

普鲁士蓝薄膜的电积法制备及其化学组成

刘 彪

(安徽大学化学系, 合肥 230029)

在金属和石墨基底电极上用恒电位沉积法制备出普鲁士蓝 (PB) 薄膜, 研究了影响膜生长的多种因素; 观察到 PB 膜的电化学活性。用红外光谱及电子能谱对膜的化学组成作了分析, 结果表明, 最初制备的膜为不溶性 PB: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, 在含 K^+ 的电解质溶液中经电化学反应后膜部分转变为可溶性 PB: $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$ 。由此确定了 PB 膜的电化学反应式。

关键词: 电沉积 普鲁士蓝 循环伏安

PB 是人们熟知的物质, 关于它的结构和化学组成已有很好的了解^(1,2)。X 射线衍射及光谱分析表明, PB 属于立方晶系, 晶体中含有按 $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Fe}$ 排列的铁氰骨架。根据晶格中填隙离子的不同 PB 被认为具有两种不同的组成。如填隙离子为 Fe^{3+} , 组成为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, 称“不溶性 PB”, 如填隙离子为 K^+ , 组成为 $\text{KFeFe}(\text{CN})_6$, 称“可溶性 PB”。PB 虽早就被发现, 但其电化学活性却一直不为人所知。近年来才发现, 用电积法或化学法可在基底电极材料上制备出 PB 膜, 所制膜是电化学活性的, 并具有电显色、电催化、光效应、能量存贮等性质, 已引起不少研究者的重视^(3,9)。但目前对电积法制备 PB 膜的化学组成尚有争议。如 Neff 等推测电积 PB 膜为可溶性的⁽⁴⁾, 而 Itaya 等则认为膜是不溶性的⁽⁵⁾。国内董绍俊等认为不溶性 PB 膜经电化学反应后转变为可溶性 PB⁽⁹⁾。所有这些结论均缺乏直接的实验证据。显然 PB 膜组成的不确定性对于深入研究膜反应机理是不利的。为此我们在基底电极上用恒电位电积制得 PB 膜, 由实验直接证实了初制备 PB 膜是不溶性的, 电化学反应后转变为可溶性的。

实 验 部 分

1. 基底材料: 采用面积约 1cm^2 的 Pt 片、Ni 片和热解石墨; 电化学实验中用熔封于玻管中的 Pt 丝($\Phi 1\text{mm}$)电极。
2. 试剂: 均为分析纯; 溶液均用去离子水配制。
3. 仪器: 美国 170SX FIR 红外光谱仪, 英国 ESCALAB MK-II 电子能谱仪, 国产 HDZ-1 型电化学综合测试仪, 配有 LZ3-204 型函数记录仪。三室电解池中 Pt 片作对极, KCl 饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极。

结 果 与 讨 论

1. PB 膜的制备

在电解池中注入 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的水溶液, 对基底电极施加一恒定电位, 几分钟内即可在电极表面生成一层蓝色 PB 膜。影响膜生长的因素有: 制备液组成、电积电位、电积时间、温度等。

实验发现, 制备液中 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 浓度大时, 会很快生成绿色沉淀物, 这可能是生成了 Fe^{3+} 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的配合物柏林绿 (Berlin Green)⁽²⁾; 如浓度太小则膜生长速度较慢。条件

实验表明适宜的浓度范围应为 $5 \sim 10 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 。Fe³⁺和 Fe(CN)₆³⁻的浓度比不同时,膜生长速度亦不同,比值为 1:1 时膜生长最快。由上述结果,电积 PB 膜时制备液组成取为: $5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ FeCl₃、 $5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ K₃Fe(CN)₆,为防止 Fe³⁺水解,用盐酸将溶液 pH 调至 2。

改变电积时间可方便地控制 PB 膜生成量,生成量可用 PB 膜的循环伏安曲线(见图 2)中还原峰下的积分电量表示。恒定电位为 0.5V 时(相对于 SCE),膜量与电积时间的关系示于图 1。可见随时间增加,膜以稳定速度增长。PB 膜电沉积过程涉及到溶液中 Fe³⁺和 Fe(CN)₆³⁻向电极表面的扩散,到达电极表面处的 Fe³⁺,被还原为 Fe²⁺,并与表面处 Fe(CN)₆³⁻作用生成 PB 膜^[9]。改变电积电位可改变电积速度。电极在制备液中开路电位为 0.7V,在 0.3~0.7V 范围内均可生成膜。膜厚随时间增加说明电子可穿过已形成的 PB 膜由电极传递至膜/溶液界面,使还原沉积反应得以持续进行,故 PB 膜有一定的电子导电能力。

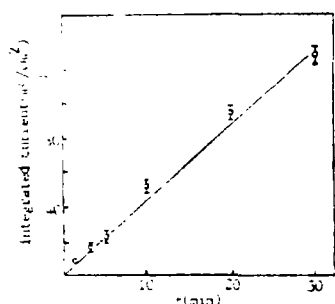


图 1 PB 膜的生长曲线

Fig.1 Growth curve of PB film (20°C)

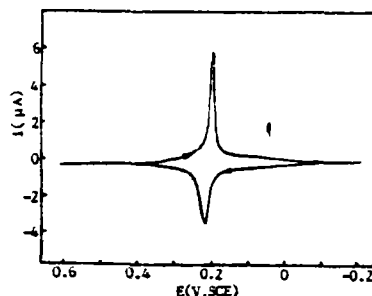


图 2 PB 膜/Pt 的 CV 曲线

Fig.2 Voltammogram of PB film / Pt in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

KCl solution (pH = 4.0), the scan rate is $2 \text{ mV} / \text{s}$

不同条件下制备的 PB 膜用眼睛观察时均为平整的蓝色膜,用 SEM 观察到膜表面实际上聚结成微晶颗粒,平均直径约为 7000Å。干态膜在空气中能稳定存在,在 pH=1~8 的溶液中亦是稳定的,但在酸性或碱性更强的溶液中膜被溶解。

除恒电位法之外,用恒电流或电位扫描法亦可制得 PB 膜,但相比之下恒电位法最易控制,且所制膜较纯净,而后两法制得膜因可能有不同的电活性中心被还原使膜组成较复杂^[6]。

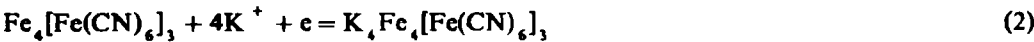
2. PB 膜的电化学活性

Pt 电极上的 PB 膜在 KCl 水溶液中的循环伏安(CV)行为如图 2 所示。研究表明^[3],图中的波峰对应于 PB 和其还原态 PW 之间的氧化还原反应: $\text{PB} + \text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{PW}$, 电位由 0.5V 扫描至 -0.2V 时,膜由蓝色变为白色, PB 还原为 PW; 电位反方向扫描时,膜又复现蓝色, PW 又氧化为 PB。该反应非常稳定, CV 扫描上千次后膜仍基本完好。PB 膜的这一性质使它有可能用于电显色器件。电积在 Ni 和石墨上的 PB 膜亦有相似的电化学行为。

PB 还原为 PW 时,为了保持膜的电中性,溶液中 K⁺作为电荷平衡离子必然会迁入膜中。Neff 等假定膜为可溶性的,由此提出膜的电极反应式为^[4]:



Itaya 等则认为膜是不溶性的, 提出的反应式为⁽⁵⁾:



3. PB 膜的化学组成

图 3 是 Pt 片基底上恒电位法制得 PB 膜的多次反射红外光谱, 该图与 PB 粉末样品的红外谱是一致的⁽⁴⁾。2050 cm^{-1} 处的吸收对应于 CN 基团的伸缩振动, 是氰基的特征吸收; 600 cm^{-1} 和 490 cm^{-1} 处的吸收对应于 Fe—C 键的伸缩或 Fe—C $\equiv$ N 键的弯曲。结果证实电积在 Pt 基底上的蓝色膜确为 PB。

为鉴别 PB 膜的组成, 进一步做了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。Pt 片上制得 PB 膜后用去离子水洗净并干燥后做 XPS 测试, 在 C、N、Fe、O 等元素的电子结合能处均出现谱峰, 各峰位置列于表 1 (见其中 1 号样品数据)。没有观察到钾元素峰。故结合红外谱测定结果可以推断, 恒电位法电积膜为不溶性 PB。Itaya 等曾用恒电流法在玻碳电极上制得 PB 膜, XPS 测试亦得出同样结论⁽⁸⁾。

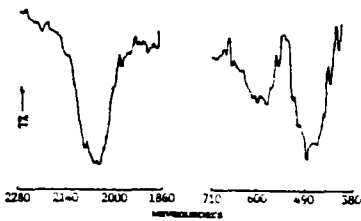


图 3 PB 膜的红外光谱
Fig.3 Infrared spectra of PB film

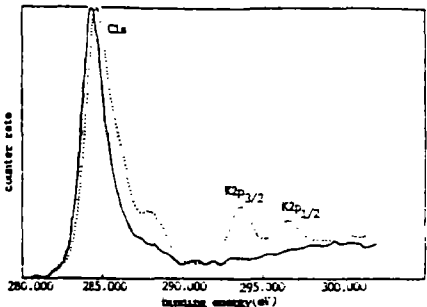


图 4 PB 膜的 XPS 谱
Fig.4 XPS spectra of PB film,
(—) before CV reaction; (---)
after CV reaction

有研究者认为⁽⁴⁾, 如制备液中 K^+ 过量(例如使 $[\text{K}^+] / [\text{Fe}^{3+}] = 10$), 则所得 PB 膜是可溶性的。我们的实验结果表明, 对于恒电位法沉积制得的 PB 膜这一结论不成立。在制备液中增加 $0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{KCl}$, 使 $[\text{K}^+] / [\text{Fe}^{3+}] = 20$, 对所制膜作 XPS 测定, 结果也列于表 1 (2 号样品)。仍然没有观察到钾元素峰。

表 1 PB 膜中 XPS 谱峰位置(eV)

Table 1 XPS Peak Positions of Elements in PB Film					
sample	Cl _s	N1 _s	Fe2 _{p_{3/2}}	O1 _s	K2 _{p_{3/2}}
1	284.40	397.45	708.40	530.25	
2	284.45	397.60	708.50	531.30	
3	284.70	397.70	708.50	531.50	293.66

XPS 谱中, 除 708.40eV 处 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 的主峰外, 在 711.90eV 处还有一次峰, 530.25eV 处有 O1s 峰, 与 Fe_2O_3 标样中 $\text{Fe}2p_{3/2}$ 、O1s 峰比较后(两峰位置分别为 711.20 和 530.00eV)可知 PB 膜中含少量 Fe_2O_3 , 这与 PB 粉末或单晶的研究结果是一致的, 说明 PB 的组成实际上是复

杂的⁽³⁾。

把新制得的 PB 膜放于 KCl 水溶液中, 在 $-0.2 \sim 0.6\text{V}$ 间以 20mV/s 速度作 CV 扫描, 至波形稳定后 (初期的非稳态过程对应着 PB 膜的结构和组成的变化, 如晶格中 Fe^{3+} 被 K^+ 取代等⁽⁶⁾)。在 0.6V 断开电路 (使 PB 膜处于氧化态), 取出膜并用去离子水冲洗再经干燥后作 XPS 测试, 各谱峰位置列于表 1 (3 号样品)。在 293.66eV 和 296.58eV 处观察到 $\text{K}2p_{3/2}$ 和 $\text{K}2p_{1/2}$ 峰 (图 4), 直接证实了不溶性 PB 经电化学反应后溶液中 K^+ 迁入膜内, 原有的填隙离子 Fe^{3+} 被 K^+ 取代而迁出晶格, 使 PB 膜转变为可溶性的。相应的电化学反应式为 (1) 式。

用氩等离子体轰击 PB 膜, 把表面层剥离后对膜内部作 XPS 测试, 结果没有测出钾元素。对此我们的解释是, PB 膜在电化学反应时, 较高的电位扫速下, K^+ 尚来不及迁入膜内部。事实上, 测定表明, 电位扫速愈低, CV 曲线中还原峰下的积分电量愈多, 这意味着 PB 中有更多的活性中心被还原, 电荷平衡必然要求有更多的 K^+ 迁入膜中。说明 K^+ 在 PB 膜中的置换量与电位扫速有关。

参 考 文 献

- [1] Robin, M.B. et al., *Adv. Inorg. Radiochem.*, **10**, 247 (1967).
- [2] Ludi, A. et al., *Struct. Bonding*(Berlin), **14**, 1 (1973).
- [3] Itaya, K. et al., *Acc. Chem. Res.*, **19**, 162 (1986).
- [4] Ellis, D. et al., *J. Phys. Chem.*, **85**, 1225 (1981).
- [5] Itaya, K. et al., *J. Appl. Phys.*, **53**, 804 (1982).
- [6] Mortimer, R.J. et al., *J. Electroanal. Chem.*, **151**, 133 (1983).
- [7] Itaya, K. et al., *J. Phys. Chem.*, **86**, 2415 (1982).
- [8] Itaya, K. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4767 (1982).
- [9] 李凤斌、董绍俊, 应用化学, **2**, 42 (1986).

PREPARATION OF PRUSSION BLUE FILM WITH ELECTRODEPOSITION METHODS AND ITS COMPOSITION

Liu Biao

(Department of Chemistry, Anhui University, Hefei 230029)

A thin film of Prussian Blue(PB) is electrodeposited on the metal or graphite substrates. Many factors affecting growth of the film are investigated. PB film is found to be electrochemically active. IR and XPS measurements on PB film are performed. It is shown that the initially formed film is insoluble, after the electrochemical reaction in a electrolytic solution containing potassium ions it is converted to soluble. According to the result we suggest the equation of the electrochemical reaction of PB film.

Keywords: electrodeposition Prussian Blue cyclic voltammetry