普鲁士兰修饰电极的现场 X 射线衍射研究

陈昌国 黄宗卿

(重庆大学化工学院,重庆 630044)

利用 X 射线衍射仪一电化学装置一两台微机联机组成的 X 射线衍射差谱全自动电化学测量系统,并 结合特制的电解池,现场测定了普鲁士兰修饰电极薄膜在电化学变色过程中的 X 射线衍射差谱.结果证 实在变色过程中为了平衡体系电荷而进入和脱出修饰薄膜的 K⁺导致了薄膜晶体结构的转变.理论计算的 X 射线衍射差谱与实测结果基本一致.

关键词: X-射线衍射 普鲁士兰 修饰电极 晶体结构

自 1978 年 Neff⁽¹⁾首次报道了普鲁士兰修饰电极以来,人们已先后采用 UV-Vis-IR、 Raman、Mossbauer、椭园偏振光谱等多种现场光谱电化学方法以及非现场的 X 光电子能谱 (XPS)进行了广泛的研究^[2-5],并从金属离子价态、配体振动频率、光学参数等分子结构的变 化信息推测出修饰电极呈现绿、兰、白色时分别对应于柏林绿(Berlin Green: BG),普鲁士兰 (Prussian Blue: PB)和普鲁士白(Prussian White: PW)即 Fe³⁺Fe^{II}(CN)₆、K⁺Fe³⁺Fe^{II}(CN)₆、 K⁺₂Fe²⁺Fe^{II}(CN)₆。按照文献[6]的结论,这三种物质的晶体结构非常相似,它们同属面心立方 点阵并有相同的晶胞参数 a₀=1.02nm.这就表明了它们的多晶 X 射线衍射图有相同峰位.而 由铁离子价态的改变和 K⁺的增减所导致的衍射峰强度的微小差别则又难以从各自独立的衍射 实验测出,因为制样误差和择优取向对粉末衍射强度的影响很难重现而消除掉。本文为此特 采用了由 X 射线衍射仪一电化学仪器一计算机等联机组成的高灵敏度全自动差谱测量系统进 行了现场测定⁽⁷⁷⁾.该方法有效地将影响衍射峰强度和峰位的多种实验因素,(如制样误差, 择优取向,晶粒大小不同以及电解池体系的散射等)都保持在同一水平进而用差减方法扣除, 其结果可灵敏地反映出不同电极电位下电极表面层原子或分子排列的微小变化⁽⁷⁷⁾.

实验方法

一. 试液

0.02mol/L FeCl₃(pH2), 0.02mol/L K₃Fe(CN)₆(pH2), 1mol/L KCl(pH4) 均系分析 纯试剂用蒸馏水配制,其 pH 值用 HCl 调节.

二. PB 膜的电化学沉积

将 抛 光 和 清 洗 后 的 铂 电 极 (见 图 1)放 人 新 配 的 0.01mol/L FcCl₃+0.01mol/L K₃Fe(CN)₆ (pH2) 混合液中,恒电流(50μA/cm²) 阴极极化 30 分钟,取出经蒸馏水冲洗后浸 入 1mol/L KCl(pH4) 溶液备用.

本文于1992年8月21日收到。

国家自然科学基金及厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室共同资助项目.

三. 现场 X 射线衍射测量

电解池(如图 1 所示)系有机玻璃做成,可盛约 25 毫升电解液.整个电解池尤如一个普通的标准样品架放在粉末衍射仪的卧式测角仪上.现场测量在 Shimadzu XD—3A X 射线衍射仪上进行.衍射数据由 Sharp MZ-731 微机采集并传送到 IBM PC / XT 微机存盘以作进一步的数据处理.衍射条件为: CuKα 辐射, 管压 35kV, 管流 40mA,狭缝为 1 (DC)—1 (SS)—0.3mm(RS), 石墨单色器滤波,扫描速度(20)1 / 分.电极电位相对于饱和甘汞电极(SCE).全部实验均在室温下进行.



图 1 现场 X 射线衍射电化学测量电解池及电极

Fig. 1 In situ X-ray diffraction electrolytic cell and electrode

WE-working electrode, CE-counter electrode, RE-reference electrode,

Pt-Platinum, B-cell body, C-cell cover, F-window for X-ray

结果与讨论

图 2 是铂电极上沉积 PB 修饰膜的循环伏安曲线。在 0.25V 和 0.95V 处的两对氧化还原电 流峰已被分别指认为 PB 修饰膜的可逆电极反应^[2-2]*



- 图 2 销电极上 PB 修饰膜在 Imol/LKCl 溶液中的循环伏安曲线
- Fig.2 Cyclic voltammogram of PB modified film on Pt in 1 mol / L KCl scan rate ~ 3mV / scc





图 3a, b 是修饰电极由兰色(PB: 0.6V)分别转变为白色(PW: -0.2V)和绿色(BG: 1.05V) 时现场测得的 X 射线衍射差谱,其中正负衍射峰的出现表明了它们衍射强度的不同,即晶体 结构的差异。由于这些差谱峰都出现在 PB 的衍射峰位上,说明 PW 和 BG(主要是 PW, BG 的实验结果不太好)与 PB 的晶胞形状和大小相同。所以上述结构差异就表现为晶胞内的原子 分布不同,进而影响其衍射强度的大小。文献[6]指出,PW、PB、BG 晶胞中氰桥



图 3 普鲁士兰修饰电极在电化学变色过程中的现场 X 射线衍射差谱

Fig.3 In situ X-ray diffraction difference patterns of Prussian blue modified electrode during electrochemochromism

a, b: experimental measurement, 30-point smoothing;

c, d: calculated

(Fe^{3+ / 2+}—C≡N—Fe^{3+ / 2+})的差别仅为铁离子的价态不同。BG 中无 K⁺, PB 中有 4 个 K⁺(分

数坐标为 $\frac{3}{4}\frac{1}{44}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{44}$, $\frac{1}{4}\frac{13}{44}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{44}$, **PW** 中有 8 个 K⁺(分数坐标为 $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}$

相同即 $f_{pe^2} \doteq f_{pe^3}$,那么 PW,PB,BG 中氰桥部分的衍射强度就相等.而由 K⁺数量不同 产生的衍射强度差(Δ)则可根据衍射强度理论由结构因子导出;

$$\Delta I(PW-PB) \propto F_{HKL}^{2}(PW) - F_{HKL}^{2}(PB)$$

$$= \begin{cases} -16f_{K}^{2} + \frac{1}{48f_{K}^{2}} + \frac{1}{F_{HKL}}(BG) + 8f_{K} + \cos \pi (H + K + L)/2 \end{cases}$$
HKL全偶

$$\Delta I(BG-PB) \propto F_{HKL}^{2}(BG) - F_{HKL}^{2}(PB) = \begin{cases} -16f_{K+}^{2} & HKL 全奇 \end{cases}$$

$$= \left(-16f_{K^+}^2 - |F_{HKL}(BG)| \cdot 8f_{K^+} \cdot \cos(H + K + L) \right) = HKL \cong HKL$$

其中

$$|F_{HKL}(BG)| \begin{cases} \approx 0 & HKL \simeq 6 \\ \gg 0 & HKL \simeq 6 \end{cases}$$

为 BG 晶胞的结构振幅.由上述公式可进一步计算出强度差(ΔI)并绘成差谱图(见图 3c、d). 图 3c、d 中的横坐标 2θ 是由衍射指标(HKL)通过布拉格公式转换的.同时为简化起见,在图 3c、d 中只估算了强弱两种情况,未将原子散射因子 f 随衍射角(θ)变化的具体数值代入计算. 显然,实验测得的图 3a 与计算的图 3c 的变化规律是一致的,如 ΔI(200)<0, ΔI(220)>0, … 等.而且尽管高电位下的 BG 不是很稳定,但其主要衍射强峰(200)和(220)的变化趋势也基本 相同(比较图 3b 和 3d).

以上结果说明了 PW、PB 和 BG 确有相同的立方面骨架,当其中的铁离子被氧化或还原时,迁入与脱出修饰膜的 K⁺起了平衡体系电荷的作用,即

在现场 X 射线衍射电解池中电极表面与窗片之间的液层只有 0.1mm 左右,这将大大地限 制薄层与其外面溶液之间的物质交换(即扩散)。因此,修饰膜中 K⁺的增减将会直接影响电极 表面附近液层中 K⁺的浓度。图 3a 中虚线所示的弥散衍射峰(溶液或非晶态的衍射特征)正好说 ⁻明了这一点。因为不同浓度的溶液的衍射谱是略有差别的。

参考文献

[1] Neff, V.D., J.Electrochem.Soc., 125, 88(1978).

[2] Itaya, K., Ataka, T., J.Am.Chem.Soc., 104, 4767(1982).

[3] Itaya, K., Ataka, T., Toshima, S., J. Phys. Chem., 86, 2415(1982).

[4] 李凤斌、董绍俊,中国科学(B),(10), 1021(1986).

[5] 徐云霞、谢上芬, 重庆大学学报, 11(8), 8; 14(1988).

[6] Keggin, J.F., Miles, F.D., Nature, 137(4), 577(1937).

[7] 陈昌国、黄宗卿,分析仪器,(3),17(1992).

IN SITU X-RAY DIFFRACTION ELECTROCHEMICAL MEASUREMENT OF PRUSSIAN BLUE MODIFIED ELECTRODE

Chen Changguo Huang Zongqing

(College of Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 630044)

The crystal structural transformation of Prussian blue modified electrode during the color-changed reaction were studied by using in situ X-ray diffraction electrochemical subtraction technique. To maintain electric neutrality that K^+ plunged into and displunged from the modified electrode results in the structural transformation of this film. The X-ray diffraction difference patterns calculated theoretically is consistent with the measured.

 Keywords:
 X-ray diffraction
 Prussian blue
 modified electrode

 crystal structural transformation
 in situ electrochemical measurement