

## 维生素 B<sub>12</sub> 修饰电极及其催化氧还原性质的研究

郑东红 陆天虹

张存中 李国铮

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022) (山东大学化学系, 济南 250100)

**摘要** 发现维生素 B<sub>12</sub> 能吸附在经阳极化处理的玻碳电极上, 从而制成稳定的维生素 B<sub>12</sub> 修饰玻碳电极. 详细研究了此电极的电化学性质, 并发现此修饰电极能有效地催化分子氧的二电子还原.

**关键词:** 维生素 B<sub>12</sub>, 化学修饰电极, 电催化, 氧还原

维生素 B<sub>12</sub> (VB<sub>12</sub>) 是一种重要的生物分子, 其电化学研究工作已广泛开展<sup>[1]</sup>. 人们发现 VB<sub>12</sub> 除了具有良好的电化学活性外, 还是一种很好的催化剂. 它已经被用于多种体系的电催化研究. 如: 卤代烷烃的还原<sup>[2-5]</sup>, 半胱氨酸和谷胱甘肽的氧化以及胱氨酸的还原<sup>[6]</sup>, 分子氧的还原<sup>[7,8]</sup>等. 这些报导多数是将 VB<sub>12</sub> 溶液直接滴在玻碳或热解石墨电极上, 干燥后使用. 但玻碳电极对 VB<sub>12</sub> 吸附不牢, 经几圈扫描催化剂即会脱落<sup>[8]</sup>; 而热解石墨对 VB<sub>12</sub> 吸附在中性或碱性溶液中较牢固, 但在酸性溶液中不稳定<sup>[7]</sup>. 为了拓宽 VB<sub>12</sub> 的电催化应用, 需要有更适合的修饰电极. 本文发现了 VB<sub>12</sub> 可以吸附在经阳极化处理的玻碳电极上, 制成稳定性和电化学响应均良好的 VB<sub>12</sub> 修饰电极.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂与溶液

VB<sub>12</sub> 购自美国 Sigma 公司, 纯度 >99% (质量分数), 使用前未经处理. 其它试剂均为分析纯. 实验中所用缓冲溶液均为 Britton-Robinson 缓冲溶液 (0.04mol·L<sup>-1</sup> 硼酸, 磷酸, 乙酸 + 不同量 0.2mol·L<sup>-1</sup> NaOH). 溶液均用三次蒸馏水配制. 电化学实验前, 如未指明均为通高纯氮除氧.

#### 1.2 仪器

电化学测量系统采用美国 PAR 公司生产的 173 型恒电位仪, 175 型信号发生器, 和英国产 ECO INSTRUMENT 100 型 XY 记录仪. 采用三电极系统, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为铂丝, 工作电极为玻碳电极. 其几何面积为 0.03cm<sup>2</sup>. 工作电极使用前顺序用 0.3μm 和 0.05μm 抛光铝粉抛光至镜面, 然后用超声波清洗, 最后用三次蒸馏水淋洗干净.

玻碳电极的阳极化处理在 pH 7.0 的磷酸缓冲液中进行. 先将电极电位恒定在 +2.0V (vs. SCE) 三分钟, 然后在 +0.6- -1.2V 区间内循环扫描, 直至伏安图稳定为止. 为了吸附 VB<sub>12</sub>, 将此电极在含 VB<sub>12</sub> 的溶液在 +0.6- -1.2V 区间内循环扫描, 直至稳定, 即制成 VB<sub>12</sub> 修饰玻碳电极 (VB<sub>12</sub>/GCE).

## 2 结果与讨论

### 2.1 VB<sub>12</sub>/GCE 的电化学性质

图 1(A) 所示为阳极化处理玻璃碳电极的循环伏安图. 发现经过阳极化处理, 电极背景电流明显增大, 另外位于 0 V 附近有一对氧化还原峰. 这是因为玻璃碳电极表面有醌式基团形成, 并且可发生下列反应<sup>[9,10]</sup>:

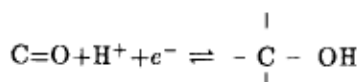


图 1(B) 所示为 VB<sub>12</sub>/GCE 的循环伏安图. 比较两图可发现吸附 VB<sub>12</sub> 后, 背景电流有所降低, 这可能表明电极表面有部分氧基团与 VB<sub>12</sub> 作用. 图 1(B) 中位于 0.1V 和 -0.8V 附近的两对氧化还原峰, 分别对应于 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> 和 Co<sup>2+</sup>/Co<sup>1+</sup> 的氧化还原. 文献<sup>[11]</sup>报导由于第六配体 CN<sup>-</sup> 的影响, VB<sub>12</sub> 发生直接的二电子还原, 即 Co<sup>3+</sup> → Co<sup>1+</sup>. 图 1(B) 的结果表明在扫描过程中 VB<sub>12</sub> 的 CN<sup>-</sup> 已逐渐脱去, 其位置被水或其他基团取代<sup>[6]</sup>. 不同扫速下的 VB<sub>12</sub>/GCE 的循环伏安图显示出, 这两对峰的峰电流与扫速成正比, 表现出表面波特征.

图 2 所示为不同 pH 值下, VB<sub>12</sub>/GCE 的循环伏安图. 可以发现随着 pH 值的减小, 两对峰的峰电流均有所增加. -0.8V 附近的氧化还原峰的峰电位随 pH 值变化不大, 这可能是由于电极的吸附作用对 VB<sub>12</sub> 的影响, 而使得其 Co<sup>2+</sup>/Co<sup>1+</sup> 之间的变化不涉及到氢离子的得失. 而 0 V 附近的氧化还原峰的峰电位随 pH 值变化较大, 其变化规律如图 3 所示. 从图可以发现三段不同性质的变化区间, pH > 6.9, 5.1 < pH < 6.9, pH < 5.1. 根据文献报导<sup>[6]</sup> 我们将 VB<sub>12</sub> 中含 Co<sup>3+</sup> 或

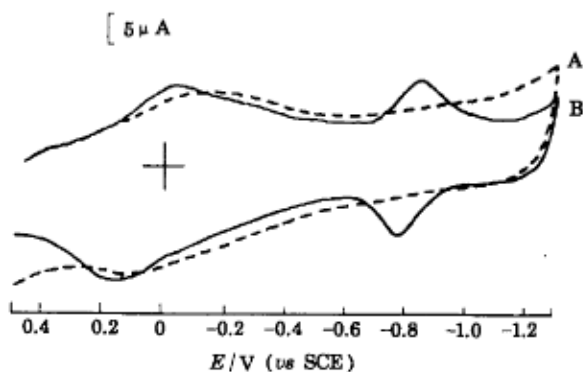


图 1 阳极化处理玻璃碳电极吸附 VB<sub>12</sub> 之前 (A) 和之后 (B) 的循环伏安图

Fig.1 Cyclic voltammograms of the anodized glassy carbon electrode in pH=7.0 buffer solutions before(A) and after(B) adsorption of vitamin B<sub>12</sub>  
scan rate: 100mV·s<sup>-1</sup>,  
initial potential: 0.5V

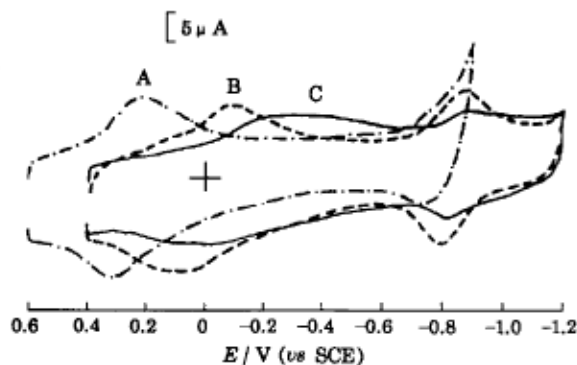


图 2 VB<sub>12</sub> 修饰玻璃碳电极在不同 pH 值下的循环伏安图

Fig.2 Cyclic voltammograms of vitamin B<sub>12</sub> modified glassy carbon electrode  
(A) pH=2.0, (B) pH=7.0,  
(C) pH=10.0; scan rates: 100mV·s<sup>-1</sup>

Co<sup>2+</sup> 的四种可能状态列于图中, 它们分别为质子化氧合 VB<sub>12</sub> (Co<sup>3+</sup>)、氧合 VB<sub>12</sub>(Co<sup>3+</sup>)、碱进式 VB<sub>12</sub>(Co<sup>2+</sup>) 和碱退式 VB<sub>12</sub>(Co<sup>2+</sup>)。从图中我们还可以得出质子化氧合 VB<sub>12</sub> (Co<sup>3+</sup>)/ 氧合 VB<sub>12</sub>(Co<sup>3+</sup>) 以及碱进式 VB<sub>12</sub>(Co<sup>2+</sup>)/ 碱退式 VB<sub>12</sub>(Co<sup>2+</sup>) 之间互变的 pK 值, 分别为 6.9 和 5.1。而文献报导<sup>[12]</sup>VB<sub>12</sub> 在水溶液中的相应 pK 值分别为 7.8 和 4.7, 这表明 VB<sub>12</sub> 吸附在电极表面时, 其本身的性质也有所改变。这可能是因为电极表面上的氧基团取代 CN<sup>-</sup> 与 VB<sub>12</sub> 配位, 一方面使对位的咪唑氮活化, 从而容易被质子化; 另一方面氧自身的质子化变得较为困难。

## 2.2 VB<sub>12</sub>/GCE 对分子氧还原的催化

图 4(A) 所示为 VB<sub>12</sub>/GCE 在 pH 2.0 溶液中的循环伏安图, 图中的一对氧化还原峰是 VB<sub>12</sub> 中的 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> 的氧化还原, 由于 pH 值的影响, 其 E<sub>1/2</sub> 移至 +0.2V 附近。当溶液中氧气饱和 and 十分钟后, 循环伏安图如图 4(B) 所示。与图 4(A) 比较可以发现, 还原电流有较大增加, 而相应的氧化电流有所降低, 表明分子氧发生了还原。而相同条件下, 在未吸附 VB<sub>12</sub> 的阳极化处理玻碳电极上, 此电位下却观察不到氧的还原。这就证明 VB<sub>12</sub>/GCE 催化了分子氧的还原。文献中报道分子氧在吸附 VB<sub>12</sub> 的玻碳电极<sup>[8]</sup> 和热解石墨电极<sup>[7]</sup> 上的还原分别发生在 -0.4V 和 -0.5V。且电位随 pH 值变化不大<sup>[8]</sup>, 与 VB<sub>12</sub> 中 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> 的氧化还原电位相比, 有较大负移。表明在以上两种电极上 Co<sup>2+</sup> 的 VB<sub>12</sub> 与氧能形成一较稳定的化合物, 然后在较负电位下才发生分解, 从而氧被还原。从图 4 可以发现, VB<sub>12</sub>/GCE 催化氧还原有两个特点: 一是氧的还原电位较正, 还原峰电位在 +0.1V, 较以前结果正移 500~600mV; 二是氧的还原发生 VB<sub>12</sub> 的 Co<sup>3+</sup>/Co<sup>2+</sup> 的还

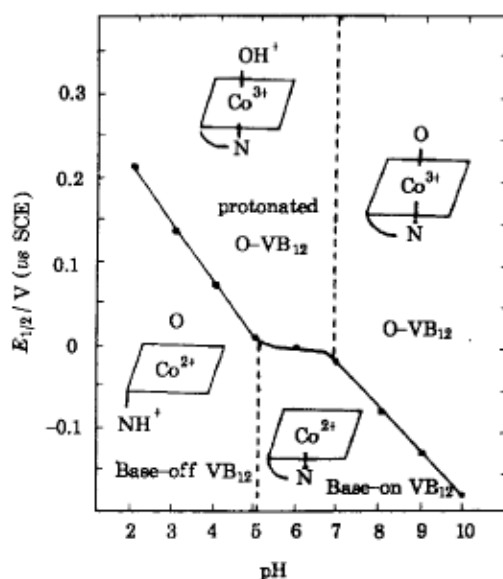


图 3 VB<sub>12</sub> 修饰玻碳电极在 0 V 附近的氧化还原峰的电位 E<sub>1/2</sub> 与 pH 值的关系图

Fig.3 E<sub>1/2</sub>-pH diagram for the redox peaks at about 0 V for the vitamin B<sub>12</sub>-modified glassy carbon electrode

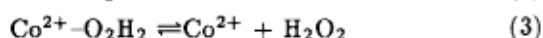
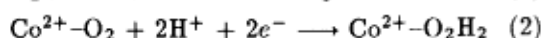
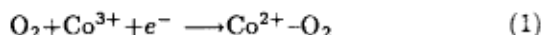
原电位上, 这表明 VB<sub>12</sub> 与分子氧的结合物非常不稳定, 但却有利于氧还原的发生。这可能是由于电极表面的氧基团与 Co 配位, 从而削弱了它与分子氧的进一步结合。

另外, 我们可以发现随着扫速的增大, 还原峰电位逐渐负移。经过计算发现其峰电位与半峰电位差 (ΔE<sub>p</sub>) 基本不变, 为 160mV (25 °C)。根据不可逆过程的循环伏安方法的理论<sup>[13,14]</sup>:

$$i_p = 2.99 \times 10^5 \times (\alpha n \alpha_s)^{1/2} n A D_{O_2}^{1/2} c_{O_2} V^{1/2}$$

$$\Delta E_p = 0.048 / \alpha n \alpha_s$$

将  $c_{O_2} = 2.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $D_{O_2} = 2.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  代入<sup>[14]</sup>, 得到  $n=2.03$ ,  $\alpha n \alpha_s=0.30$ 。说明 VB<sub>12</sub>/GCE 催化氧还原是一个二电子过程, 即从分子氧到双氧水的还原, 根据文献<sup>[8]</sup> 的报导, 其机理可能为:



式 (2),(3) 构成了对氧还原的催化, 即氧的还原过程为 EC 机理。

图 5 是不同扫速下 VB<sub>12</sub>-aGC 对分子氧的催化还原的循环伏安图。从图中可以看到，在扫描速度较慢时，氧化峰不明显，还原峰电流与氧化峰电流之比较大，而随着扫速的加快，其氧化峰越来越明显。这种现象表明 VB<sub>12</sub> 与分子氧结合物在电极上得电子后分解较慢，即式 (3) 的反应速度较慢。此步骤可能是速率控制步骤。

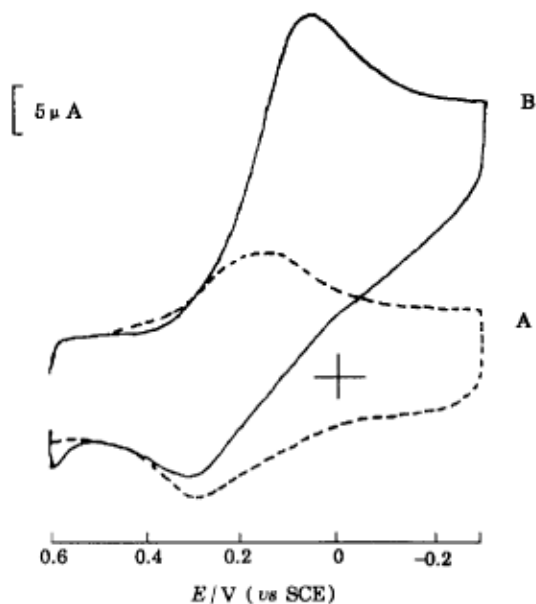


图 4 VB<sub>12</sub> 修饰玻碳电极在 pH=2.0 溶液中分别在 (A) 氮气和 (B) 氧气饱和下的循环伏安图

Fig.4 Cyclic voltammograms of vitamin B<sub>12</sub>-modified glass carbon electrode in pH=2.0 solutions saturated with (A) N<sub>2</sub> and (B) O<sub>2</sub> scan rates: 100mV·s<sup>-1</sup>, initial potential: 0.6V

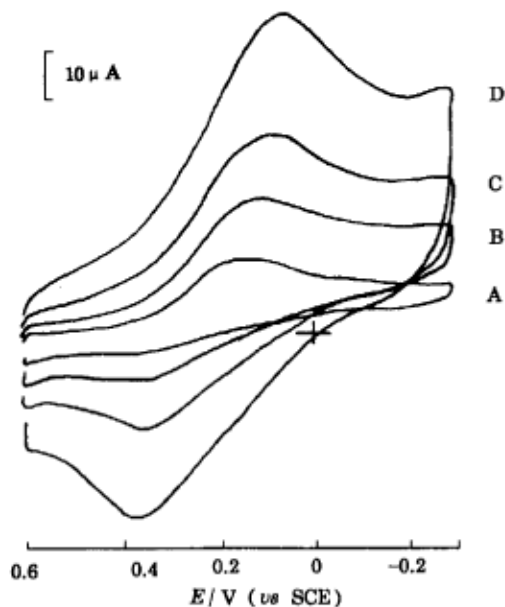


图 5 VB<sub>12</sub> 修饰玻碳电极在 pH=2.0 溶液中氧气饱和时不同扫速下的循环伏安图

Fig.5 Cyclic voltammograms of the vitamin B<sub>12</sub>-modified glass carbon electrode in pH=2.0 solutions saturated with O<sub>2</sub> at different scan rates (A) 20mV·s<sup>-1</sup>, (B) 50mV·s<sup>-1</sup>, (C) 100mV·s<sup>-1</sup>, (D) 200mV·s<sup>-1</sup> initial potential: 0.6V

### 3 结论

以上实验表明，VB<sub>12</sub> 能吸附在经阳极化处理的玻碳电极上，形成性能稳定的 VB<sub>12</sub> 修饰玻碳电极。此电极能催化分子氧的二电子还原。

## 参 考 文 献

- 1 Lexa D, Saveant J M. *Acc. Chem. Res.*, **1983**, *16*:235
- 2 Lexa D, Saveant J M, Soufflet J P. *J. Electroanal. Chem.*, **1979**, *100*:159
- 3 Connors T F, Arena J V, Rusling J F. *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*:2810
- 4 Rusling J F, Miaw C L, Couture E C. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*:2025
- 5 Zhou D L, Carrero H, Rusling J F. *Langmuir*, **1996**, *12*:3067
- 6 Zagal J H, Aguirre M J, Parodi C G. *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, *374*:215
- 7 Zagal J H, Paez M, Paez C. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, *237*:145
- 8 Qiu Q, Dong S. *Electrochim. Acta*, **1993**, *38*:2297
- 9 Nagaoka T, Yoshino T. *Anal. Chem.*, **1986**, *58*:1037
- 10 戴鸿平, 孙世刚, 吴辉煌, 周绍民. *高等学校化学学报*, **1991**, *12*(12):1635
- 11 Lexa D, Saveant J M, Zickler J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*:2654
- 12 de Tacconi N R, Lexa D, Saveant J M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *110*:467
- 13 巴德 A J, 福克纳 L R. *电化学方法原理及应用*. 北京: 化学工业出版社, 1986. P258
- 14 董绍俊, 许莉娟, 马 跃. *化学学报*, **1983**, *41*(9):809

### Study on the Property of Vitamin B<sub>12</sub>-Modified Electrode and its Electrocatalysis for the Reduction of Oxygen

Zheng Donghong Lu Tianhong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Zhang Cunzhong Li Guozheng

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** It was found that vitamin B<sub>12</sub> could be strongly adsorbed on the anodized glassy carbon electrode to form a vitamin B<sub>12</sub>-modified glassy carbon electrode. The modified electrode is stable in a wide pH range. The electrochemical characteristics of the modified electrode were studied in details. In addition, it was found that the reduction of oxygen could be catalyzed by the modified electrode to form H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. An EC mechanism was suggested for the process, and the follow up chemical reaction might be the rate-determined step.

**Keywords:** Vitamin B<sub>12</sub>, Chemically modified electrode, Electrocatalysis, Reduction of oxygen