

2006-11-28

Fabrication and Characterization of Gadolinium Hexacyanoferrate Modified Electrode

Yan-mao SHI

Pan DU

Ping WU

Yao-ming ZHOU

Chen-xin CAI

Recommended Citation

Yan-mao SHI, Pan DU, Ping WU, Yao-ming ZHOU, Chen-xin CAI. Fabrication and Characterization of Gadolinium Hexacyanoferrate Modified Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(4): 382-387.

DOI: 10.61558/2993-074X.1757

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss4/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

铁氰化钆修饰电极的制备及表征

石彦茂, 杜攀, 吴萍, 周耀明, 蔡称心*

(南京师范大学化学系, 江苏 南京 210097)

摘要: 应用电化学循环扫描法于玻碳电极表面沉积并形成铁氰化钆修饰电极 (GdHCF/GC), 扫描电镜 (SEM) 显示, 有两种大小和外形明显不同的颗粒状 GdHCF 附着在电极表面. 红外光谱表明, GdHCF 的 C-N 弯曲振动吸收峰出现在 2062.5 cm^{-1} 处. 循环伏安法测试表明, 在 0.2 mol/L NaCl 溶液中, GdHCF/GC 电极出现两对氧化还原峰, 扫速为 20 mV/s 时, 其氧化还原峰的式量电位分别为 $E^0'(\text{I}) = 192.5\text{ mV}$ 和 $E^0'(\text{II}) = 338.5\text{ mV}$. 研究了不同支持电解质对 GdHCF/GC 电极电化学性能的影响, GdHCF 对 Na^+ 离子有优先选择性.

关键词: 电沉积; 化学修饰电极; 铁氰化钆

中图分类号: O 646

文献标识码: A

多核金属铁氰化物由于可作为电催化、离子选择性电极以及固态电池和电致变色装置的材料等而受到广泛关注^[1-2]. 虽然已有大量文献报道过渡金属铁氰化物的制备、性质和应用^[3-8], 但涉及稀土金属铁氰化物的研究还很少^[9]. 稀土金属 (或化合物) 在许多方面都得到了很好的应用, 如稀土金属合金可用于镍氢化物电池的负极材料^[10] 和某些有机物加氢的催化剂^[11], 稀土金属化合物可用于制作离子选择性电极和化学传感器的材料^[12], 稀土金属离子可用作促进剂促进生物分子 (如微过氧化物酶-11) 的直接电子转移^[13] 等. 作者此前研究已分别制备和表征了铁氰化钐 (SmHCF)^[14]、铁氰化镧 (LaHCF)^[15] 和铁氰化镱 (DyHCF)^[16] 等修饰电极, 并对它们的电化学特性以及非水溶剂 (如四氢呋喃、丙酮和 *N,N*-二甲基甲酰胺等) 对 SmHCF 电化学性能的影响^[17] 分别作了研究. 实验表明, 稀土金属铁氰化物在制备条件和电化学特性等方面不仅与过渡金属铁氰化物表现出很大的差异, 而且不同的稀土金属铁氰化物之间也有很大的不同, 如用电化学方法制备的 SmHCF 和 LaHCF 颗粒

大小、形状均匀, 其循环伏安扫描都仅出现一对氧化还原峰; 而 DyHCF 则明显地存在两种大小和形状不同的颗粒, 小颗粒呈无规则状, 大颗粒呈规则的六边形, 相应的伏安扫描也显示出两对氧化还原峰^[18]. 本文进一步用电化学方法制备铁氰化钆修饰玻碳电极 (GdHCF/GC), 并用扫描电镜 (SEM)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和红外光谱等技术表征其结构、形貌, 循环伏安法考察其电化学特性.

1 实验部分

$\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich) 及其它试剂均为分析纯, 直接使用; 溶液均用二次蒸馏水配制.

GdHCF/GC (铁氰化钆) 电极制备: 先将 GC 电极 (直径为 3 mm) 依次用 6 号砂纸、0.3 和 $0.05\text{ }\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ 抛光至镜面, 再经无水乙醇和二次蒸馏水超声清洗各 1 min . 然后以螺旋铂丝作辅助电极, 饱和甘汞 (SCE) 电极为参比电极, 在含 $10.0\text{ mmol/L GdCl}_3 + 10.0\text{ mmol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 0.2 mol/L NaCl 溶液中以 50 mV/s 扫速从 $+0.8\text{ V}$ 到 -0.2 V 连续扫描 20 圈 (约 13 min). 取出电极,

收稿日期: 2006-01-15, 修订日期: 2006-03-23 * 通讯作者: Tel: (86-25) 83598970, E-mail: cxcai@njnu.edu.cn, caichenxiin@njnu.edu.cn

国家自然科学基金 (20373027), 教育部留学回国人员启动基金 (211090BH31), 江苏省自然科学基金 (BK2005138), 分子医学生物技术江苏省重点实验室基金 (MMBKF05001), 江苏省高校自然科学基金 (03KJA150055), 江苏省教育厅研究生创新基金, 江苏省南京市人事局回国人员择优项目 (211090B531) 资助

蒸馏水冲洗后备用. 室温下 (22 ± 2) 实验. 之前, 溶液先用高纯氮除氧至少 15 min

电极表面的 GdHCF SEM 形貌由带有 X 射线能量散射光谱仪 (EDX) 的 JEOL JSM-5610LV 型扫描电子显微镜 (日本) 观察, 电沉积在 Pt 片 (2 cm × 2 cm) 上的 GdHCF 红外光谱使用 Nexus 670 型 FT-R 分光光度计 (美国) 测试, 分辨率 4 cm⁻¹. 光电子能谱 (XPS) 实验使用 ESCALab MK2 型光电子能谱仪, 以 Mg 靶 K 线 (1253. 6 eV) 作激发源, 电子结合能的参照标准为 C1s = 284. 6 eV. 电化学实验使用 CHI 600 电化学工作站 (上海辰华), 三电极系统.

2 结果与讨论

图 1 为 GC 电极在含 10. 0 mmol/L GdCl₃ + 10. 0 mmol/L K₃ Fe (CN)₆ 溶液中的循环伏安扫描曲线. 图中显示, 与 Fe (CN)₆^{3-/4-} 电对对应的氧化还原峰 (I, E^{0'} = 0. 23 V), 其峰电流随扫描次数的增加而逐渐下降. 又从图 2 SEM 照片可以看出, 沉积在 GC 表面的 GdHCF 呈现颗粒状分布 (A), 粒子大小不均一, 其中大颗粒 (粒径约 5. 1 ± 0. 5 μm) 外形比小颗粒的较有规则 (B), EDX 元素分析表明, 不论 GdHCF 颗粒尺寸如何, 该粒子都存在 Gd, Na 和 Fe 3 种金属元素, 而且它们的原子数之比均接近 1 1 1. 图 3 是沉积在电极表面 GdHCF 的 FTIR 谱图, 其于 2 062. 5 cm⁻¹ 处出现 1 个表征 C-N 弯曲振动的强吸收峰^[8]. 上述诸结果都可说明, 经循环伏安扫描后的 GC 电极表面形成了 GdHCF 沉积 (修饰) 层.

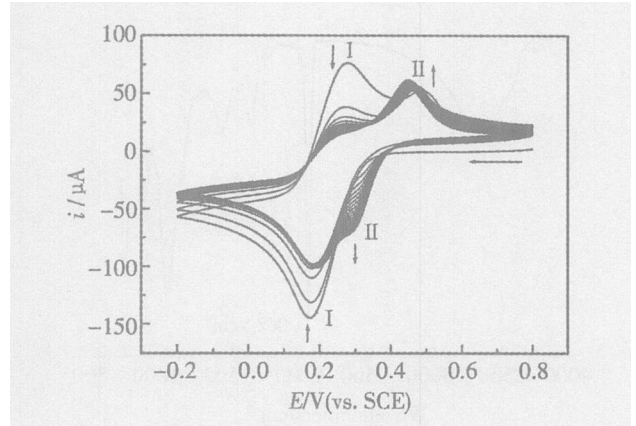


图 1 GdHCF 电沉积的循环伏安曲线

Fig 1 Typical cyclic voltammograms of the GdHCF deposited on a GC electrode surface in (10 mmol/L GdCl₃ + 10 mmol/L K₃ Fe (CN)₆) solution with 0. 2 mol/L NaCl as supporting electrolyte at 50 mV / s

图 4 XPS 谱线表明, 由电沉积在 GC 电极表面的 GdHCF, 其 Fe 2p 峰乃出现在 708. 1 eV 处, 说明 Fe 当呈 +2 价 (Fe (II) 的 Fe 2p 的特征峰在 710 eV 处^[19]). 据此, 可将 GdHCF 在电极表面的形成机理描述为: 当电极电位从 +0. 8 V 向 -0. 2 V 扫描时, Fe (CN)₆³⁻ 即在电极表面被还原成 Fe (CN)₆⁴⁻, 并立刻与 Gd³⁺ 反应生成 GdHCF 沉积在电极表面, 反应式如下:

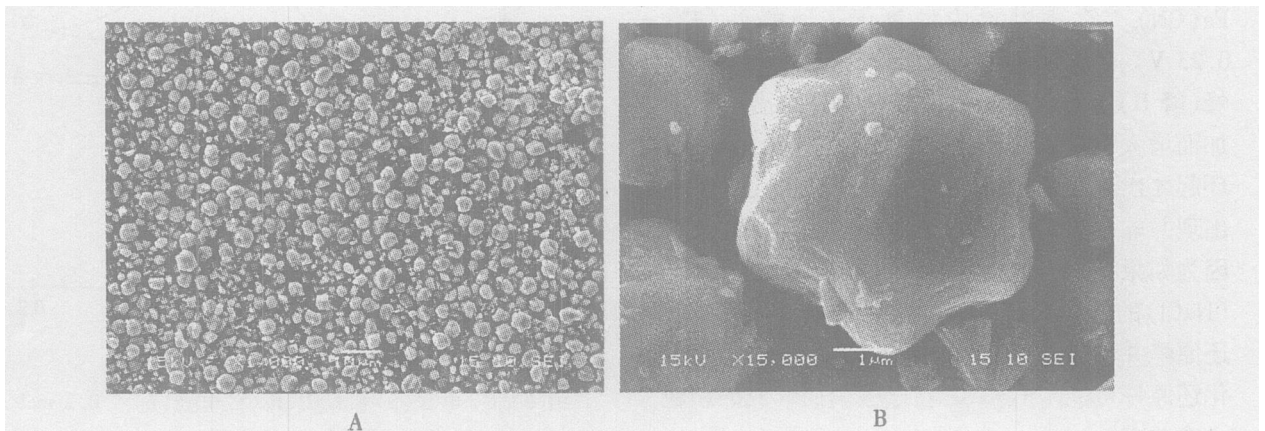
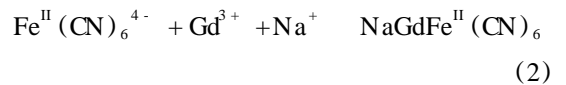
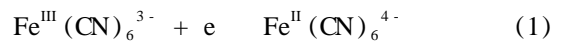


图 2 GdHCF 在 GC 电极表面的 SEM 形貌照片

Fig 2 SEM image of the GdHCF deposited on a GC electrode surface of the lower magnification (×1 000, A) and the higher magnification (×15 000, B)

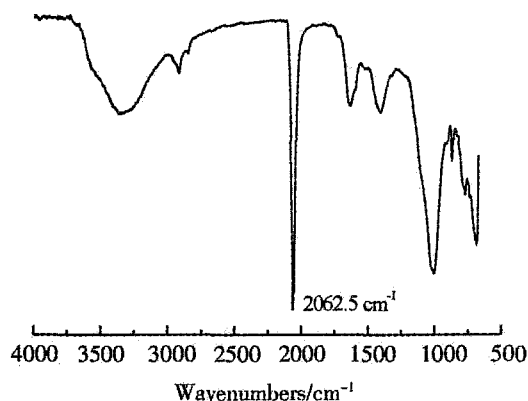


图 3 GdHCF的 FTIR 图谱

Fig 3 FTIR spectrum of the GdHCF deposited on a GC electrode surface

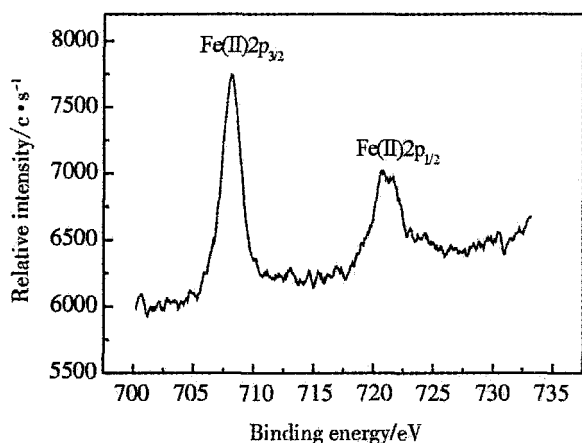


图 4 GdHCF之 Fe 2p 谱区 XPS谱线

Fig 4 XPS spectrum of the Fe 2p region

再看图 1, 该 $i \sim E$ 曲线除了出现与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 电对对应的氧化还原峰外 ($E^0 = 0.23 \text{ V}$), 还在约 0.37 V 处出现一对新的氧化还原峰 (峰 II), 该峰对的峰电流不仅随扫描次数的增加而增大; 而且, 其还原峰还是从扫描的第 2 个循环起才出现的. 可以肯定, 这对新的氧化还原峰的出现并非由于 Gd^{3+} 离子的氧化还原反应所引起, 因为如果让 GC 电极在仅含 GdCl_3 和支持电解质 (NaCl) 的溶液中作循环伏安测试, 那么此对氧化还原峰并不出现. 由此揣测, 图 1 中出现的两对氧化还原峰可能与 GdHCF 在电极表面形成的颗粒大小有关^[18].

图 5 分别示出未经修饰的 GC 电极 (a) 和 GdHCF/GC 电极 (b) 在 0.2 mol/L NaCl 溶液中的循环伏安曲线. 如图, 曲线 b 出现了 2 对氧化还

原峰. 在 20 mV/s 扫速下, 其氧化/还原峰电位分别为: $E_{\text{paI}} = 227 \text{ mV}$, $E_{\text{pcI}} = 178 \text{ mV}$; 式量电位 E^0 (I) = 192.5 mV , 峰电位差 E_p (I) 49 mV ; $E_{\text{paII}} = 378 \text{ mV}$, $E_{\text{pcII}} = 299 \text{ mV}$; 式量电位 E^0 (II) = 338.5 mV , 峰电位差 E_p (II) 69 mV . 实验表明, 随着扫速 ν 的增加, 两者的式量电位 E^0 及其峰电位差 E_p 的值几乎不发生变化. 但峰电流随扫速 (ν) 的变化却表现出不同的关系, 即如图 6 所见, 峰 I 和峰 II 的峰电流各与 $\nu^{1/2}$ (图 6B) 和 ν 成线性关系 (图 6A), 此说明前者 (峰 I) 的氧化还原电极过程是受扩散控制的, 而后者 (峰 II) 则是受表面过程控制的^[20]. 一般而言, 金属铁氰化物发生氧化还原反应时, 由于电中性的需要, 伴随电子转移的同时, 有平衡离子 (如 Na^+ , K^+ 离子等) 在其孔道中嵌入和脱出, 即氧化时, 平衡离子从孔道中脱出; 还原时, 平衡离子嵌入到孔道中去^[21]. 平衡离子在孔道中迁移是一个扩散过程. 据此, 作者认为, 图 5 中的峰 I 和峰 II 分别表征 GC 电极上大颗粒和小颗粒的 GdHCF 的氧化还原反应. 过程如下:

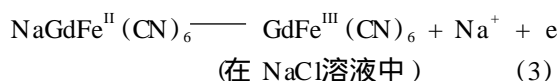


图 7 分别给出 GdHCF/GC 电极在 0.2 mol/L NaCl 和 LiCl 及 KCl 溶液中的循环伏安曲线, 由图可见, 在这 3 种溶液中, 与图 5 对应的氧化还原峰

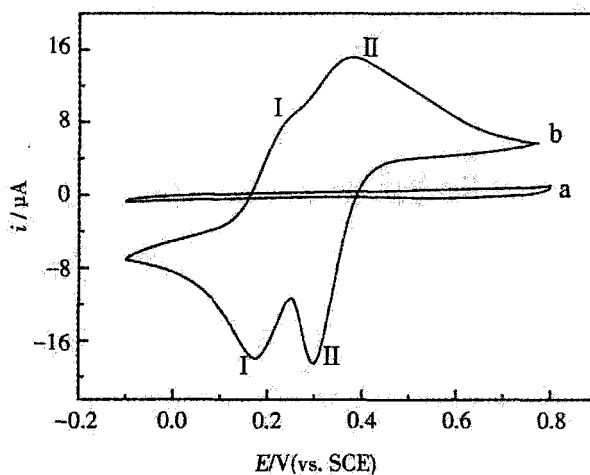


图 5 GC 电极 (a) 和 GdHCF/GC 电极 (b) 在 0.2 mol/L NaCl 溶液中的循环伏安曲线

Fig 5 Cyclic voltammograms of bare GC (a) and GdHCF/GC (b) electrode in 0.2 mol/L NaCl solution scan rate: 20 mV/s

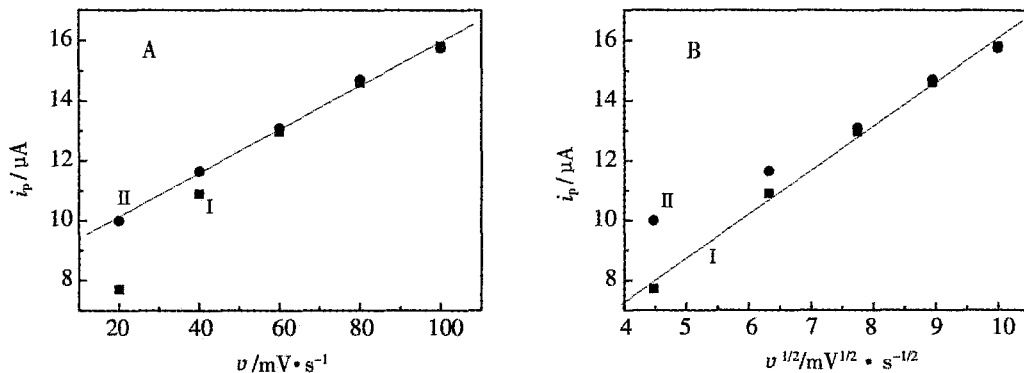


图 6 GdHCF/GC 电极峰电流随扫速 变化关系

Fig 6 Dependence of peak currents on the (A) and $v^{1/2}$ (B) for redox couple I () and II () of GdHCF/GC electrode in 0.2 mol/L NaCl solution (data of peak currents see Fig 5)

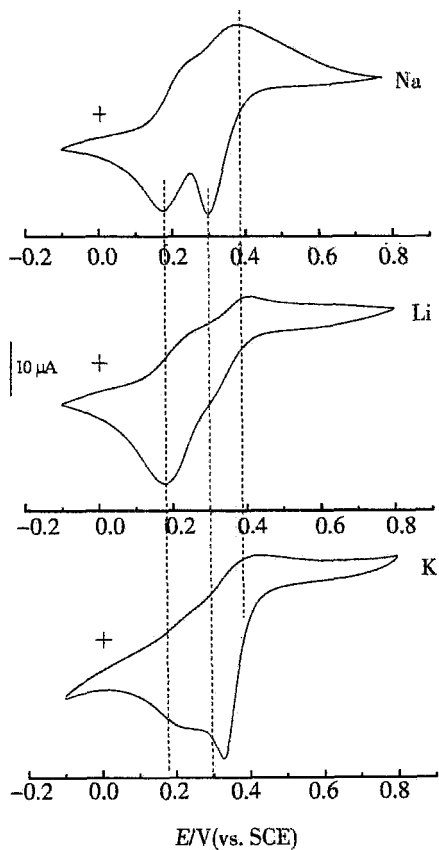


图 7 GdHCF/GC 电极在不同支持电解质溶液中的循环伏安曲线

Fig 7 Cyclic voltammograms of the GdHCF/GC electrode in 0.2 mol/L NaCl, LiCl and KCl solution scan rate: 20 mV / s

(II) 对,其氧化峰电位都不发生移动,但还原峰 (II) 却变化较大,即如在 LiCl 溶液中,该峰很不明显,几乎消失;在 KCl 溶液中,该峰正移约 30 mV,而且峰 I 已基本消失. 显然, GdHCF/GC 电极在 NaCl 溶液中的伏安曲线最好,表明 GdHCF 对 Na^+ 离子有优先选择性.

3 结 论

1) 用电化学方法在 GC 电极表面沉积 GdHCF; GdHCF 在 GC 电极表面呈现出两种不同大小和形状的颗粒;其伏安曲线上表现出两对氧化/还原峰,分别对应于大、小 GdHCF 颗粒的氧化还原反应.

2) 支持电解质中的阳离子 (如 Na^+ , K^+ , Li^+ 离子等) 对 GdHCF 电化学特性有影响;在 NaCl 溶液中, GdHCF 的伏安曲线最好; GdHCF 离子有优先选择性.

参考文献 (References):

[1] Karyakin A A. Prussian blue and its analogues: electrochemistry and analytical applications [J]. Electroanalysis, 2001, 13: 813 ~ 819.

[2] de Tacconi N R, Rajeshwar K, Lezna R O. Metal hexacyanoferrates: electrosynthesis, in situ characterization, and application [J]. Chem. Mater., 2003, 15: 3046 ~ 3062.

[3] Xun Z Y, Cai C X, Xing W, et al. Electrocatalytic oxidation of dopamine at a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode prepared by a new method [J]. J. Electroanal. Chem., 2003, 545: 19 ~ 27.

- [4] Xun Z Y, Cai C X, Lu T H. Effects of a surfactant on the electrocatalytic activity of cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward dopamine oxidation[J]. *Electroanalysis*, 2004, 16: 674 ~ 683.
- [5] Xun Zhi-yin (荀志银), Cai Chen-xin (蔡称心), Xing Wei (邢巍), et al. A new method on fabrication of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode and electrocatalytic reaction of dopamine there on [J]. *Chinese J. Appl Chem. (in Chinese)*, 2003, 20: 499 ~ 501.
- [6] Cai C X, Xue K H, Xu S M. Electrocatalytic activity of cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation [J]. *J. Electroanal Chem.*, 2000, 486: 111 ~ 118.
- [7] Cui X P, Hong L, Lin X Q. Electrochemical preparation, characterization and application of electrodes modified with hybrid hexacyanoferrates of copper and cobalt [J]. *J. Electroanal Chem.*, 2002, 526: 115 ~ 124.
- [8] Lezna R O, Romagnoli R, Tacconi N R, et al. Cobalt hexacyanoferrate: compound stoichiometry, infrared spectroelectrochemistry, and photoinduced electron transfer[J]. *J. Phys Chem. B*, 2002, 106: 3612 ~ 3621.
- [9] Liu S Q, Chen H Y. Spectroscopic and voltammetric studies on a lanthanum hexacyanoferrate modified electrode [J]. *J. Electroanal Chem.*, 2002, 528: 190 ~ 195.
- [10] Cai Chen-xin (蔡称心), Zhao Dong-jiang (赵东江), Wang Bao-chen (王宝忱). An impedance study of the hydrogen storage electrode [J]. *Chem. J. Chinese Univ. (in Chinese)*, 1993, 14: 1419 ~ 1422.
- [11] Van Druen G M R, Labbé E, Paul-Boncour V, et al. Electrocatalytic hydrogenation of alkenes on LaNi_5 electrodes [J]. *J. Electroanal Chem.*, 2000, 487: 31 ~ 36.
- [12] Zhao S, Sin J K O, Xu B, et al. A high performance ethanol sensor based on field-effect transistor using a LaFeO_3 nano-crystalline thin-film as a gate electrode [J]. *Sens Actuat B*, 2000, 64: 83 ~ 87.
- [13] Jiang H J, Huang X H, Wang X F, et al. Promotor effect of La^{3+} on the electrochemical reaction of microperoxidase-11 [J]. *J. Electroanal Chem.*, 2003, 545: 83 ~ 88.
- [14] Wu P, Cai C X. Electrochemical preparation and characterization of samarium hexacyanoferrate modified electrode [J]. *J. Electroanal Chem.*, 2004, 569: 143 ~ 150.
- [15] Wu P, Cai C X. Electrochemical preparation and characterization of lanthanum hexacyanoferrate modified electrode [J]. *Chin. J. Chem.*, 2005, 23: 127 ~ 131.
- [16] Wu P, Cai C X. The solid state electrochemistry of dysprosium (III) hexacyanoferrate (II) [J]. *Electroanalysis*, 2005, 17: 1583 ~ 1588.
- [17] Wu P, Cai C X. Solvent effects on the solid-state electrochemistry of samarium (III) hexacyanoferrate (II) [J]. *J. Electroanal Chem.*, 2005, 576: 49 ~ 56.
- [18] Wu P, Shi Y M, Cai C X. Electrochemical preparation and characterization of dysprosium hexacyanoferrate modified electrode [J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2006, 10: 270 ~ 276.
- [19] Cui Xing-pin (崔兴品), Wang Xia-yan (汪夏燕), Zhang Lei (张雷), et al. Electrochemistry, XRD and XPS of a platinum electrode modified with hybrid hexacyanoferrate films of copper and cobalt [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60: 704 ~ 710.
- [20] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications* [M]. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [21] Kulesza P J, Malik M A, Berrettoni M, et al. Electrochemical charging, counterion accommodation, and spectrochemical identity of microcrystalline solid cobalt hexacyanoferrate [J]. *J. Phys Chem. B*, 1998, 102: 1870 ~ 1876.

Fabrication and Characterization of Gadolinium Hexacyanoferrate Modified Electrode

SHI Yan-mao, DU Pan, WU Ping, ZHOU Yao-ming, CAI Chen-xin*

(Department of Chemistry, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, Jiangsu, China)

Abstract: A new electroactive polynuclear inorganic compound of rare earth metal hexacyanoferrate, gadolinium hexacyanoferrate (GdHCF), was prepared by electrochemically deposition on the surface of a glassy carbon electrode with a potential cycling procedure. The result of SEM indicated that the GdHCF was in the form of particles adhered on the surface of electrode. There were two different shapes and sizes of GdHCF forming on the surface of electrode. FTIR spectrum of GdHCF showed a very strong and sharp peak, which located at 2062.5 cm^{-1} and corresponded to the stretching vibration of the C-N group in the GdHCF. The cyclic voltammetric results indicated that the GdHCF/GC electrode exhibited two pairs of redox peaks with the formal potential of $E^{0'}(\text{I}) = 192.5 \text{ mV}$ and $E^{0'}(\text{II}) = 338.5 \text{ mV}$, respectively. The effect of the different supporting electrolyte on the electrochemical characteristics of GdHCF was studied and the results showed that GdHCF had an ability of prior to select Na^+ ion.

Key words: Electrochemical deposition, Chemically modified electrode, Gadolinium hexacyanoferrate