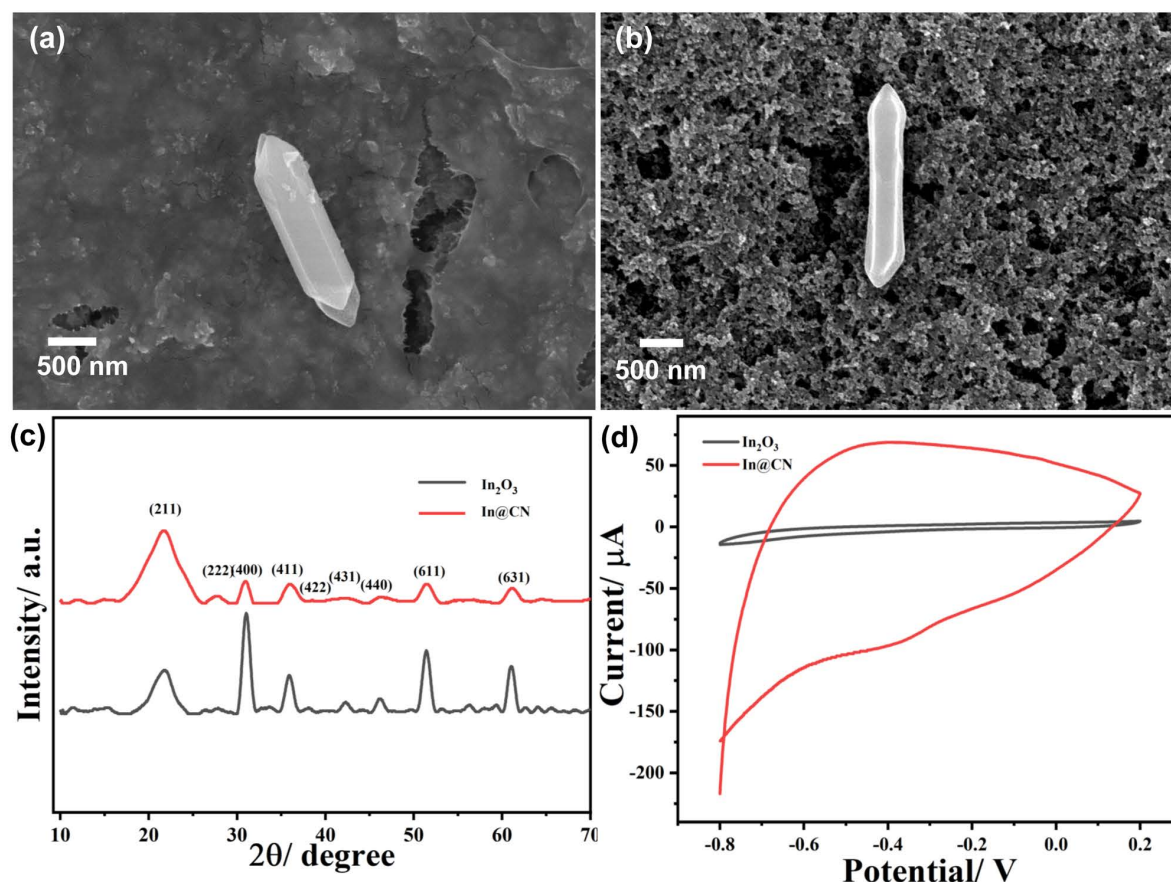


Figure 2. SEM images of (a) In@CN and (b) In_2O_3 ; XRD patterns (c) and CVs in 0.1 M PBS (pH = 7.0) containing 5 mM H_2O_2 , scan rate 50 mV s^{-1} of two electrocatalysts

图 2. (a) In@CN 的 SEM 图; (b) In_2O_3 的 SEM 图; (c) In@CN 和 In_2O_3 的 XRD 图; (d) In@CN 和 In_2O_3 在含 5 mM H_2O_2 的 0.1 M PBS 溶液中的 CV 图

3.2. 修饰电极的电化学表征

3.2.1. 电催化还原 H_2O_2 的表征

循环伏安法(Cyclic Voltammetry)是一种常用的电化学方法, 其原理是将三角波形的脉冲电压作用于电极系统, 以一定速率改变工作电极与电解液界面上的电位, 使电极表面能够发生不同的氧化还原反应, 通过记录和分析电流 - 电位曲线, 从而得知整个扫描范围发生了那些氧化还原反应。在本次实验中, 分别在两种不同的电解液中进行 CV 测定。在含 5 mM H_2O_2 的 0.1 M PBS 溶液中, 设置电位为 -0.8 到 0.2 V , 扫速为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在含 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 M KCl 溶液中, 设置电位为 -0.2 到 0.8 V , 扫速为 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

如图 2(d)所示, 在含 5 mM H_2O_2 的 0.1 M PBS 溶液中检测时, 与 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 的 CV 数据相比, $\text{In@CN}/\text{GCE}$ 展现出更大的阴极峰值电流和更低的还原电位值 -0.4 V , 其峰值电流明显高于 In_2O_3 。这说明 $\text{In@CN}/\text{GCE}$ 对 H_2O_2 的检测能力是明显优于 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 的。同时, 在含 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 M KCl 溶液中检测时, 如图 3(a)所示, In@CN 的峰值电流也优于 In_2O_3 , 展现其更优异的电化学性能。

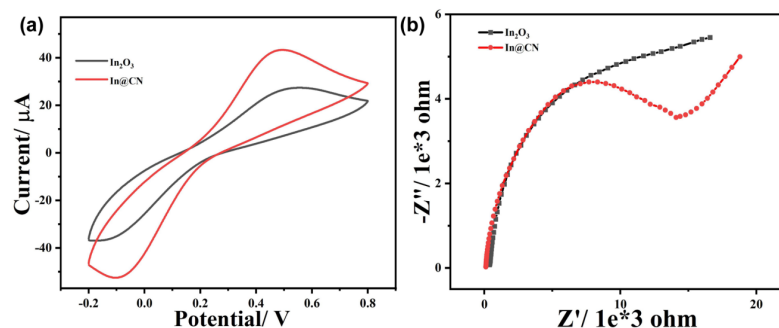


Figure 3. (a) CVs of two electrocatalysts and (b) EIS recorded in 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ + 0.1 M KCl solution
图 3. (a) $\text{In}@\text{CN}$ 和 In_2O_3 在含 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 M KCl 溶液中的 CV 图; (b) 在含 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 M KCl 溶液中 $\text{In}@\text{CN}$ 和 In_2O_3 测定的 EIS 图

3.2.2. 电化学阻抗谱(EIS)

电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy)是一种常用的电化学表征方法,其原理为通过测量目标系统阻抗随给定正弦波频率的变化从而得出该电极反应的动力学过程。在此种电化学方法中,一般用电子转移电阻 R_{et} 来衡量修饰电极的转移电子能力。分别将 $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 分别置于含 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 M KCl 溶液中,设置参数为在开路电位,频率为 0.01~100000 Hz,对其进行交流阻抗扫描。分析图 3(b)可知, $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 的半圆直径为 14.18 k Ω ,明显小于 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$,即 $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 表现出更低的电子转移电阻 R_{et} 值,这表明 $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 具有优异的导电性。

图 4(a)为 $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 在含 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的 0.1 M KCl 溶液中,电荷(Q)与时间的计时库仑曲线。根据 Cottrell 方程可以得出修饰电极的活性表面积:

$$Q(t) = \frac{2nFAcD^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{\text{dl}} + Q_{\text{ads}} \quad (\text{公式 1})$$

其中, c 是底物浓度(1×10^{-3} M), n 是电极反应中电子转移的数目($n = 1$), F 是法拉第常数($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), A 是有效表面积, D 是含 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的 0.1 M KCl 溶液的扩散系数($7.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), Q_{dl} 是双电层, Q_{ads} 是表面电荷。如图 4(b)所示, $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 的线性回归方程分别为 $Q(t) = 263.42t^{1/2} - 14.02$ ($R^2 = 0.995$)和 $Q(t) = 45.09t^{1/2} - 2.85$ ($R^2 = 0.985$)。通过对比图 4(b)中的斜率和 Cottrell 方程,计算可得, $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 的活性表面积分别为 0.878 和 0.150 cm^2 。由此可得 $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 相较于 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 具有更大的活性表面积,具有更强的检测 H_2O_2 的电化学性能。

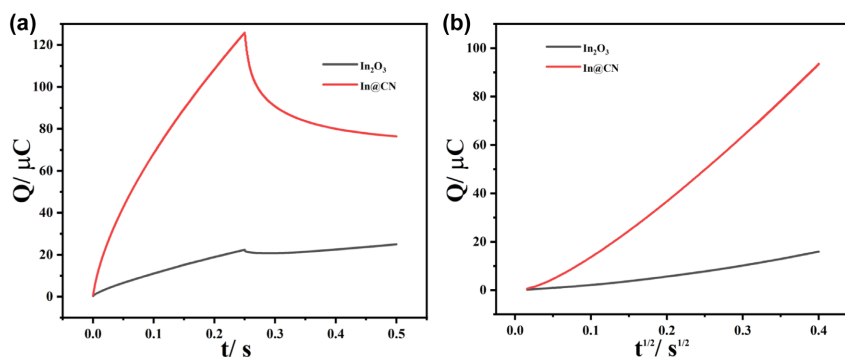


Figure 4. (a) Chronological Coulomb curve of charge (Q) versus time (t); (b) plots of $Q-t^{1/2}$ curves of the $\text{In}@\text{CN}$ and In_2O_3 in 0.1 M KCl solution containing 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

图 4. $\text{In}@\text{CN}$ 和 In_2O_3 在 0.1 M KCl 含有 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中的(a)电荷(Q)与时间(t)的计时库仑曲线; (b) $Q-t^{1/2}$ 曲线图

3.2.3. 传质过程

如图 5(a)(d)所示, 我们通过改变不同扫速探究其对峰值电流与电位的影响, 可以因此得出电极上反应的动力学规律。在本实验中, 通过循环伏安法在 $10\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的不同扫描速率下测量 In@CN/GCE 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 传感器上的电子转移过程和还原机理。将二者分别置于含 $5\text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 M KCl 溶液中, 依次设置扫描速率($10\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), 连接好电极后利用循环伏安法进行电化学测试。由图可以看出, 随着扫速的增加, In@CN/GCE 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 的氧化, 还原峰电流呈线性增大, 同时它们的氧化还原峰电位也分别往正和负方向移动。如图 5(b)(e)两者的还原峰电流值和扫描速度的线性关系式分别为 $I_{\text{pc}}(\mu\text{A}) = -0.4828v(\text{mV/s}) + 16.32$ ($R^2 = 0.996$) (In@CN)和 $I_{\text{pc}}(\mu\text{A}) = -0.3994v(\text{mV/s}) - 6.788$ ($R^2 = 0.999$) (In_2O_3)。如图 5(c)(f)可以看出, 两者的氧化峰电流都和扫描速率呈线性相关, 关系式分别为 $I_{\text{pa}}(\mu\text{A}) = 0.3613v(\text{mV/s}) + 18.61$ ($R^2 = 0.995$) (In@CN)和 $I_{\text{pa}}(\mu\text{A}) = 0.2491v(\text{mV/s}) + 8.829$ ($R^2 = 0.999$)说明当扫描速率增大时, 氧化还原反应的速率也会加快, 因此还原峰电流会随着扫描速率的增加而增大。电流强度与扫描速率都成线性关系, 从动力学角度来看 In@CN 和 In_2O_3 在玻碳电极上均发生的电化学反应是吸附控制的过程[25]。

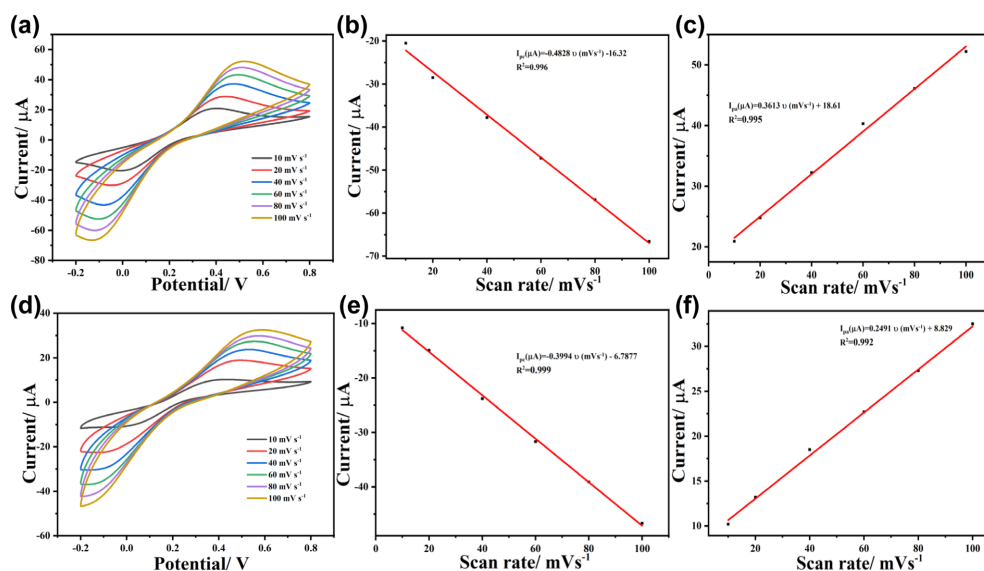


Figure 5. CVs of In@CN (a) and In_2O_3 (d) in $5\text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-} + 0.1\text{ M KCl}$ solution with different scan rate ($10\sim 100\text{ mV s}^{-1}$); (b) (e) and (c) (f) linear relationship of cathodic and anodic peak current (I_p) vs. scan rate

图 5. (a)(d) In@CN 及 In_2O_3 在含 $5\text{ mM } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 的 0.1 M KCl 溶液中以不同扫描速率($10\sim 100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)测定的 CV 图; (b) (e) In@CN 及 In_2O_3 阴极峰值电流(I_{pc})与扫描速率 v 的曲线图; (c)(f) In@CN 及 In_2O_3 阳极峰值电流(I_{pa})与扫描速率 v 的曲线图

3.2.4. 安培电流时间曲线

安培时间电流曲线($i-t$), 又称计时电流法, 是一种操作简单的电化学检测技术, 近年来被广泛应用于环境监测、食品安全检测和电化学研究等领域。其原理是向电化学体系的工作电极施加单电位阶跃或双电位阶跃后, 得出电流响应与时间的函数关系, 通过分析响应电流值和时间可以得出电流峰值和被测物浓度的关系, 可用于电极反应的机理研究。在本实验中, 设置起始电位为 -0.43 V , 烧杯中倒入 $20\text{ mL } 1.0\text{ M PBS}$ 缓冲溶液, 连接电极后加入磁子, 调整转速, 使其以缓慢的速率搅拌溶液。等曲线稳定后每间隔 100 s 加入 $500\text{ }\mu\text{L } 100\text{ mM}$ 的 H_2O_2 溶液。图 6(a)为 In@CN/GCE 电极的响应电流和时间的阶梯曲线图, 从图 6(b)我们可以看出, 随着时间的增加, H_2O_2 浓度增大, 其响应电流也依次稳定增大, 因此得出本实

验制备的 In@CN 材料对 H_2O_2 具有较好的传感性能。由图 6(b)所示, H_2O_2 在一定浓度范围内与响应电流值具有一定的线性关系, In@CN/GCE 上 H_2O_2 的还原反应的检测限为 0.3mM ($S/N = 3$), 根据线性方程 $I(\mu\text{A}) = 104.2 C(\text{mM}) - 105.1$ ($R^2 = 0.991$)可得反应的灵敏度高达 $104.2 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$ 。

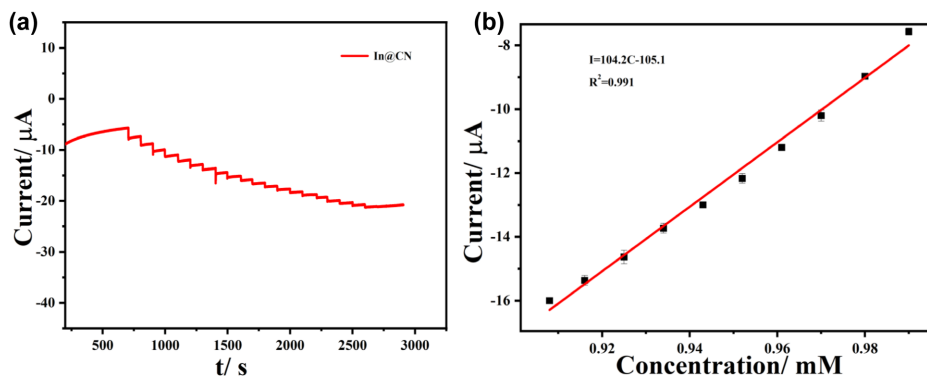


Figure 6. (a) The amperometric current-time curves of In@CN with the continuous injection of H_2O_2 in 0.1 M PBS ; (b) the calibration plot for H_2O_2 detection

图 6. (a) In@CN 在 1.0 M PBS 溶液中不同过氧化氢浓度的安培时间电流曲线; (b) 过氧化氢浓度和电流的线性图

3.3. 抗干扰和稳定性研究

为了研究其抗干扰性能, 我们选择了一些常见无机盐离子作为干扰项, 无机盐离子有 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} , 同时准备了抗坏血酸(AA)和尿酸(UA)两种生物小分子以探究 In@CN/GCE 的抗干扰性。连接好电极后, 将 In@CN/GCE 置于 $5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ 溶液中, 每间隔 100 秒将有 10 倍浓度的生物小分子以及 100 倍浓度无机盐离子混合的 0.1 M PBS ($\text{pH} = 7.0$)中。利用安培时间电流曲线测量其电化学信号响应, 结果如图 7(a)所示。加入干扰物后, 电化学信号没有显著变化, 这表明 In@CN/GCE 传感器具有良好的抗干扰性。

在稳定性研究测试中, 我们将同一支 In@CN/GCE 传感器在室温下保存 30 天, 在含 $5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ 的 0.1 M PBS 溶液中, 每隔五天利用循环伏安法对其进行电化学检测, 结果如图 7(b)所示。相比于第一次测定的结果, 后续测定的还原电流大小无明显变化($90\% \sim 105\%$), 这表明该传感器具有良好的稳定性。

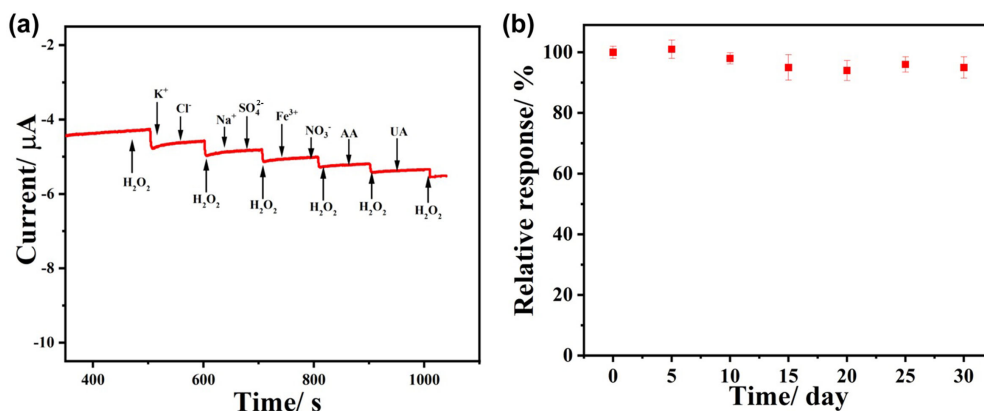


Figure 7. (a) Chronoamperometric curves of In@CN in 0.1 M PBS with the successive injection of $5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$, KCl , Na_2SO_4 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, AA and UA; (b) current responses of In@CN in 0.1 M PBS with $5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ in 30 days

图 7. (a) In@CN 在 100 mM 过氧化氢溶液中的安培时间电流曲线, 加入量为 10 倍浓度的生物小分子以及 100 倍浓度无机盐离子; (b) In@CN 在含 $5 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ 的 0.1 M PBS 溶液中的 30 天电流相对响应值图

4. 结论

本文以 $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 以及对苯二甲酸为原料, 以 DMF 溶液(N, N-二甲基甲酰胺)为溶剂, 制备了 $\text{In}@\text{CN}$ 并将其用于检测 H_2O_2 的电化学传感器中。通过扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)对 $\text{In}@\text{CN}$ 和其对比材料 In_2O_3 进行物理表征, 确定元素组成, 晶体结构和表面形态, 结果表明 $\text{In}@\text{CN}$ 材料已被成功制备。此外, 我们还对 $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 传感器进行了一系列的电化学表征。首先运用循环伏安法(CV)对其检测 H_2O_2 的能力进行测定, 测定结果表明 $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 明显优于其对照组 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 。然后, 利用电化学阻抗谱(EIS)和计时库仑曲线(Q-t)对 $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 和 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{GCE}$ 进行对比测试, 结果表明 $\text{In}@\text{CN}$ 修饰的工作电极具有优异的导电性以及更大的有效表面积。安培电流时间曲线图(i-t)也表明 H_2O_2 在特定浓度范围内与电流值呈线性相关, 其检测限为 0.3 mM ($S/N = 3$), 灵敏度高达 $104.2 \mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$ 。最后, 在抗干扰测试中, 加入干扰物后, 电化学信号没有显著变化。在稳定性测试中, 相比于第一次测定的结果, 后续测定的还原电流大小无明显变化(90%~105%), 这表明 $\text{In}@\text{CN}/\text{GCE}$ 具有良好的抗干扰性和稳定性。以上结论可证明 $\text{In}@\text{CN}$ 具有良好的电化学特性, 为检测 H_2O_2 的高灵敏电化学传感器的制备拓宽了思路。

参考文献

- [1] 刘军杰, 索振华. 过氧化氢在有机化工合成的应用[J]. 煤炭与化工, 2021, 44(12): 112-114.
- [2] 巫洁雯, 蔡晓君, 卢雯, 蔡静雯, 卢奕宏. 过氧化氢检测方法及其作为探针的应用[J]. 广东化工, 2023, 50(17): 144-146.
- [3] 林淑仪, 梁俊健, 曹学思, 丘勒红, 林夏纯, 陈欣, 何瑛, 杨爱君. 3 种常用过氧化氢检测方法的比较[J]. 现代食品, 2022, 28(19): 174-178.
- [4] Park, J., Noh, H., Suh, H., Ryu, D., Lee, H.J. and Lee, C. (2022) High-Performance Liquid Chromatography Using Diode Array Detector and Fluorescence Detector for Hydrogen Peroxide Analysis in Processed Fishery Foods. *Food Science and Biotechnology*, **32**, 27-37. <https://doi.org/10.1007/s10068-022-01165-1>
- [5] Mechoor, A., Berchmans, S. and Venkatachalam, G. (2023) Bimetallic Cu-Zn Zeolitic Imidazolate Frameworks as Peroxidase Mimics for the Detection of Hydrogen Peroxide: Electrochemical and Spectrophotometric Evaluation. *ACS Omega*, **8**, 39636-39650. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05535>
- [6] Zheng, X., Lian, Q., Zhou, L., Jiang, Y. and Gao, J. (2021) Peroxidase Mimicking of Binary Polyacrylonitrile-Cuo Nanoflowers and the Application in Colorimetric Detection of H_2O_2 and Ascorbic Acid. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **9**, 7030-7043. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c00723>
- [7] Zhao, C., Cui, H., Duan, J., Zhang, S. and Lv, J. (2018) Self-Catalyzing Chemiluminescence of Luminol-Diazonium Ion and Its Application for Catalyst-Free Hydrogen Peroxide Detection and Rat Arthritis Imaging. *Analytical Chemistry*, **90**, 2201-2209. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04544>
- [8] Jiang, X., Wang, H., Yuan, R. and Chai, Y. (2018) Functional Three-Dimensional Porous Conductive Polymer Hydrogels for Sensitive Electrochemiluminescence in Situ Detection of H_2O_2 Released from Live Cells. *Analytical Chemistry*, **90**, 8462-8469. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b01168>
- [9] Ye, S., Hu, J.J., Zhao, Q.A. and Yang, D. (2020) Fluorescent Probes for *in vitro* and *in vivo* Quantification of Hydrogen Peroxide. *Chemical Science*, **11**, 11989-11997. <https://doi.org/10.1039/d0sc04888g>
- [10] Dickinson, B.C. and Chang, C.J. (2008) A Targetable Fluorescent Probe for Imaging Hydrogen Peroxide in the Mitochondria of Living Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **130**, 9638-9639. <https://doi.org/10.1021/ja802355u>
- [11] Li, X., Duan, X., Yang, P., Li, L. and Tang, B. (2021) Accurate *in situ* Monitoring of Mitochondrial H_2O_2 by Robust SERS Nanoprobes with a Au-Se Interface. *Analytical Chemistry*, **93**, 4059-4065. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c05065>
- [12] Jiang, L., He, C., Chen, H., Xi, C., Fodjo, E.K., Zhou, Z., et al. (2021) *In situ* Monitoring of Hydrogen Peroxide Released from Living Cells Using a ZIF-8-Based Surface-Enhanced Raman Scattering Sensor. *Analytical Chemistry*, **93**, 12609-12616. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c02233>
- [13] Chang, C., Chen, Q. and Fan, G. (2021) Synergetic Enhancement of Electrochemical H_2O_2 Detection in a Nitrogen-Doped Carbon Encapsulated FeCo Alloy Architecture. *The Analyst*, **146**, 971-978.

- <https://doi.org/10.1039/d0an01806f>
- [14] Han, N., Hu, S., Zhang, L., Yi, S., Zhang, Z., Wang, Y., *et al.* (2022) CuCo-Cu@CoCH Stamen-Like Nanoarray Prepared by Co-Reduction for Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide. *Applied Surface Science*, **576**, Article 151879. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151879>
- [15] 刘建波, 陈昊, 赵佳瑞, 尚永辉, 许锦琼. 基于碳纳米管的过氧化氢电化学传感器的构置与应用[J]. 当代化工, 2023, 52(9): 2115-2118.
- [16] 王莹, 马冬云, 沈景辉, 景文慧, 赵丽曼, 袁寰, 李炳寅. 羧基化多壁碳纳米管修饰电极测定左氧氟沙星[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2024, 45(4): 76-81.
- [17] 王鑫, 章金明, 蒋晓薇, 韩雷云, 王莉莉, 黄燕霞, 游诚航, 华英杰, 王崇太. PW11Fe/CS/CNTs/C 复合膜电极的制备及在 H₂O₂ 电化学传感器中的应用[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2017, 56(5): 79-84.
- [18] 李益, 吴倩倩, 虞婷婷, 林婷, 陈晶莹, 陶佳音, 尉聪婷, 白红艳. 基于 AuPt/ β -CD-RGO 构建的 H₂O₂ 电化学传感器性能研究[J]. 纺织报告, 2023, 42(8): 7-12.
- [19] Achraf Ben Njima, M. and Legrand, L. (2022) Ag Nanoparticles-Oxidized Green Rust Nanohybrids for Novel and Efficient Non-Enzymatic H₂O₂ Electrochemical Sensor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **906**, Article 116015. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116015>
- [20] Song, X., Lin, Z., Hu, X. and Su, Z. (2024) An Electrochemical Catalyst of CUST-581 for Methanol Oxidation and Hydrogen Peroxide Detection. *Polyhedron*, **250**, Article 116845. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2024.116845>
- [21] Wu, Q., Zhou, X., Li, P., You, S., Ye, J., Bao, P., *et al.* (2023) Non-Enzymatic Electrochemical Sensor Based on Pt/MoSe₂ Nanomesh for the Detection of Hydrogen Peroxide. *Materials Chemistry and Physics*, **310**, Article 128496. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128496>
- [22] Ye, L.W., Yuan, Y.F., Zhang, D., Zhu, M., Yin, S.M., Chen, Y.B., *et al.* (2018) Heterogeneous Triple-Shelled TiO₂@NiCo₂O₄@Co₃O₄ Nanocages as Improved Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Materials Letters*, **232**, 228-231. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.131>
- [23] Mei, C., Hou, S., Liu, M., Guo, Y., Liu, T., Li, J., *et al.* (2021) MOF Derived ZnFe₂O₄ Nanoparticles Scattered in Hollow Octahedra Carbon Skeleton for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Applied Surface Science*, **541**, Article 148475. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148475>
- [24] 陈芳. 基于溶剂热法制备三氧化二铟的丙酮敏感特性研究[D]: [硕士学位论文]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [25] Yang, B., Bin, D., Zhang, K., Du, Y. and Majima, T. (2018) A Seed-Mediated Method to Design N-Doped Graphene Supported Gold-Silver Nanothorns Sensor for Rutin Detection. *Journal of Colloid and Interface Science*, **512**, 446-454. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.082>