

2004-08-28

Study on the Electrochemical Behaviors of Prussian Blue Film Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance

Hui LIAO

Xia-qin WU

Zong-rang ZHANG

Recommended Citation

Hui LIAO, Xia-qin WU, Zong-rang ZHANG. Study on the Electrochemical Behaviors of Prussian Blue Film Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(3): Article 18.

DOI: 10.61558/2993-074X.3324

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss3/18>

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.

文章编号: 1006-3471(2004)03-0293-05

普鲁士蓝膜电化学行为的 EQCM 研究

廖 慧, 吴霞琴*, 章宗穰

(上海师范大学化学系电化学研究室 上海 200234)

摘要: 应用循环伏安法于铂电极上电化学沉积 PB 膜,并由电化学石英晶体微天平技术(EQCM)原位测量了 PB 膜电沉积过程的频率响应. 研究表明,沉积液中添加邻菲咯啉对 PB 膜结构有影响. 有邻菲咯啉参与沉积的 PB-Pt/QCM 电极对 H_2O_2 的电催化还原性能优于不含邻菲咯啉沉积液制备的 PB-Pt/QCM 电极.

关键词: 普鲁士蓝膜;邻菲咯啉;电化学石英晶体微天平;循环伏安;电催化还原;过氧化氢

中图分类号: O 646

文献标识码: A

普鲁士蓝(Prussian Blue, PB)膜在电催化、电显色、二次电池、生物传感器等方面有广阔的应用前景. 本实验室已利用 PB 膜对 H_2O_2 电催化还原的优异特性,开发了抗干扰能力强、响应迅速的葡萄糖和胆固醇传感器^[1~3]. 并进一步应用电化学交流阻抗、原位 Raman 光谱技术等开展了相关的基础研究^[4,5],寻求拓宽 PB 修饰膜的应用领域.

本文主要应用电化学石英晶体微天平技术,即在进行沉积过程循环伏安测试的同时,获取相应的频率变化信息. 探讨在常用的电解液 $FeCl_3-K_3Fe(CN)_6$ 体系中,或于该电解液加入一定浓度的邻菲咯啉, PB 膜的沉积生长过程,考察在含或不含邻菲咯啉两种电解液中制备的 PB-Pt/QCM 电极上,过氧化氢的电催化还原性能.

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

铂电极上 PB 膜的电化学沉积及 PB-Pt/QCM 电极性能的测试使用 M273 恒电位仪和 QCA 917 测试仪,配备 M270 等相关计算机操作软件.

电解池为三电极体系. 工作电极是 9 MHz 铂晶振电极(Pt/QCM, $A = 0.2 \text{ cm}^2$); 铂片电极为辅助电极,饱和甘汞电极作参比电极. 铂晶振电极的预处理操作步骤如下:将新配制的浓硫酸和 30% H_2O_2 的混合溶液(73 的体积比配制)小心滴在铂晶振电极上,保持 5 min 左右,用二次蒸馏水洗净,重复上述操作 3 次.

收稿日期:2004-01-12;修订日期:2004-03-05

* 通讯联系人: Tel (86-21) 64322930, E-mail: xqwu@shtu.edu.cn

上海市教委项目(01D04-2)资助

所用试剂均为分析纯,研究溶液均用二次蒸馏水配制.其中,电沉积液组成为 5 mmol/L 三氯化铁 + 5 mmol/L 的铁氰化钾,实验时根据需要再添加 1 mmol/L 的邻菲咯啉(Phenanthroline),调节 pH 值等于 2.

1.2 PB-Pt/ QCM 电极的制备

将处理干净的铂晶振电极插入新配制的电沉积液中,借助循环伏安法在 0.6 ~ 0 V 的电位范围内以 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速扫描 3 周,即制得 PB 膜修饰的铂电极^[6].取出电极,经二次蒸馏水冲洗,晾干备用.

1.3 PB-Pt/ QCM 电极的性能测试

制备好的 PB/Pt 电极先在 0.1 mol/L 氯化钾溶液中作 CV 扫描,以检验铂电极上是否形成了一定厚度的 PB 膜;然后,将该电极置于不同浓度的过氧化氢溶液中进行循环伏安测试,考察 PB 膜对 H_2O_2 的电催化还原性能.测试溶液先通氮气除去溶解氧,实验在氮气氛保护下进行.

2 结果与讨论

2.1 普鲁士蓝膜在沉积过程中的频率变化

图 1A、B 分别给出,在含和不含邻菲咯啉的沉积液中,普鲁士蓝(PB)膜电沉积过程(连续扫描 3 周)的频率改变值(Δf)随电位(E)和 Δf 随时间(t)的变化曲线.虽然,据文献报道,邻菲咯啉对 PB 膜的沉积机理大致不产生影响^[7].但如图 1A 所示,在相同的沉积条件下,不论沉积液中是否含有邻菲咯啉,其第 1 周扫描均显示出频率急剧下降的趋势(曲线 a、b),这是由于电极表面沉积了 PB 膜,因表面质量增加而引起的频率减小;据图 a 和 b 两曲线的频率下降幅度分别为 1107.2 Hz 和 1358.6 Hz,相差竟达 251.4 Hz.但随后的第 2 周和第 3 周的扫描,其振荡频率的变化明显小于第 1 周的.由此可知,该沉积过程初始的沉积速率较快,之后相对变慢(即沉积量减少).另据图 1A 中各扫描曲线并结合 Sauerbrey 方程^[8]计算可知,当沉积液中含有邻菲咯啉时,PB 膜的沉积量相对较少,其晶粒增长^[8]的速率缓慢.

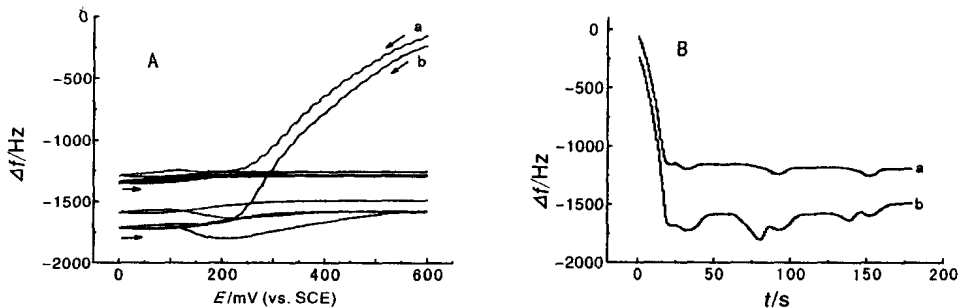


图 1 电沉积液含有(a)和不含有(b)邻菲咯啉时 PB 膜沉积过程的频率改变值(Δf)随沉积电位(A)和 Δf 随沉积时间(B)的变化曲线

Fig. 1 Variation curves of the frequency shift (Δf) with deposition potential (A) and with deposition time (B) obtained during the electrodeposition process of PB in presence (a) and absence (b) of Phenanthroline at Pt/QCM electrode with scan rate 20 mV/s

2.2 普鲁士蓝膜的性能

图2为同一实验条件下,有无邻菲咯啉参与沉积的 PB-Pt/QCM 电极在 0.1 mol/L KCl (pH = 1) 溶液中的循环伏安测试结果. 图中示出一对氧化还原电流峰, 对应于普鲁士蓝和普鲁士白 (Prussian White, PW) 的可逆的氧化还原反应. 相对于曲线 b 而言, 曲线 a 的峰电流较大, 峰电位差 E_p 明显缩小, 这可解释为在邻菲咯啉参与下, 沉积的膜比较薄, 电子传递速率较快; 而其电流峰形的比较尖锐则可归因于膜内缺陷与常规沉积的 PB 膜不同所致. 此外, 多次扫描结果显示, 所得 CV 曲线几乎前后重叠, 表明该膜是相当稳定的. 这与文献[7]所述的有邻菲咯啉参与沉积的 PB 膜, 其稳定性更好的结论也是一致的.

与图2相对应的 $f \sim E$ 变化关系即如图3所示. 实验观察到当电位, 从 0.5 V 扫描至 -0.2 V 时, 电极上的 PB 膜由蓝色变为白色, 这是该 PB 膜还原为普鲁士白 (PW) 的反应, 此过程中, K^+ 作为平衡电荷的离子由溶液迁入膜内, 引起电极表面吸附物质量的增加, 故而出现了频率下降的现象 (见图3). 当电位从 -0.2 V 反向扫描到 0.5 V 时, PW 又被氧化为 PB, 并伴随 K^+ 从膜中迁出, 电极表面吸附物质的质量减少导致了频率的上升. 又据图3曲线 a 和 b, 对有无邻菲咯啉参与沉积的 PB-Pt/QCM 修饰电极, 其于 KCl 溶液中扫描过程的频率变化分别为 92.45 Hz 和 101.12 Hz, 两者无显著差别.

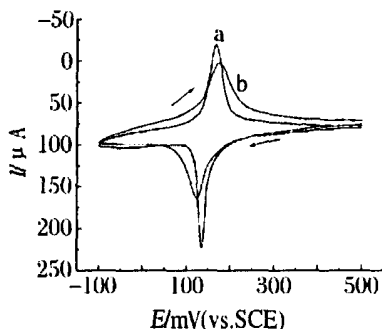


图2 有(a)无(b)邻菲咯啉参与沉积的 PB-Pt/QCM 电极在 0.1 mol/L KCl 溶液中的 CV 曲线

Fig. 2 The cyclic voltammograms of the PB-Pt/QCM electrode deposited in presence (a) and absence (b) of Phenanthroline with 0.1 mol/L KCl solution (pH = 1, scan rate: 20 mV/s)

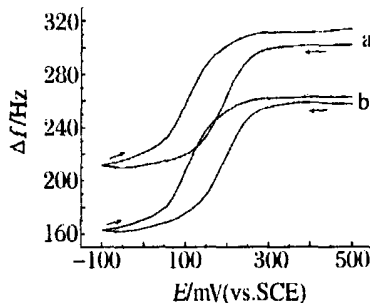


图3 有(a)无(b)邻菲咯啉参与沉积的 PB-Pt/QCM 电极在 0.1 mol/L KCl 溶液中的频率变化曲线

Fig. 3 The frequency shift of PB-Pt/QCM electrode deposited in presence (a) and absence (b) of Phenanthroline with 0.1 mol/L KCl (experimental conditions same as Fig. 2)

2.4 邻菲咯啉参与制备的 PB-Pt/QCM 电极对 H_2O_2 的催化还原性能

图4为有邻菲咯啉参与沉积的 PB-Pt/QCM 电极在不同浓度 H_2O_2 溶液中的循环伏安测试结果. 图中, 各 CV 曲线在 0.1 V 左右处都出现了表征 H_2O_2 氧化还原的电流峰. 与裸露铂电极相比较^[1], PB-Pt/QCM 电极上还原峰电流随过氧化氢浓度的增加而显著增大, 而氧化峰电流则无明显的变化, 此表明 PB 膜起着电子传递中介体的作用, 对过氧化氢的还原反应具有显著的催化作用.

图5示出以 0.1 V 作工作电位, 利用添加邻菲咯啉制备的 PB 膜修饰电极测得的响应电流

随 H_2O_2 浓度的变化曲线. 由图可见, 在 $0 \sim 6 \text{ mmol/L}$ 浓度范围内, $I \sim C_{\text{H}_2\text{O}_2}$ 呈现良好的线性关系, 这与作者此前在不含邻菲咯啉沉积液中制备的 PB 膜修饰电极相比, 线性范围有所拓宽. 对此, 预期可以此为基础, 进一步开发电流型生物传感器, 除了检测电位低, 抗干扰性能好之外, 响应灵敏度也将会有进一步的提高, 线性范围也必更宽. 更深入的研究正在进行之中.

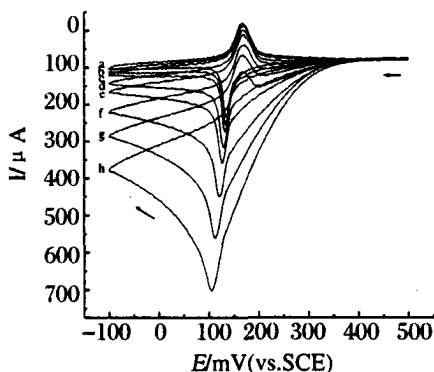


图 4 邻菲咯啉参与沉积的 PB-Pt/QCM 电极在不同浓度 H_2O_2 溶液中的 CV 曲线

Fig. 4 The cyclic voltammograms of H_2O_2 at PB-Pt/QCM electrode in $0.1 \text{ mol/L KCl (pH=1)}$ with 20 mV/s scan rate the concentration of H_2O_2 are 0 (a), 1 (b), 2 (c), 3 (d), 4 (e), 5 (f), 6 (g), 7 (h) mmol/L

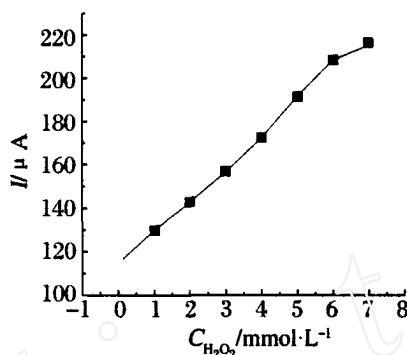


图 5 修饰电极对不同浓度 H_2O_2 的电流响应(实验条件同图 4)

Fig. 5 The response curve of PB-Pt/QCM electrode (experimental conditions same as Fig. 4)

3 结 论

1) 循环伏安曲线测试表明, 对有或无邻菲咯啉参与沉积的 PB-Pt/QCM 修饰电极, 两者的 CV 特性明显有别, 可归结于膜的结构有所不同 (将于另文报道).

2) EQCM 实验证明, 在含有邻菲咯啉沉积液沉积的膜相对较薄, 其 $f \sim t$ 和 $f \sim E$ 的变化较之无邻菲咯啉参与沉积的 PB 膜存在明显差别, 表明在邻菲咯啉参与下沉积的 PB 膜电极上, 电荷传递较容易进行.

3) 有邻菲咯啉参与沉积的 PB-Pt/QCM 修饰电极对过氧化氢的电催化活性更高, 预期可在此基础上开发性能更佳生物传感器.

Study on the Electrochemical Behaviors of Prussian Blue Film Using Electrochemical Quartz Crystal Microbalance

LIAO Hui ,WU Xia-qin * ,ZHANG Zong-rang

(Department Of Chemistry , Shanghai Normal University , Shanghai 200234 , China)

Abstract : Prussian blue (PB) films were electrodeposited on the Pt/QCM electrodes in the solutions with or without Phenanthroline by cyclic voltammetry. The frequency shift during electrodeposition was measured , and the EQCM behaviors of these two types of PB films in potassium chloride were also studied. Results show that electrodeposition process of PB film in the solution with phenanthroline was different from that in the solution without phenanthroline. The PB film modified Pt/QCM electrode prepared in the solution with phenanthroline shown an excellent electrocatalytic activity for the reduction process of hydrogen peroxide.

Key words : Prussian blue film , Phenanthroline , EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) , Cyclic Voltammetry , Electrocatalysis , Hydrogen peroxide

References :

- [1] Wang Rong , Wu Xiaqin , Zhang Zongrang , et al. The electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide on platinum electrode modified by prussian blue film[J]. Chemical Sensors , 2000 , 20 (2) :29 ~ 32 (in Chinese) .
- [2] Wu Xiaqin , Guo Xiaoming , Zhang Zongrang , et al. Cholesterol biosensor based on platinum electrode modified by prussian blue[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry , 2001 , 29(11) :1 273 ~ 1 275.
- [3] Wang Rong , Wu Xiaqin , Zhang Zongrang , et al. Glucose biosensor based on platinum electrode modified by Prussian Blue[J]. Chemical Research and Application , 2001 , 13(4) : 380-382 (in Chinese) .
- [4] Zhang Fenfen ,Wu Xiaqin , Zhang Zongrang , et al. Electrochemical impedance spectra of prussian blue film modified platinum electrode[J]. Acta Physico-Chimica Sinica , 2001 ,17(9) :788 ~ 791 (in Chinese) .
- [5] Zhang Fenfen ,Wu Xiaqin , Zhang Zongrang , et al. Study on electrochemical impedance spectra of prussian blue films made from different electrodeposition solutions[J]. Chemical Research and Application ,2003 , 15 (2) : 200 ~ 202 (in Chinese) .
- [6] Feldman B J , Meiy O R. Ion flux during electrochemical charging of prussian blue films[J]. J. Electroanal Chem. , 1987 , 234(1 ~ 2) :213 ~ 217.
- [7] Zhuang Ruifang , Yang Tiezhu. The preparation and study of the high stable electrode modified by prussian blue film [J]. Inorganica Chemistry , 1989 , 5(2) :81 ~ 85 (in Chinese) .
- [8] Sauerbrey G. The use of quartz oscillations for weighing thin layer and for microweighing[J]. Z. Phys. , 1959 ,155 : 206 ~ 222.