

1999-05-28

In Situ FTIR Spectroelectrochemical Study of Palladium Hexacyanoferrate Thin Film Deposited on Glassy Carbon Electrode

Aili Bo

Recommended Citation

Aili Bo. In Situ FTIR Spectroelectrochemical Study of Palladium Hexacyanoferrate Thin Film Deposited on Glassy Carbon Electrode[J]. *Journal of Electrochemistry*, 1999 , 5(2): Article 14.

DOI: 10.61558/2993-074X.3177

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol5/iss2/14>

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.

玻碳电极上六氰亚铁酸钯膜的 现场 FTIR 光谱电化学研究

薄爱丽

(中国科学院长春应用化学研究所电分析开放实验室 长春 130022)

林祥钦*

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘要 本文报道六氰亚铁酸钯膜修饰电极在 HCl, KCl 和 NaCl 溶液中的现场反射 FTIR 光谱电化学研究,结果表明该修饰膜具有内外两层结构,分别为 $\text{Pd}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{M}_2\text{PdFe}(\text{CN})_6$,其中 M 为支持电解质一价阳离子.在 1 mol/L NaCl 中,内层的氧化电位 $E_m = 0.87 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$,外层为 0.77 V.在 1 mol/L HCl 或 KCl 中两层的氧化还原波重叠为一个大的 CV 波峰而难以分辨,然而现场 FTIR 光谱电化学清晰地分辨出这两种结构在所有 3 种溶液中 CN 的不同振动频率,发现 H^+ 离子是最佳的支持电解质,能使这两种结构同时发生氧化反应.

关键词 现场, FTIR, 光谱电化学, 六氰亚铁酸钯, 玻碳电极

现场光谱电化学是当前电化学研究最活跃的领域之一.它既具备电化学技术的特点,即能够控制电极的表面性质及反应能量,又具有光谱法的优点,因而能从微观水平上观察电极/溶液界面的结构和表面的键合性质^[1,2].自 1980 年出现以来,现场 FTIR 光谱电化学 (FTIRs) 方法已广泛应用于电极/溶液界面上的修饰物、双电层结构以及反应/扩散层中物质特性等的研究,是研究电极表面分子定位和电化学反应机理的有效方法^[2~5].

普鲁士蓝 (PB) 及其同类物在电催化、电色反应、电分析和电池等的研究中有广阔的应用前景,但以往的研究一般限于单纯的循环伏安 (CV) 研究,不足以详细解释电极表面的结构变化和反应机理.采用电化学方法可以合成 PB 的类似物,如六氰亚铁酸钯 (PdHCF),它具有稳定的电化学性质和电色效应,并对一些阳离子具有类似沸石的选择性作用^[6].本文在几种阳离子支持电解质溶液中,研究六氰亚铁酸钯膜修饰玻碳电极 ($\text{PdHCF}|\text{GC}$) 的电化学行为和现场 FTIRs,得到了一些有意义的结果.

1 实验部分

1.1 试剂

使用分析纯试剂,二次蒸馏水配制溶液;高纯氮气用于除氧.

本文 1998-09-20 收到,1998-12-14 收到修改稿; 国家自然科学基金资助项目

* 通讯联系人

1.2 仪器和测量方法

使用自制的针筒式现场外反射式薄层 FTIRs 池:直径 7 mm 的玻碳盘工作电极, CaF_2 光窗, 铂片对电极, Ag/AgCl (饱和 KCl) 参比电极. 使用 CH Model 630 电化学分析仪(美国), Nicolet 520 SX FTIR 光谱仪, 多变角反射附件(Spectra Tech), DTGS 检测器, 4 cm^{-1} 光谱分辨率, 100 次光谱采样平均. 数据处理用 SNIFTIRS 方法^[2], 将背景光谱(R_b)和样品光谱(R_s)表示为($R/R = (R_s - R_b)/R_b$), 即两个电势下的差谱, 光谱中向上(+)的谱峰为旧物种减少, 向下(-)峰为新物种生成. 实验于室温下进行.

1.3 电极处理和修饰

玻碳电极修饰前依次用 1.0, 0.3, 0.05 μm 的 Al_2O_3 打磨至光亮镜面后再分别用乙醇和水超声洗涤. 将处理后的电极置于新鲜配制的 5 mmol/L $\text{PdCl}_2 + 5\text{ mmol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.5\text{ mol/L KCl} + 1\text{ mol/L HCl}$ 溶液中, 以 100 mV/s 在 0 ~ 1.1 V 间循环扫描 10 min 进行电沉积修饰^[6], 即得到 PdHCF|GC 修饰电极, 用二次水洗净备用.

2 结果与讨论

2.1 PdHCF|GC 的 CV

图 1a 为 PdHCF|GC 修饰电极在 1 mol/L HCl 溶液中的 CV 图, 可见在 100 mV/s 下出现一对比较对称的 CV 峰, 半峰宽约为 250 mV, $E_m = (E_{pa} + E_{pc})/2 = 0.806\text{ V}$, 峰-峰电位差 $E = 65\text{ mV}$. 因 $\text{Pd}(\text{II})$ 在该电位窗内是非电活性的^[7], 这对峰应归属于 PdHCF 膜内 $\text{Fe}(\text{II}/\text{III})$ 的氧化还原.

图 1b 为 1 mol/L NaCl 中的 CV 图, 同样得到一对 CV 峰, 但测得半峰宽约为 350 mV, $E_m = 0.787\text{ V}$, $E = 95\text{ mV}$. 图 1c 为 1 mol/L KCl 中的 CV 曲线, 其与图 1a, b 出现的氧化和还原单峰明显不同, 即可分辨为两对重叠的伏安峰: $E_{m1} = 0.836\text{ V}$, $E_{m2} = 0.75\text{ V}$. 由此可见, PdHCF 膜可能存在着两种不同的结构, 对支持电解质阳离子有一定的选择性.

在 PdHCF 的电化学沉积中, 最初生成的可能是 $\text{Pd}_2\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6$ 膜, 先是形成相当紧密的内层, 而后随着膜的继续生长, 厚度增大, 形成松散多孔的外层, 和 PB 的情形类似^[8]. 随电化学反应进行, 内外两层均可逐步转化为 $\text{M}_2\text{PdFe}(\text{II})(\text{CN})_6$, 但外层转化快、内层转化慢, 可能是内层受电极刚性表面的限制, 结构改变比较困难. 我们观察到在 KCl 溶液中, 随 CV 扫描次数的增加, 先时所出现的两对峰逐渐转化为一对峰, 是 $\text{Pd}_2\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6$ 结构逐步向 $\text{K}_2\text{PdFe}(\text{II})(\text{CN})_6$ 转换的现象. 可能存在两个反应:

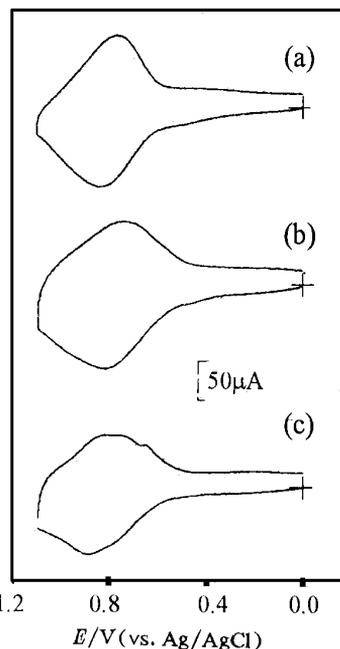
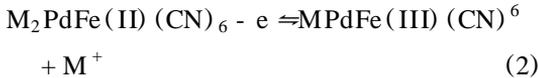
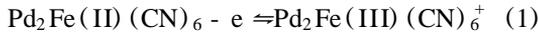


图 1 PdHCF|GC 膜修饰电极的 CV 图

Fig. 1 Cyclic voltammograms of the PdHCF|GC electrode
Electrolyte solution: a) 1 mol/L HCl ; b) 1 mol/L NaCl ; c) 1 mol/L KCl



反应(2)需要支持电解质 M^+ 离子参与,因而左右其 E_m .

2.2 PdHCF| GC 的现场 FTIRs

图 2 显示 PdHCF| GC 修饰电极在 1 mol/L NaCl 溶液中氧化过程 CN 键振动吸收区的电位分辨现场红外差谱. 可以看到,在较低的电位下首先出现了 (+) 2 063 cm^{-1} 谱峰,归属为 $\text{Pd}_2\text{Fe(II)(CN)}_6$ 结构中桥式 CN 的红外振动^[6],这是因为 PdHCF 外层的松散结构比较容易被氧化. 当电位从 0.75 V 正移至 0.95 V, (+) 2 063 cm^{-1} 峰逐渐增强达到稳定. 在 0.85 V 电位下,该峰左侧生长出一肩峰并逐渐增强成为主峰,峰位在 (+) 2 089 cm^{-1} ,为 $\text{M}_2\text{PdFe(II)(CN)}_6$ 中桥式 CN 振动峰. 该峰随电位移到 1.15 V, (+) 2 089 cm^{-1} 峰峰强增加并向高波数移动到 2 098 cm^{-1} ,而 (+) 2 063 cm^{-1} 峰则逐步移动到 2 068 cm^{-1} . 这种蓝移可能是由于掺杂阳离子扩散出晶格时,晶格自然收缩, CN 键强增加的缘故.

图 2 对应于氧化产物的谱峰出现在 (-) 2 182 cm^{-1} ,归属于与 Fe^{3+} 相连的桥式 CN 振动. 该峰峰位并不随电位正移而移动,可见 Stark 效应的影响较弱^[9].

图 2 还可见, $\text{Pd}_2\text{Fe(II)(CN)}_6$ (+) 2 068 cm^{-1} 低于 $\text{M}_2\text{PdFe(III)(CN)}_6$ 的 2 098 cm^{-1} ,这是因为晶格结构上的差别. 在 $\text{Pd}_2\text{Fe(II)(CN)}_6$ 晶格中, H_2O 占据了晶格上的一些空位,存在 $\text{Fe}^{2+}-(\text{OH})-\text{CN}-\text{Pd}$ 或者类似结构,降低了 CN 振动频率^[8].

以上各个红外峰的峰高随电位的变化曲线示如图 3. 从图中 S 型曲线的半波电位分析得到 PdHCF| GC 在 NaCl 溶液中两步反应的式量电位分别为 0.77 V 和 0.87 V,和 CV 曲线上的估测结果相近. (-) 2 182 cm^{-1} 峰与 (+) 2 098 cm^{-1} 峰的半波电位相同,表明是一对峰.

图 4 是 PdHCF| GC 在 KCl 溶液中的电位分辨现场 FTIRs 图. 与图 2 十分相似, $\text{Pd}_2\text{Fe(II)}$

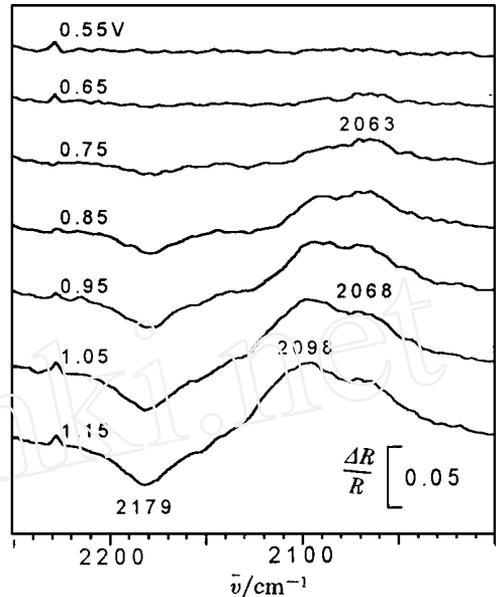


图 2 NaCl 溶液中 PdHCF| GC 电极的现场 FTIRs 图

Fig. 2 In-situ FTIRs of the PdHCF| GC electrode in NaCl solution
Solution: 1 mol/L NaCl, Reference potential: 0 V, Sampling potential: as labeled at each curve

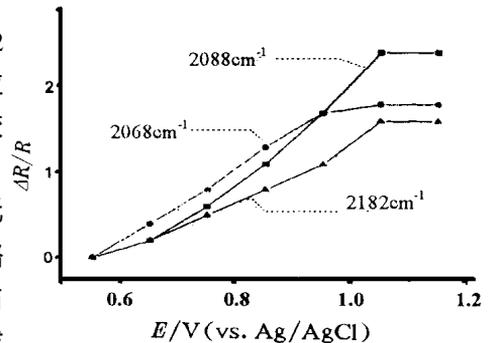


图 3 现场 FTIRs 谱峰强度与电极电位的 关系图

Fig. 3 Plot of IR band intensity vs. Electrode potential. Data are from Fig. 2

(CN)₆ 的红外峰出现在 (+) 2 069 cm⁻¹. 随电位正移 (+) 2 069 cm⁻¹ 峰增强并蓝移至 (+) 2 072 cm⁻¹. 在 0.75 V 可见另一对峰分别在出现在 (+) 2 093 cm⁻¹ 和 (-) 2 182 cm⁻¹ 处, 分别对应于 K₂Pd(II)(CN)₆ 和与 Fe³⁺ 相连的桥式氰基振动. 这表明电极表面内外两层都发生了 Fe(II/III) 反应.

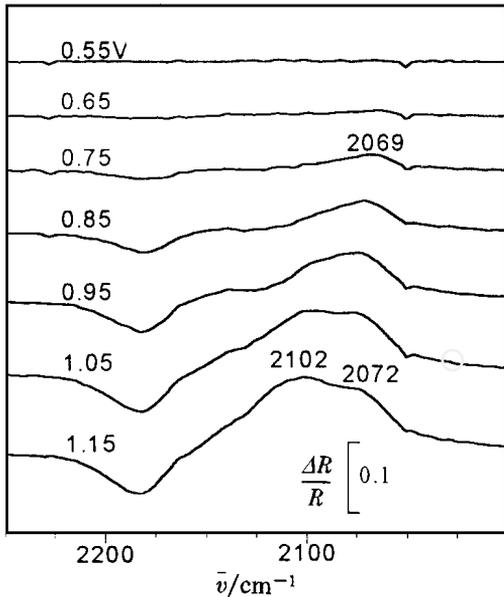


图 4 KCl 溶液中 PdHCF|GC 电极的现场 FTIRs 图
Fig. 4 In-situ FTIRs of the PdHCF|GC electrode in KCl solution
Solution: 1 mol/L KCl, Reference potential: 0 V, Sampling potential: as labeled at each curve

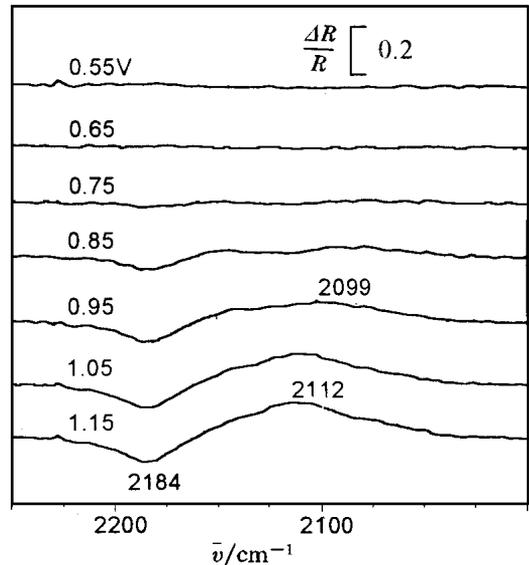


图 5 HCl 溶液中 PdHCF|GC 电极的现场 FTIRs 图
Fig. 5 In-situ FTIRs of the PdHCF|GC electrode in HCl solution
Solution: 1 mol/L HCl, Reference potential: 0 V, Sampling potential: as labeled at each curve

比较图 4 与图 2, 可以看到还原态 PdHCF 中 CN 的振动频率在 KCl 溶液中高于在 NaCl 中, 而对于氧化态则几乎相同. 显然还原态中包含有支持电解质阳离子的缘故, Na⁺ 的水合离子半径过大, 嵌入 PdHCF 晶格使之扩张, 因而降低了 CN 振动频率.

PdHCF 在含有 NH₄⁺、碱金属、碱土金属阳离子的支持电解质溶液中, 都可以得到稳定的 CV 图^[6], 这与 PB 不同. 可能是由于 Pd 是第五周期元素, 且最外层为全充满状态, 与 CN 形成共价键的趋势较强, PdHCF 晶格的离子通道较大而且结构稳定的缘故.

我们研究了 PdHCF/GC 在酸性溶液中的现场 FTIRs, 如图 5 所示. 由图可见, H⁺ 对 PdHCF|GC 修饰电极氧化的影响与 Na⁺ 和 K⁺ 有所不同. 当电位升高到 0.85 V, 在 (+) 2 075 cm⁻¹ 和 (+) 2 100 cm⁻¹ 之间出现了一个宽峰. 随电位正移, 其他峰强度变化不大, 而 (+) 2 099 cm⁻¹ 峰增长较快而突出, 并随电位的正移蓝移至 2 112 cm⁻¹. 由于 H⁺ 的半径小穿透性

强,可以支持 PdHCF 膜的内外两层同时发生氧化.同时出现的 $(-)_2 184 \text{ cm}^{-1}$ 谱峰为 HPdFe(III) $(\text{CN})_6$ 的 CN 振动.

3 结 论

在所研究的电位区间 $0 \sim 1.1 \text{ V}$ 内, PdHCF| GC 电极上只发生 Fe(II/III) 氧化还原反应. GC 基底上电化学沉积的 PdHCF 膜可以区分为两种结构,即内层紧密的 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和外层松散的 $\text{Pd}_2\text{PdFe}(\text{CN})_6$. 各层的氧化还原电位略有差别,松散外层氧化电位较低;紧密内层氧化电位较高,因而 PdHCF| GC 电极的 CV 峰宽大,并在 KCl 溶液中分解为双波. 由于 H^+ 半径小穿透力强,可以支持双层几乎同时发生氧化反应.

In Situ FTIR Spectroelectrochemical Study of Palladium Hexacyanoferrate Thin Film Deposited on Glassy Carbon Electrode

Bo Aili

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

Lin Xiangqin *

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230036)

Abstract The electrochemically deposited Palladium hexacyanoferrate thin film on Glassy Carbon electrode (PdHCF| GC) has been studied in HCl, KCl and NaCl solutions by in-situ external reflection FTIR spectroelectrochemical technique. It is found that the behavior of the electroactive PdHCF film can be understood in terms of two states: $\text{Pd}_2\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6$ formed in the inner layer and $(\text{M}^+)_2\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6$ (M^+ : electrolyte cation) formed in the outer layer. The inner layer is oxidized at $E_m = 0.87 \text{ V}$ in 1 mol/L KCl , while for the outer layer $E_m = 0.77 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). In 1 mol/L NaCl or HCl solutions, half-wave potentials of these two layers are not well resolved, however corresponding CN stretching frequencies for the two states have been well observed in all three solutions. H^+ has been found as a good supporting electrolyte for redox reactions of these two layers.

Key words In-situ, FTIR, Spectroelectrochemistry, Palladium hexacyanoferrate, Glassy carbon electrode

References

- 1 Ashely K, Pons S. Infrared Spectroelectrochemistry. Chem. Rev. ,1988,88(4) :673
- 2 Pons S, Foley J K, Russell J, Seversen M. In Modern Aspects of Electro-chemistry, Plenum press, New York, Edited by Bockris J O M, Conway B B, 1986(17) :223
- 3 Bewick A, Pons S. In Advance in Infrared and Raman Spectroscopy, Chap. 1. London: Wiley heyden, Edited by Clark R J H, Hester R B, 1985, Vol. 12
- 4 Ashley K. Solution Infrared Spectroelectrochemistry: A Review. Talanta, 1991, 11:1 209
- 5 Foley J K, Pons S. In Situ Infrared Spectroelectrochemistry. Analytical Chemistry, 1985, 57(8) :945A
- 6 Jiang M, Zhao Z F. A Novel Stable Electrochromic Thin Film: A Prussian Blue Analogue Based on Palladium Hexacyanoferrate. J. Electroanal. Chem. ,1990, 292:281
- 7 Cox J A, Gadd S E, Das B K. Modification of Glassy Carbon with a Stable Film Containing Iridium Oxide and Palladium. J. Electroanal. Chem. ,1988, 256:199
- 8 Christensen P A, Hamnett A, Higgins S J. A Study of Electrochemically Grown Prussian Blue Films Using Fourier- Transform Infrared Spectroscopy. J. Chem. Soc. Dalton Trans. , 1990:2 233
- 9 Korzeniewski C, Shirts R B, Pons S. Field- Induced Infrared Absorption in Metal Surface Spectroscopy: The Electrochemical Stark Effect. J. Phys. Chem. 1985, 89:2 297