

四氧化三钴的制备及在过氧化氢电化学传感器中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2022.01.001

许利剑 张 玲
唐思佳 唐曾民

湖南工业大学
生命科学与化学学院
湖南 株洲 412007

摘 要:以六水氯化钴、聚乙烯亚胺和辛胺为主要原料,通过水热法得到片状氢氧化钴($\text{Co}(\text{OH})_2$)前驱体,并进一步煅烧得到片状 Co_3O_4 电催化活性材料。采用滴涂法制备 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 修饰电极,通过循环伏安法和计时安培法对过氧化氢(H_2O_2)进行电化学检测分析,研究煅烧温度对所得到的 Co_3O_4 形貌以及 H_2O_2 检测性能的影响。结果表明:经 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧得到的 Co_3O_4 晶体为稳定的六方形片状结构,修饰电极 $200\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 对 H_2O_2 检测表现出最高的响应电流值,该电极电流响应值与 H_2O_2 浓度在 $0.01\sim 0.20\text{ mmol/L}$ 范围内具有良好线性关系,检测限为 $6.53\text{ }\mu\text{mol/L}(S/N=3)$,灵敏度为 $875.66\text{ }\mu\text{A}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)$;同时修饰电极 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 在对 H_2O_2 检测中表现出较好抗干扰能力。

关键词: Co_3O_4 ; H_2O_2 ; 煅烧温度; 修饰电极

中图分类号: TP212; O657

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2022)01-0001-08

引文格式:许利剑,张 玲,唐思佳,等.四氧化三钴的制备及在过氧化氢电化学传感器中的应用[J].包装学报,2022,14(1):1-8.

0 引言

过氧化氢(H_2O_2)具有很强的氧化性,常作为漂白剂广泛应用于食品包装、医疗健康、化工等行业。另外, H_2O_2 也是生物组织细胞中生物氧化酶的代谢产物之一。正常的 H_2O_2 浓度水平是维持细胞正常生理活动的关键;但 H_2O_2 浓度过高,会使细胞中毒,可能引起中枢神经系统疾病、心血管疾病、糖尿病,甚至癌症^[1]。因此,对 H_2O_2 进行灵敏、快速检测具有重要意义^[2]。目前,检测 H_2O_2 的方法有滴定法^[3]、荧光法^[5]、比色法^[5]、电化学法^[6]。其中,电化学法是一种非常有效的方法,具有操作简单、检测成本低

的特点^[7-10]。根据电极修饰材料, H_2O_2 电化学传感器可分为酶和非酶 H_2O_2 电化学传感器^[11]。经辣根过氧化物酶修饰的 H_2O_2 电化学传感器具有高的选择性和精密度,但易受环境影响(如温度、溶液pH等),出现不稳定^[12]。而非酶 H_2O_2 电化学传感器具有不易受温度、离子浓度、溶液pH以及有毒化学物质的影响,以及制备简单、重现性佳的优点。

一些贵金属及其含有贵金属的活性材料广泛用于非酶 H_2O_2 电化学传感器,如铂、钯、金、银等。贵金属是电化学还原 H_2O_2 的主要催化剂,催化效率高、稳定性好^[13],但贵金属昂贵和稀缺阻碍了其应用^[14]。因此,过渡金属氧化物成为构建 H_2O_2 电化学

收稿日期: 2021-11-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51874128);湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4273)

作者简介:许利剑(1980-),男,湖北黄冈人,湖南工业大学教授,博士(后),主要从事生物电化学研究,

E-mail: xlj235@hut.edu.cn

传感器的候选材料^[15]。作为一种过渡金属氧化物, Co_3O_4 拥有较好的化学稳定性、电子传导性和催化活性, 是 P 型半导体, 正极末端有 2 个 Co^{2+} 、2 个 Co^{3+} 和 4 个 O^{2-} , 负极末端有 2 个 Co^{3+} 和 4 个 O^{2-} , 这些离子极性位点有助于检测电荷^[16-19]。Xia S. Y. 等^[20]采用水热法制备了球体和立方体的 Co_3O_4 , 并对比分析了 Co_3O_4 的形貌对电化学检测 H_2O_2 性能的影响, 结果表明立方体 Co_3O_4 与电极的接触面积比球体 Co_3O_4 的大, 立方体 Co_3O_4 的修饰电极具有更好的灵敏度和更低的检出限, 该电化学传感器对 H_2O_2 检测的灵敏度为 $211.5 \mu\text{A}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)$, 线性范围为 $0.04 \sim 2.88 \text{ mmol/L}$, 检出限为 $1.208 \mu\text{mol/L}$ 。H. Khadhraoui 等^[21]采用溶胶-凝胶法在 ITO (indium tin oxide) 玻璃基板上生长 Co_3O_4 薄膜, 通过循环伏安法 (cyclic voltammetry, CV) 和安培法研究 Co_3O_4 修饰电极构建的传感器对 H_2O_2 的检测性能, 该电化学传感器对 H_2O_2 检测的灵敏度为 $1450 \mu\text{A}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)$, 线性范围为 $0.05 \sim 1.10 \text{ mmol/L}$, 检出限为 18 nmol/L , 同样也显示出优异的稳定性和高选择性。

本论文采用水热法合成片状 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 前驱体, 进一步通过煅烧得到片状 Co_3O_4 , 以片状 Co_3O_4 为电催化活性材料, 通过滴涂法构建 H_2O_2 电化学传感器。系统研究了煅烧温度对 Co_3O_4 形貌以及 H_2O_2 检测性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验试剂

六水氯化钴 ($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、辛胺 (octylamine)、全氟磺酸型聚合物溶液 (Nafion 溶液), 北京伊诺凯科技有限公司; 聚乙烯亚胺 (polyethyleneimine, BPEI)、盐酸多巴胺 (dopamine hydrochloride, HCl-DA), 北京伊诺凯科技有限公司; 氢氧化钠 (NaOH)、 H_2O_2 、尿酸 (uric acid, UA), 阿拉丁试剂 (上海) 有限公司; 抗坏血酸 (ascorbic acid, AA), 天津基准化学试剂有限公司。

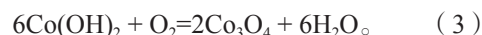
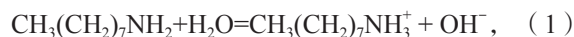
扫描电子显微镜 (SEM), TESCAN MIRA3 LMU 型, 捷克泰思肯 (中国) 有限公司; X 射线衍射仪 (XRD), Model D/Max-2500 型, 日本 Rigaku 公司; 电化学工作站, CHI440C 型, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 样品制备

称取 $2.4 \text{ g CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (物质的量为 10 mmol)

溶于 10 mL 水中, 配置浓度为 1 mol/L 的 CoCl_2 溶液; 将 3 g BPEI 溶于 15 mL 水中, 配置质量浓度为 0.2 g/mL 的 BPEI 溶液。先在体积为 20 mL 的反应瓶中依次加入 10 mL 分子水、 2 mL CoCl_2 (物质的量为 2 mmol) 溶液和 $300 \mu\text{L BPEI}$ 溶液, 搅拌并立即转入 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中; 然后往混合液中加入 1 mL 辛胺 (物质的量为 6 mmol), 继续搅拌并持续反应 60 min ; 最后离心洗涤收集样品, 并在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 12 h , 得到粉红色 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末样品。将得到的前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 置于管式炉中, 以 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至设定温度 ($200, 500, 800 \text{ }^\circ\text{C}$) 并维持该温度 10 h , 得到黑色 Co_3O_4 粉末。

水热过程中, 辛胺能与水作用释放 OH^- , 进而沉淀溶液中的 Co^{2+} , 得到粉红色 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 。特定温度下煅烧 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 得到黑色 Co_3O_4 的化学反应式如下:



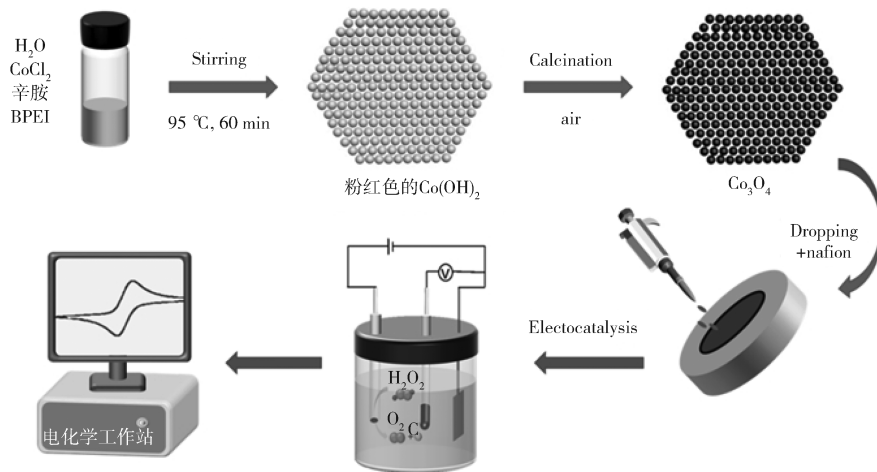
1.3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 修饰电极的制备

玻碳电极 (glass carbon electrode, GCE) 用尺寸为 $0.05 \mu\text{m}$ 的氧化铝粉末 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 进行抛光, 抛光至 GCE 表面呈现镜面; 将抛光好的 GCE 依次放入分子水、乙醇超声清洗后, 自然晾干, 常温下保存; 将 Co_3O_4 粉末超声分散于水溶液制备成 3 g/L 的悬浮液, 用移液枪取 $5 \mu\text{L}$ 悬浮液均匀滴涂于 GCE 表面, 红外灯下干燥; 然后用移液枪再取 $2 \mu\text{L}$ 质量分数为 0.05% 的 Nafion 溶液滴涂于修饰材料 GCE 表面, 自然晾干, 得修饰电极 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$, 分别命名为 $200\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 、 $500\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 、 $800\text{-Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 。

修饰电极 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 的制备流程如图 1 所示。

1.4 表征与测试

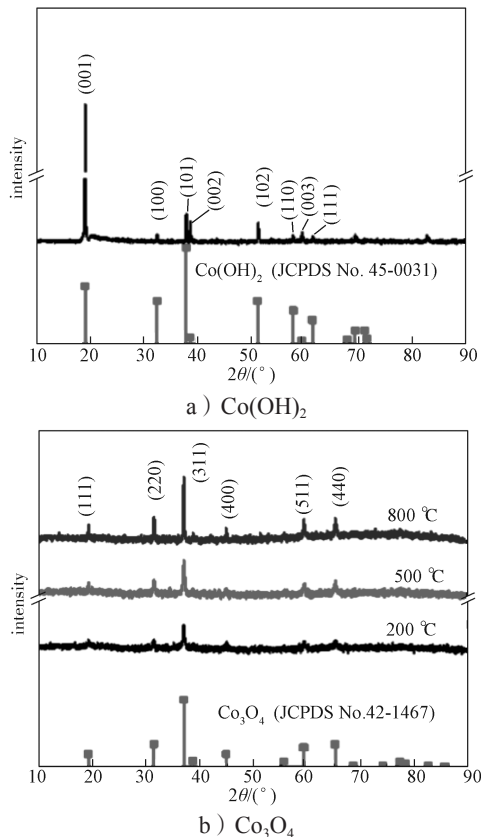
用扫描电子显微镜观察样品表面形貌; 用 X 射线衍射仪分析样品晶型和组成; 用电化学工作站测试修饰电极电化学性能, 采用三电极体系, 参比电极为饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE), 对电极为 Pt 片电极, 工作电极为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$, 电解液为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液; 在有无 H_2O_2 存在的 NaOH 电解质溶液 (质量浓度为 0.1 mol/L) 中, 电位为 $0 \sim 0.8 \text{ V}$, 电位扫描速率范围为 $10 \sim 100 \text{ mV/s}$, 用循环伏安法测试工作电极; 电位为 0.6 V 时, 用计时安培法测试工作电极, 检测工作电极与 H_2O_2 浓度的线性关系及抗干扰性。

图1 修饰电极 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 的制备流程Fig. 1 The preparation process of modified $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ electrode

2 结果与分析

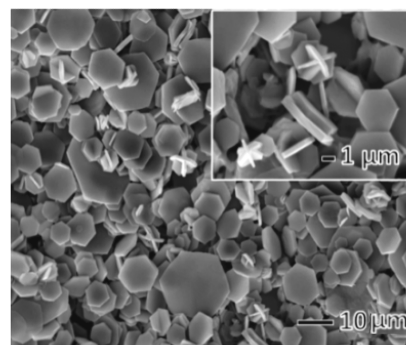
2.1 物相与形貌的表征

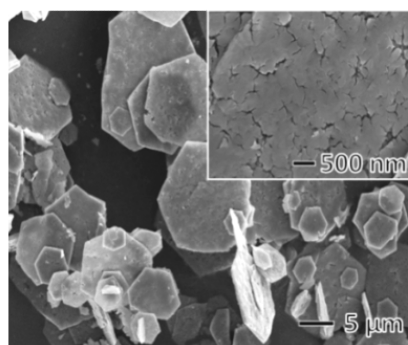
图2为通过水热法所制备的前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和经不同温度煅烧后得到的产物 Co_3O_4 的 XRD 图。

图2 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和不同煅烧温度下得到的 Co_3O_4 的 XRD 图Fig. 2 XRD patterns of $\text{Co}(\text{OH})_2$ and Co_3O_4 calcined at different temperatures

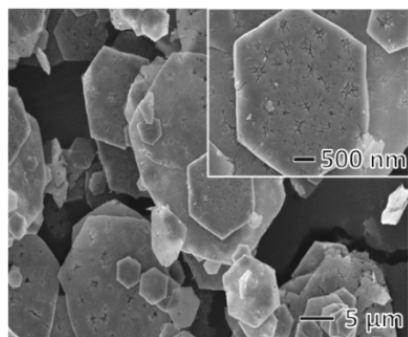
从图2a可以看出, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 在 2θ 为 19.1° 表现出极强的衍射峰, 在 32.4° , 37.8° , 38.5° , 51.3° , 57.9° , 59.8° 和 61.6° 出现了弱的衍射峰。以上衍射峰分别对应了 $\text{Co}(\text{OH})_2$ (JCPDS No. 45-0031) 的 (001)、(100)、(101)、(002)、(102)、(110)、(003) 和 (111) 晶面。经过 200°C 煅烧后, 粉末颜色由粉红色变成黑色, XRD 曲线也有明显变化 (见图2b)。在 19.3° , 31.8° , 36.8° , 44.9° , 59.5° , 65.6° 出现了 Co_3O_4 的衍射峰, 分别对应 Co_3O_4 (JCPDS No. 42-1467) 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面, 表明所制备的材料为 Co_3O_4 晶体; 并没有检测到如 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 CoO 等杂质的衍射峰, 说明得到了比较纯净的 Co_3O_4 晶体。值得注意的是, 随着煅烧温度的升高, 所得样品的形貌改变, 但并没有影响 Co_3O_4 的晶型, 说明此方法制备的 Co_3O_4 晶体结构稳定性好。

图3为前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和经不同温度煅烧后得到的 Co_3O_4 的 SEM 图。

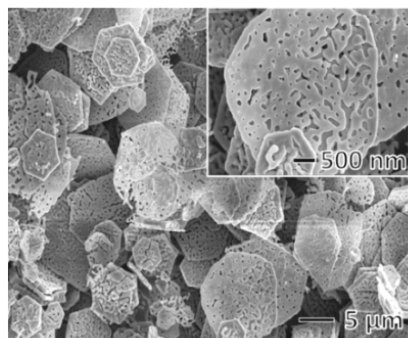
a) $\text{Co}(\text{OH})_2$



b) 经 200 °C 煅烧的 Co_3O_4



c) 经 500 °C 煅烧的 Co_3O_4



d) 经 800 °C 煅烧的 Co_3O_4

图 3 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和不同煅烧温度下得到的 Co_3O_4 的 SEM 图

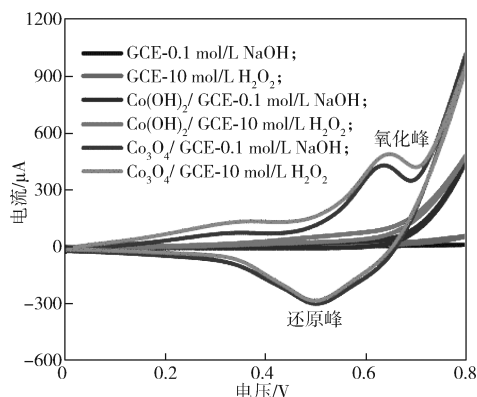
Fig. 3 SEM of $\text{Co}(\text{OH})_2$ and Co_3O_4 obtained at different calcination temperatures

由图 3a 可知, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 为二维的六边形片状结构, 单片长度在 4~15 μm 之间, 厚度在 200~800 nm 之间。经过 200 °C (见图 3b) 和 500 °C (见图 3c) 煅烧后的 Co_3O_4 仍保持着六边形片状结构, 尺寸也没有发生明显的变化, 但是可以看出, 当温度超过 200 °C 片状 Co_3O_4 表面开始产生裂痕现象。裂痕的产生可能是由于在煅烧过程中 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的缓慢氧化分解产生的水蒸发所致, 这种裂痕结构或许可在一定程度上增加片状 Co_3O_4 的表面积, 从而提供更多的活性催化位点。经过 800 °C 煅烧后 (见图 3d), 片状 Co_3O_4 存在略

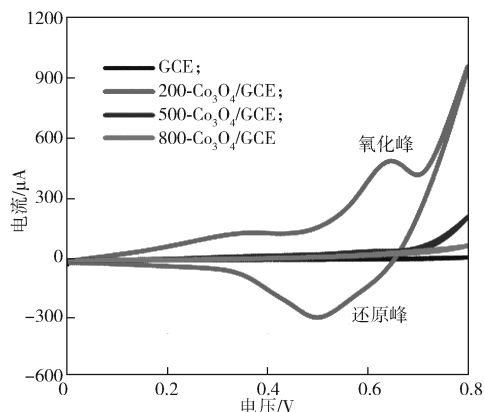
微的变形, 表面光滑并未出现裂痕结构, 但是分布了孔径较大的孔结构。这可能是由于煅烧温度过高, 样品经熔融并重结晶而引起体积收缩, 最终形成孔结构。

2.2 电化学性能表征

为了研究 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 的电化学性能, 采用循环伏安法进行测试, 不同修饰电极的 CV 曲线如图 4 所示。测试条件包括: 1) 电解液中 H_2O_2 的浓度为 10 mmol/L; 2) 电位范围为 0~0.8 V; 3) 扫描速率为 50 mV/s。



a) 不同修饰电极



b) GCE 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$

图 4 不同修饰电极的 CV 曲线

Fig. 4 CV diagram of different modified electrodes

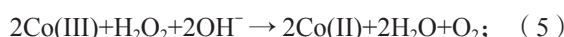


彩图

由图 4a 可知, 在浓度为 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中, 修饰电极 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 在 0.628 V 处有一明确的氧化还原峰 (紫色曲线), 其反应可表示为



添加 H_2O_2 后, 修饰电极 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 的氧化峰峰电流有明显增强 (棕色曲线), 其反应可表示为



而裸 GCE 电极和修饰电极 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{GCE}$ 在有无 H_2O_2 存在下均未出现明显的氧化还原峰, 说明裸 GCE 和修饰电极 $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{GCE}$ 对 H_2O_2 并无响应。由此可知 Co_3O_4 非酶电化学传感器可以用于检测 H_2O_2 。

由图 4b 可知, 在不同煅烧温度下得到的修饰电极 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 中, 修饰电极 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 的氧化峰电流最强, 可见煅烧温度对 Co_3O_4 的 H_2O_2 电化学检测性能具有明显影响。

以修饰电极 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 为分析对象, 通过改变扫描速率, 分析该修饰电极在检测过程的电催化动力学行为。不同扫描速度下 (10~100 mV/s) 修饰电极 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 的 CV 曲线以及峰电流与扫描速率的关系如图 5 所示。

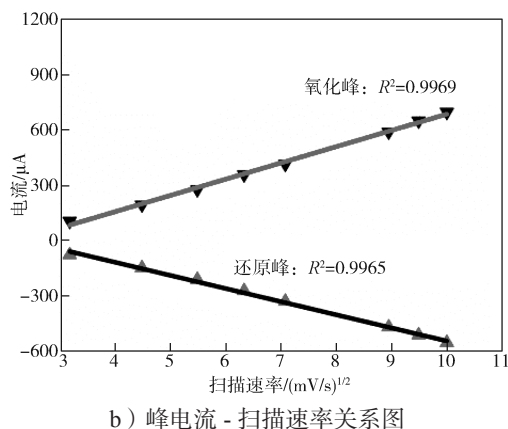
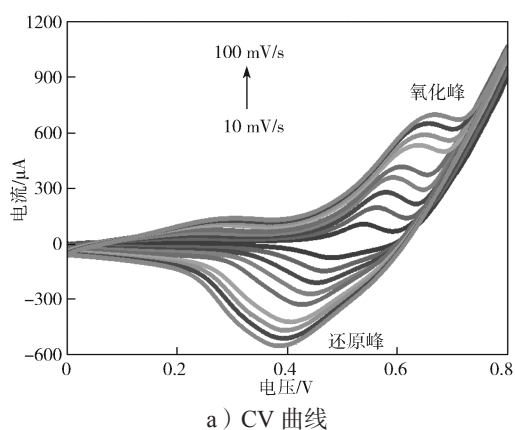


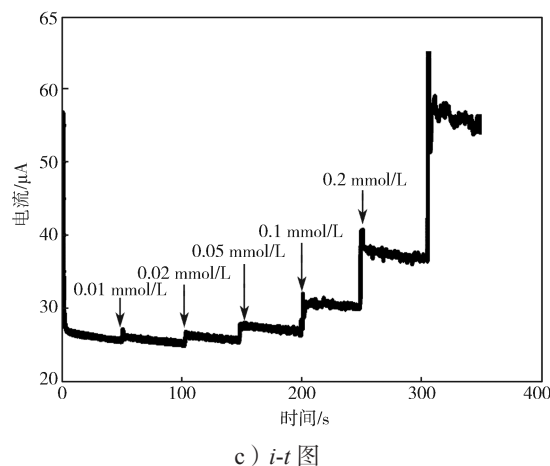
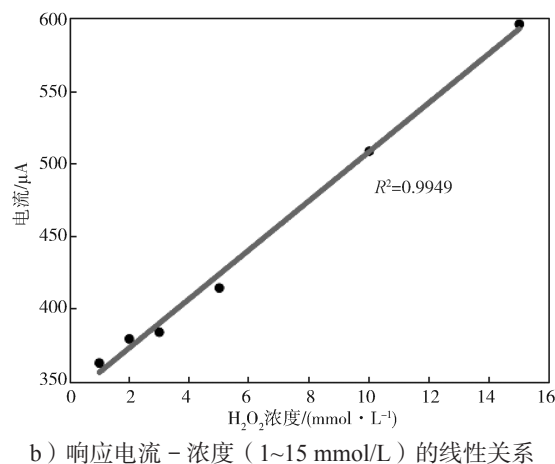
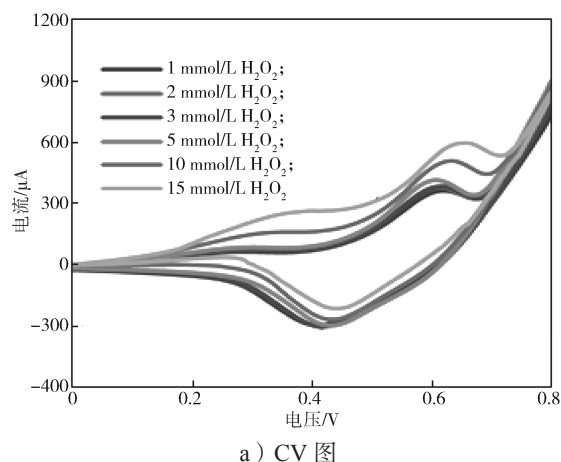
图 5 修饰电极 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 在 0.1 mol/L NaOH 电解液中的电化学行为

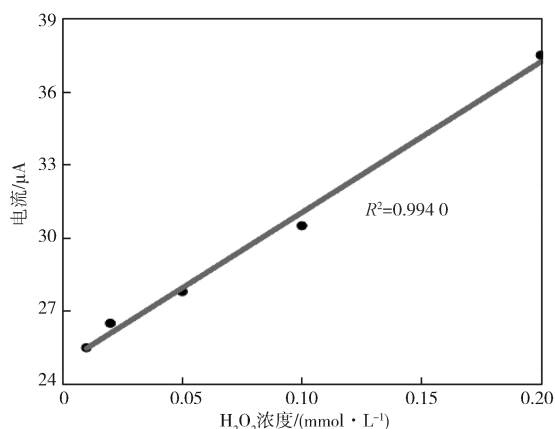
Fig. 5 The electrochemical behavior of 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ in 0.1 mol/L NaOH solution

由图 5 可知, 氧化峰、还原峰峰电流的大小与扫描速率之间均表现出良好的线性关系, 揭示了电极基底材料在电解液溶液中的电化学过程是扩散控制, 即 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 电极表面反应是一个典型的扩散控制

过程; 此外, 随着扫描速度的增大, 氧化峰的峰电位右移, 还原峰的峰电位左移, 说明该电化学过程有动力学弛豫现象, 是一个准可逆过程^[22-23]。

为确定修饰电极 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 检测 H_2O_2 的性能参数, 本研究利用循环伏安法和计时安培法分别考察电流响应值与 H_2O_2 浓度的线性关系, 测试结果如图 6 所示。





d) 响应电流 - 浓度 (0.01~0.20 mmol/L) 的线性关系

图 6 响应电流峰值与 H_2O_2 浓度的线性关系

Fig. 6 Linear relationship between concentration of H_2O_2 and the peak current

由图 6 可知: 1) 当 H_2O_2 浓度逐渐从 1 mmol/L 增加至 15 mmol/L, 峰电流值也逐渐上升, 这再次说明了修饰电极 200- Co_3O_4 /GCE 对 H_2O_2 浓度有灵敏的响应。2) 在较高浓度 1~15 mmol/L 范围内, 峰电流与浓度表现出良好的线性关系。3) 在 0.6 V 外加电

压下, 向体系中 (NaOH 溶液浓度为 0.1 mol/L) 滴加 H_2O_2 时, 电流信号也是迅速增大, 此时 H_2O_2 的浓度比较低, 说明电极对 H_2O_2 有较高的电催化活性。4) 修饰电极 200- Co_3O_4 /GCE 在较低浓度 0.01~0.20 mmol/L 之间响应电流与 H_2O_2 浓度呈现良好的线性关系, 其线性回归方程为 $I = 61.8657C + 24.8582$ ($R^2 = 0.9940$), 其中 I 表示响应电流 (μA), C 表示 H_2O_2 浓度。

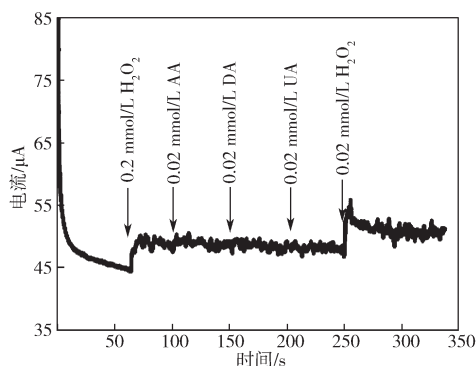
根据上述得到的线性回归方程, 可进一步计算 200- Co_3O_4 /GCE 对 H_2O_2 浓度检测的检测限 (LOD), 该检测限值为 $6.53 \mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$, $\text{LOD} = 3\sigma/S$, 其中 σ 表示在空白电解液中做 10 次平行测试后的标准偏差, S 表示校准曲线的斜率), 灵敏度为 $875.66 \mu\text{A}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)$, 响应时间小于 5 s。将本电极与已经报道的 Co_3O_4 电极的性能进行比较, 结果如表 1 所示。由表可知, 修饰电极 200- Co_3O_4 /GCE 表现出较低的灵敏度和较低检测限。通过对比 Co_3O_4 的尺寸, 修饰电极 200- Co_3O_4 /GCE 中的 Co_3O_4 尺寸远远大于其他文献中 Co_3O_4 的尺寸, 尺寸较大的 Co_3O_4 颗粒拥有较小的比表面积, 削弱了其催化活性, 从而表现出较低的灵敏度和较低检测限。

表 1 Co_3O_4 /GCE 与已报道的 H_2O_2 检测电极的性能比较

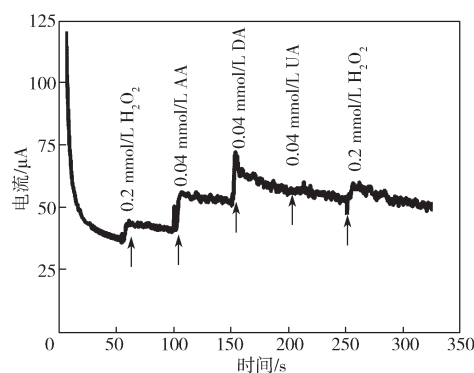
Table 1 Performance comparison of 200- Co_3O_4 /GCE with previous H_2O_2 detection electrodes

修饰电极	颗粒参数	线性范围 / ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	检出限 / ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	灵敏度 / ($\mu\text{A}\cdot(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$)	参考文献
Co_3O_4 NPs /GCE	大小: $\approx 10 \text{ nm}$	$4.0 \times 10^{-3} \sim 2.2$	0.105	959.79	[16]
Co_3O_4 /GCE	大小: $\approx 130 \text{ nm}$	$0.05 \times 10^{-3} \sim 1.10$	0.018	1450	[21]
Co_3O_4 NCs /GCE	大小: $4 \sim 5 \mu\text{m}$ 厚度: $40 \sim 50 \text{ nm}$	$0.1 \times 10^{-3} \sim 2.0$	0.28		[23]
200- Co_3O_4 /GCE	大小: $4 \sim 15 \mu\text{m}$ 厚度: $200 \sim 800 \text{ nm}$	$0.01 \sim 0.20 \times 10^3$	6.53	875.66	本文

修饰电极 200- Co_3O_4 /GCE 对常见干扰物抗坏血酸 (ascorbic acid, AA)、多巴胺 (dopamine, DA)、尿酸 (uric acid, UA) 的响应情况如图 7 所示。



a) 浓度为 0.02 mol/L 的干扰物



b) 浓度为 0.04 mol/L 的干扰物

图 7 修饰电极 200- Co_3O_4 /GCE 的抗干扰性

Fig. 7 Anti-interference performance of 200- Co_3O_4 /GCE

由图 7a 可知, 修饰电极 200- Co_3O_4 /GCE 对浓度

为 0.2 mmol/L 的 H_2O_2 具有明显的电流响应, 而对浓度为 0.02 mmol/L 的 AA、DA 及 UA 几乎没有峰值电流波动, 且在 AA、UA 及 DA 同时存在的情况下, 再次加入 H_2O_2 后, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 依然对 H_2O_2 具有强烈的电流响应; 由图 7b 可知, 电解液中 AA、DA 的浓度超过 0.04 mmol/L, 会对 H_2O_2 的检测造成干扰。由此可见, 该修饰电极在检测 H_2O_2 的过程中容易受干扰物的影响。由反应式 (5) 可知, 由于 H_2O_2 参与了 Co 元素的氧化还原过程, 因此引起氧化还原峰值的变化, 然而该氧化还原峰并非 H_2O_2 的特征峰, 因此该电极表现出较低的选择性。该现象可能也发生在其他的 Co_3O_4 电化学传感器中。根据目前的报道, 二维结构的过渡金属氧化物是一种理想型的贵金属载体, 通过在表面负载少量贵金属, 可有效提高金属氧化对 H_2O_2 的检测性能^[22], 这为改善 Co_3O_4 电化学传感器的性能提供了有价值的参考。

3 结论

本研究通过水热法合成前驱体 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 六方纳米片, 经过煅烧处理获得 Co_3O_4 六方纳米片电催化材料, 并进一步构建出 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 电化学传感器用于 H_2O_2 的检测。最优条件下得到的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 电极检测 H_2O_2 时, 在 0.6 V 外加电压下电流响应值最大, 并且在较低浓度 0.01~0.20 mmol/L 之间灵敏度为 $875.66 \mu\text{A}/(\text{mmol L}^{-1} \text{cm}^2)$, 检测限为 $6.53 \mu\text{mol/L}$; 由于合成得到的 Co_3O_4 六方纳米片具有较大的尺寸, 因而与已报道的非酶 H_2O_2 电化学传感器比较, 该修饰电极 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ 并未表现出极佳的电化学检测性能。

在未来的研究中, 可通过负载少量的贵金属 (如 Ag, Pt 等), 进一步提高基于 Co_3O_4 的电化学传感器的检测性能。

参考文献:

- [1] SUN Y J, LUO M C, MENG X X, et al. Graphene/Intermetallic PTPB Nanoplates Composites for Boosting Electrochemical Detection of H_2O_2 Released from Cells[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(6): 3761–3767.
- [2] ZHANG W Z, CHEN H, YANG M H, et al. Electrochemical Assay for Detection of Circulating Tumor Cells Based on LiFePO_4 as Electrochemical Probe[J]. *Materials Letters*, 2020, 276: 128219.
- [3] FANG K C, CHU C H, HSU C P, et al. A Novel Ultra-Low Detection Limit Hydrogen Peroxide Sensor Based on Horseradish Per-Oxidase Immobilized Polyaniline Film[J]. *ECS Transaction*, 2014, 64(16): 45–50.
- [4] ALBERS A E, OKREGLAK V S, CHANG C J. A FRET-Based Approach to Ratiometric Fluorescence Detection of Hydrogen Peroxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(30): 9640–9641.
- [5] CHEN S, HAI X, CHEN X W, et al. In Situ Growth of Silver Nanoparticles on Graphene Quantum Dots for Ultrasensitive Colorimetric Detection of H_2O_2 and Glucose[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(13): 6689–6694.
- [6] EL ZANOWSKA H, ABU-IRHAYEM E, SKRZYNECKA B, et al. Hydrogen Peroxide Detection at Electrochemically and Sol-Gel Derived Ir Oxide Films[J]. *Electroanalysis*, 2004, 16(6): 478–490.
- [7] ZHANG X M, MAO Z X, ZHAO Y X, et al. Highly Sensitive Electrochemical Sensing Platform: Carbon Cloth Enhanced Performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ Nanocomposite for Detection of H_2O_2 [J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55(13): 5445–5457.
- [8] HE Q G, LIU J, FENG J X, et al. Sensitive Voltammetric Sensor for Tryptophan Detection by Using Polyvinylpyrrolidone Functionalized Graphene/GCE[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(1): 125.
- [9] LIU J, SUN L L, LI G L, et al. Ultrasensitive Detection of Dopamine via Electrochemical Route on Spindle-Like $\text{A-Fe}_2\text{O}_3$ Mesocrystals/rGO Modified GCE[J]. *Materials Research Bulletin*, 2021, 133: 111050.
- [10] HE Q G, WU Y Y, TIAN Y L, et al. Facile Electrochemical Sensor for Nanomolar Rutin Detection Based on Magnetite Nanoparticles and Reduced Graphene Oxide Decorated Electrode[J]. *Nanomaterials*, 2019, 9(1): 115.
- [11] SHAIK D P M D, KUMAR M V S, REDDY P N K, et al. High Electrochemical Performance of Spinel Mn_3O_4 over Co_3O_4 Nanocrystals[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2021, 1241: 130619.
- [12] MEI L, ZHANG P C, CHEN J Y, et al. Non-Enzymatic Sensing of Glucose and Hydrogen Peroxide Using a Glassy Carbon Electrode Modified with a Nanocomposite Consisting of Nanoporous Copper, Carbon Black and Nafion[J]. *Microchimica Acta*, 2016,

- 183(4): 1359–1365.
- [13] JEONG W, YIN C L, HUI K S, et al. Enhanced Electrochemical Reduction of Hydrogen Peroxide by Co_3O_4 Nanowire Electrode[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28: 16672–16678.
- [14] JIANG P F, TAN M D, ZHAO L, et al. A Novel Electrochemical DNA Detection Method Based on Bio-Barcode/Gold Label Silver Stain Dual Amplification[J]. *Materials Express*, 2020, 10(2): 206–213.
- [15] LIANG R B, DU Y Q, XIAO P, et al. Transition Metal Oxide Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Developments[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(5): 1248.
- [16] WANG M, JIANG X D, LIU J J, et al. Highly Sensitive H_2O_2 Sensor Based on Co_3O_4 Hollow Sphere Prepared via a Template-Free Method[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 182: 613–620.
- [17] 田曼丽, 田亮亮. 片状 Co_3O_4 多孔材料的制备及其在葡萄糖电化学传感器中的应用[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(9): 264–268.
TIAN Manli, TIAN Liangliang. Preparation of Porous Co_3O_4 Flake and Its Application in Electrochemical Glucose Sensor[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(9): 264–268.
- [18] LU Y, DENG B L, LIU Y B, et al. Nanostructured Co_3O_4 for Achieving High-Performance Supercapacitor[J]. *Materials Letters*, 2021, 285: 129101.
- [19] LU Y, LIU Y B, MO J M, et al. Construction of Hierarchical Structure of Co_3O_4 Electrode Based on Electrospinning Technique for Supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853: 157271.
- [20] XIA S Y, YU M Q, HU J Y, et al. A Model of Interface-Related Enhancement Based on the Contrast Between Co_3O_4 Sphere and Cube for Electrochemical Detection of Hydrogen Peroxide[J]. *Electrochemistry Communications*, 2014, 40: 67–70.
- [21] KHADHRAOUI H, OTHMANIA, KOUKIA, et al. A Highly Sensitive and Selective Non-Enzymatic Hydrogen Peroxide Sensor Based on Nanostructured Co_3O_4 Thin Films Using the Sol-Gel Method[J]. *Electroanalysis*, 2021, 33(1): 152–159.
- [22] PEI Y J, HU M, TANG X Y, et al. Ultrafast One-Pot Anodic Preparation of Co_3O_4 /Nanoporous Gold Composite Electrode as an Efficient Nonenzymatic Amperometric Sensor for Glucose and Hydrogen Peroxide[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1059: 49–58.
- [23] KANNAN P, MAIYALAGAN T, PANDIKUMAR A, et al. Highly Sensitive Enzyme-Free Amperometric Sensing of Hydrogen Peroxide in Real Samples Based on Co_3O_4 Nanocolumn Structures[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(17): 2292–2302.

(责任编辑: 邓 彬)

Preparation of Co_3O_4 and Its Application in Electrochemical Detection of H_2O_2

XU Lijian, ZHANG Ling, TANG Sijia, TANG Zengmin

(College of Life Sciences and Chemistry, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Herein, the cobalt hydroxide is firstly prepared by hydrothermal method using cobalt chloride ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), polyethyleneimine (BPEI), and octylamine. Then, the Co_3O_4 is prepared by thermal decomposition of cobalt hydroxide. The Co_3O_4 /glass carbon electrode ($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$) is fabricated by dropping Co_3O_4 suspension on surface of GCE and is applied to detect the hydrogen peroxide (H_2O_2) through the cyclic voltammetry and timing ampere response. The effects of calcination temperature on shape of Co_3O_4 and performance of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ to detect H_2O_2 are systematically studied. The results demonstrate that the Co_3O_4 prepared at annealing temperature of 200°C presents a hexagonal nanoplates shape and the 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ shows the highest response current value to H_2O_2 . The current response of the 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ has a good linear relationship with the concentration of H_2O_2 in the range of $0.01\sim 0.20\text{ mmol/L}$, the detection limit is $6.53\text{ }\mu\text{mol/L}$ ($S/N=3$), and the sensitivity is $875.66\text{ }\mu\text{A}/(\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^2)$. In addition, 200- $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{GCE}$ also shows a good anti-interference ability for H_2O_2 detection.

Keywords: Co_3O_4 ; H_2O_2 ; calcination temperature; modified electrode