

六氰合铁酸锰铬修饰电极的制备及其电化学行为

张胜涛, 韩晓燕*, 薛茗月

(重庆大学化学化工学院, 重庆 400044)

摘要: 应用循环伏安法在活化玻碳电极(GCE)表面制备六氰合铁酸锰铬(MnCrHCF)膜修饰电极(MnCrHCF/GCE)并研究其电化学性质. 探讨影响膜电沉积的因素, 研究 pH 值以及不同支持电解质等制备条件对该修饰电极性能的影响, 优化制备工艺, 分析其反应机理.

关键词: 玻碳电极; 六氰合铁酸锰铬; 循环伏安法

中图分类号: O646

文献标识码: A

多核过渡金属铁氰化物薄膜修饰电极的制备方法简单, 且其电化学性能稳定、价格低廉, 广泛应用于分子识别、光电转换、电催化、电致变色、离子选择、防腐蚀、生物传感、水的光解等方面^[1-3].

本文应用电化学方法在活化玻碳电极(GCE)^[4]表面制备了 MnCrHCF 化学修饰电极, 优化制备条件, 研究其电化学性能. 该修饰电极可望用于电分析领域.

1 实验部分

1.1 主要仪器和试剂

CHI660B 型电化学工作站, 雷磁 pH-25 型酸度计, 三电极体系: 工作电极为 $\phi 4$ 的 GCE, 参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂片. 溶液由分析纯试剂和二次蒸馏水配制.

1.2 实验方法

由循环伏安法于 GCE 表面制成 MnCrHCF/GC 修饰电极. 电解液组成: $K_3Fe(CN)_6 + MnCl_2 + CrCl_3$, 支持电解质分别为 $0.1 mol \cdot L^{-1} KCl$ 、 KNO_3 、 K_2SO_4 、 $NaCl$ 、 $NaNO_3$ 、 Na_2SO_4 . 每次实验前, 溶液通氮气约 15 min 以排除溶解氧, 室温下实验, 实验过程保持液面饱和氮气氛.

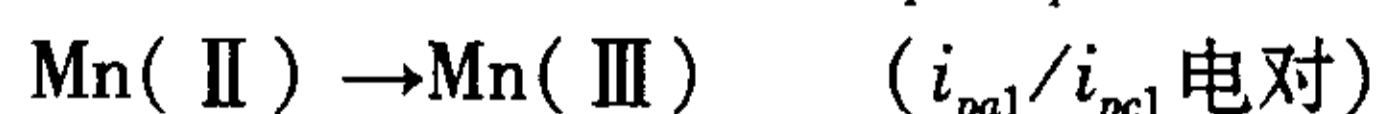
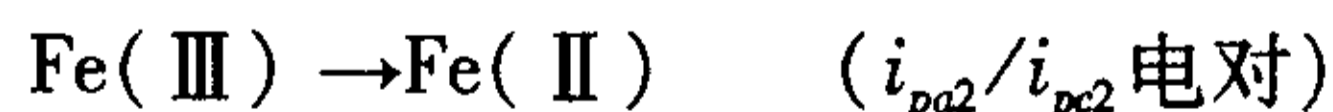
2 结果与讨论

2.1 MnCrHCF/GC 修饰电极形成机理分析

图 1 示出 MnCrHCF/GC 电极于其修饰过程的

循环伏安曲线. 扫描初始(a): 首先在 0.8 ~ 0.9V 之间显示一对氧化还原电流峰; 约循环 5 周后(b), 又在 0.2 ~ 0.6V 之间出现一对新氧化还原电流峰, 这正是 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 电对的氧化还原峰, 其峰电流随着循环次数的增加逐渐增大, 对应于该电极表面修饰膜的厚度的不断增大, 并且修饰膜具有很好的离子导电性, 所以不会阻碍溶液中电解质离子的传输, 利于修饰膜的生长. 但还原峰电位逐渐负移, 氧化峰电位逐渐正移, ΔE_p 增大, 反应的可逆性变差.

化学反应实验显示: 如将 $1 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} K_4Fe(CN)_6$ 、 $1 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} MnCl_2$ 、 $1 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} CrCl_3$ 和 $0.1 mol \cdot L^{-1} KCl$ 的溶液相互混合, 立即会产生一种蓝紫色沉淀, 其色泽与上述 GC 表面生成的修饰膜相近. 但若混合的溶液是 $1 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} K_3Fe(CN)_6$ 和 $1 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} MnCl_2$ 、 $1 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} CrCl_3$ 及 $0.1 mol \cdot L^{-1} KCl$, 却不产生任何沉淀. 由此可以推断 MnCrHCF 修饰电极的生成机理可能为:



2.2 影响 MnCrHCF/GC 修饰电极制备的因素

1) 支持电解质的选择

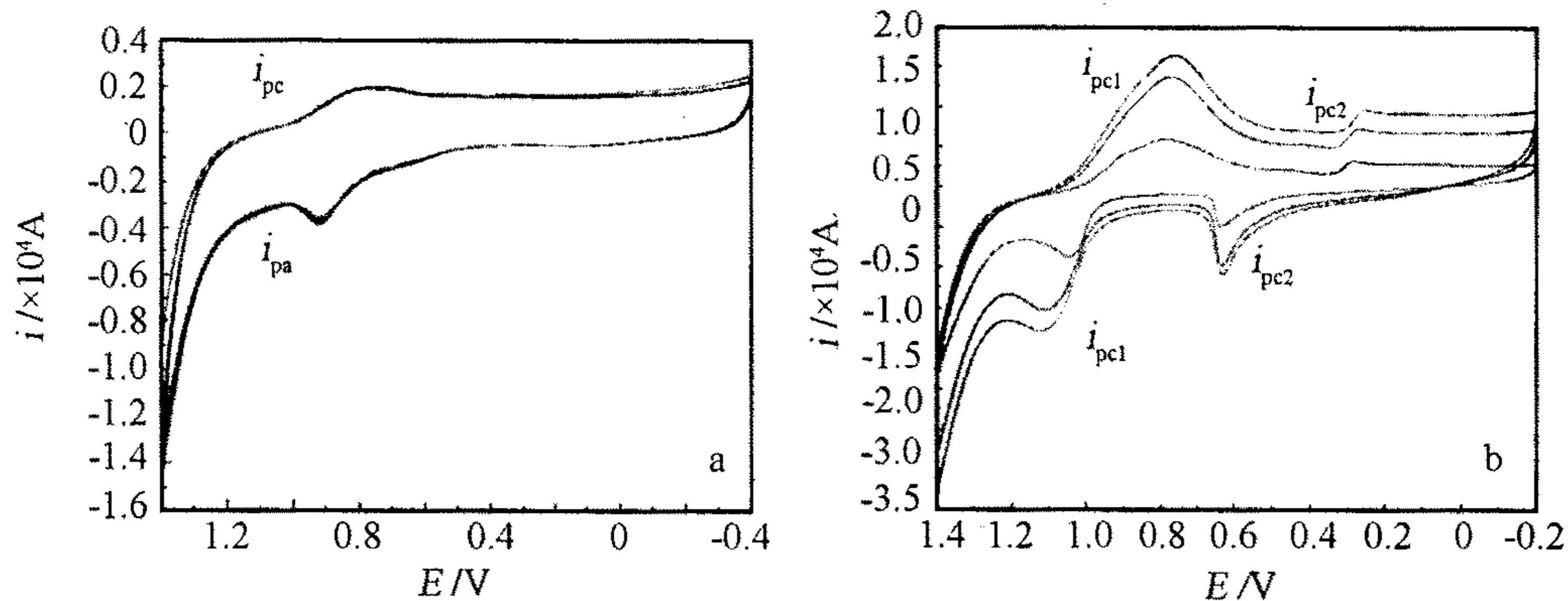


图1 MnCrHCF/GC 电极修饰过程的循环伏安扫描 a)初期扫描; b)循环5周后

Fig1 Cyclic voltammograms of the modified process for MnCrHCF GCE

a) initial scan; b) after fifth scan, solution composition: $K_3Fe(CN)_6, 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $MnCl_2, 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $CrCl_3, 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ scan rate: $50 \text{ mV} \cdot s^{-1}$, $pH = 3.0$

实验表明:如以 Na 盐作支持电解质($pH = 3.0$)制备 MnCrHCF/GCE,形成的薄膜不完整、不均匀,电流峰很小;但在含有钾盐支持电解质的溶液中,则能形成均匀的蓝紫色修饰膜,并且电流峰很明显.

2) 溶液 pH 值

按上述(1.2)方法制备的 MnCrHCF/GC 修饰电极,在 $pH = 6.0$ 的溶液中,MnCrHCF 只能局部电沉积于 GCE 表面,仅当 $pH \leq 5.0$ 时,GCE 表面才能形成一层均匀的褐色修饰膜,电沉积完成后,溶液 pH 值没有明显变化.而且,如溶液的 $pH \leq 4.0$,静置 24 h 也不会有沉淀产生.但若溶液 $pH = 5.0$,静置时间超过 10 min 后即有沉淀生成,该沉淀只能是锰或铬水解的生成物.随着伏安扫描次数的增加,峰电流增加,但 pH 值增大,峰电位有负移倾向(图2).在 $pH = 3.0$ 的溶液中,明显出现两对可逆的氧化还原电流峰,综上,经筛选,本文择用 $pH = 3.0$ 的 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} K_3Fe(CN)_6 + 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} MnCl_2 + 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1} KCl + 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} KCl$ 溶液制备 MnCrHCF/GC 修饰电极.

3) 锰铬比

若将上述电解液之 $CrCl_3$ 浓度降为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,则其电沉积 CV 曲线出现在 $0.5 \sim 0.8 \text{ V}$ 之间的氧化/还原电流峰随之增大(图略),这是因为锰元素参与了电化学反应,溶液中锰的比率增加,其参与氧化还原反应的物质的量也相应增多.而表征 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 电对氧化还原的峰电流(P_{a2}/P_{c2})则相应减小,根据 Fick 扩散定律,可见溶

液的 $CrCl_3$ 浓度对电沉积速率有一定的影响.

倘如将 $CrCl_3$ 浓度提至 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,而 $MnCl_2$ 浓度降至 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$,则 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 电对的氧化还原电流峰(0.4 V 左右)明显增大(图略),且其可逆性较 Mn^{2+} 、 Cr^{3+} 两者浓度相等时好;当以 $MnCl_2$ 与 $CrCl_3$ 共修饰电极时,增加铬的比率,有利于 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 电对氧化还原反应的进行.

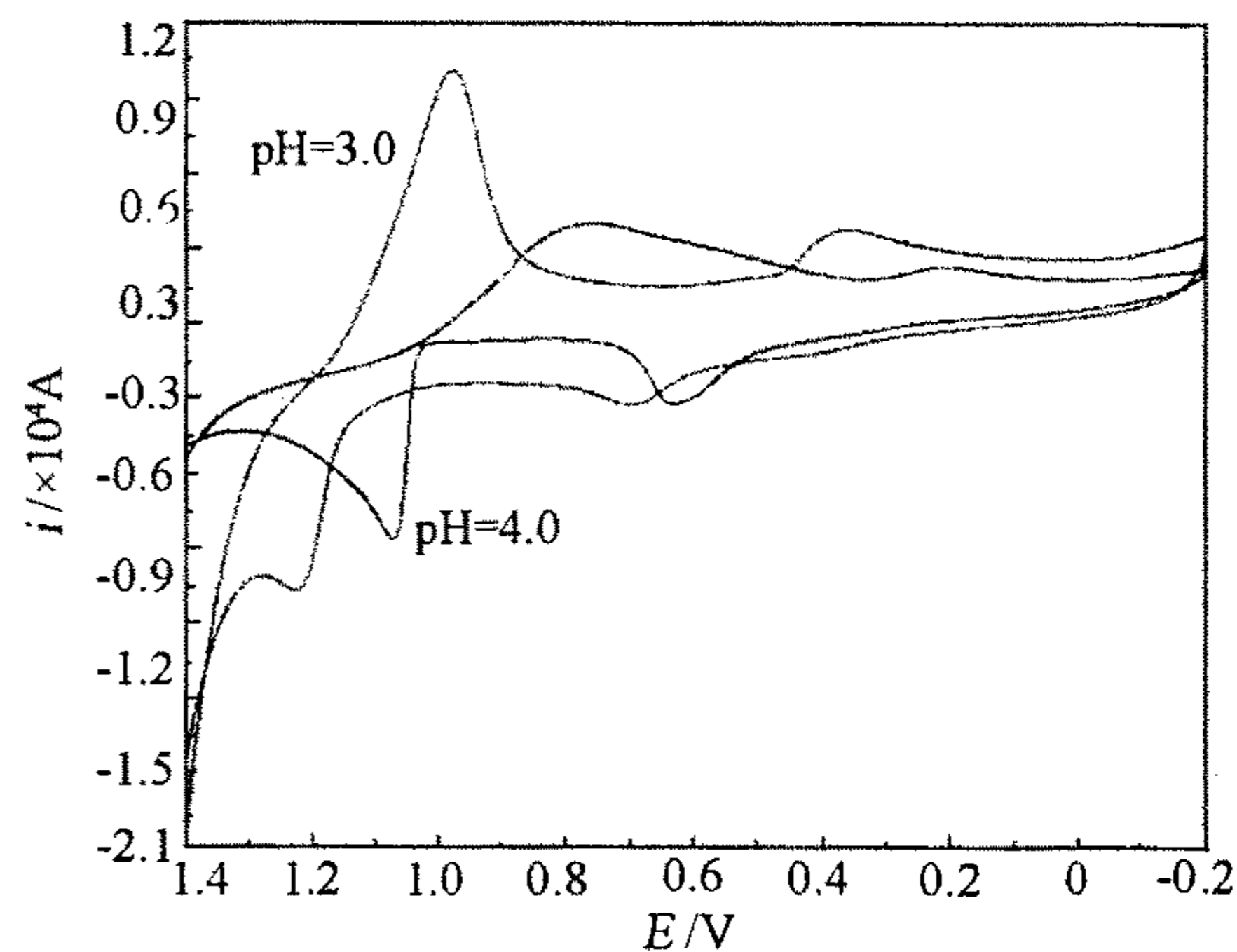


图2 MnCrHCF/GC 修饰电极的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of the MnCrHCF/GC electrode Solution Composition: $K_3Fe(CN)_6, 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $MnCl_2, 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$; $CrCl_3, 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ scan rate: $50 \text{ mV} \cdot s^{-1}$

2.3 影响 MnCrHCF/GC 修饰电极电化学行为的因素

1) 伏安扫描速率

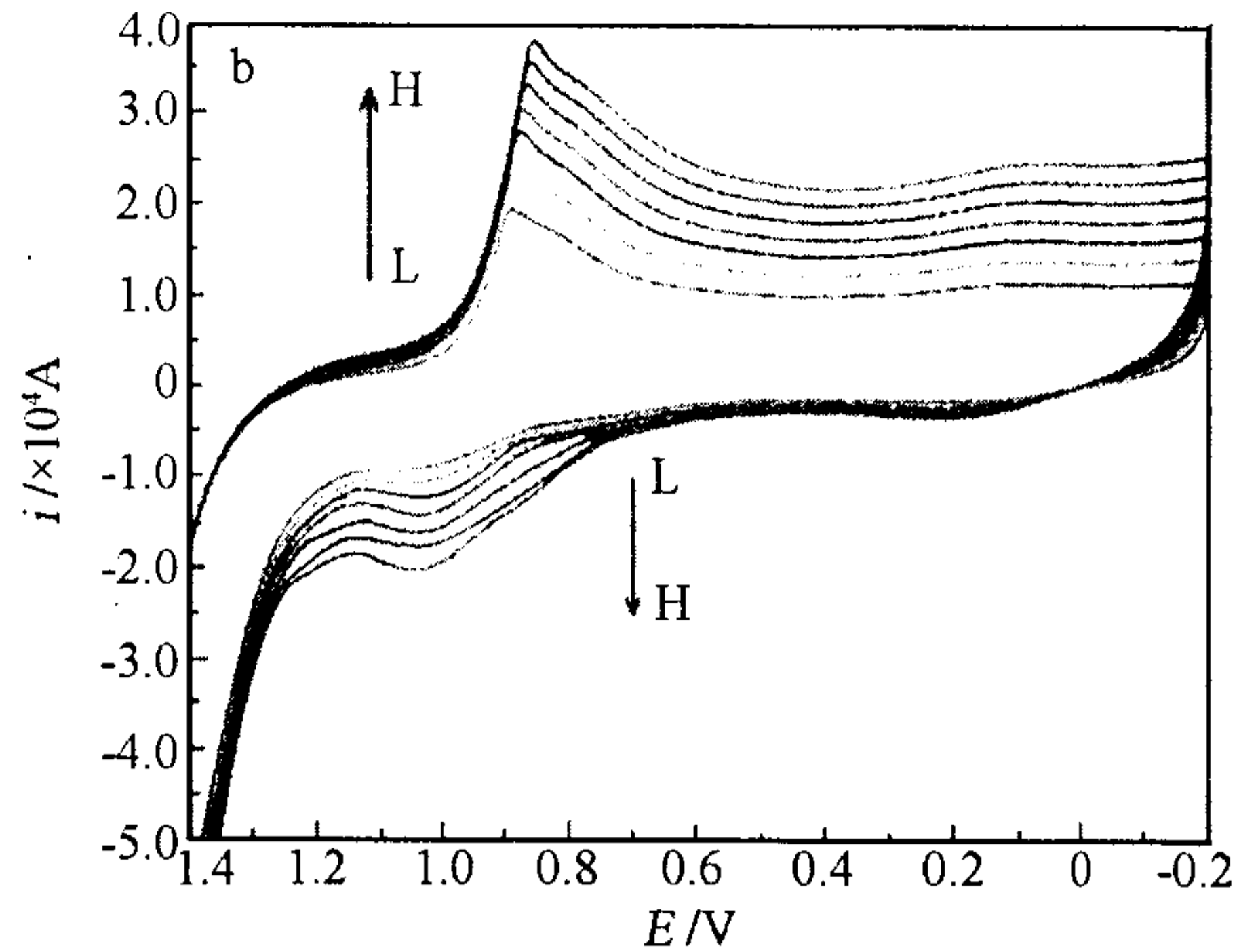
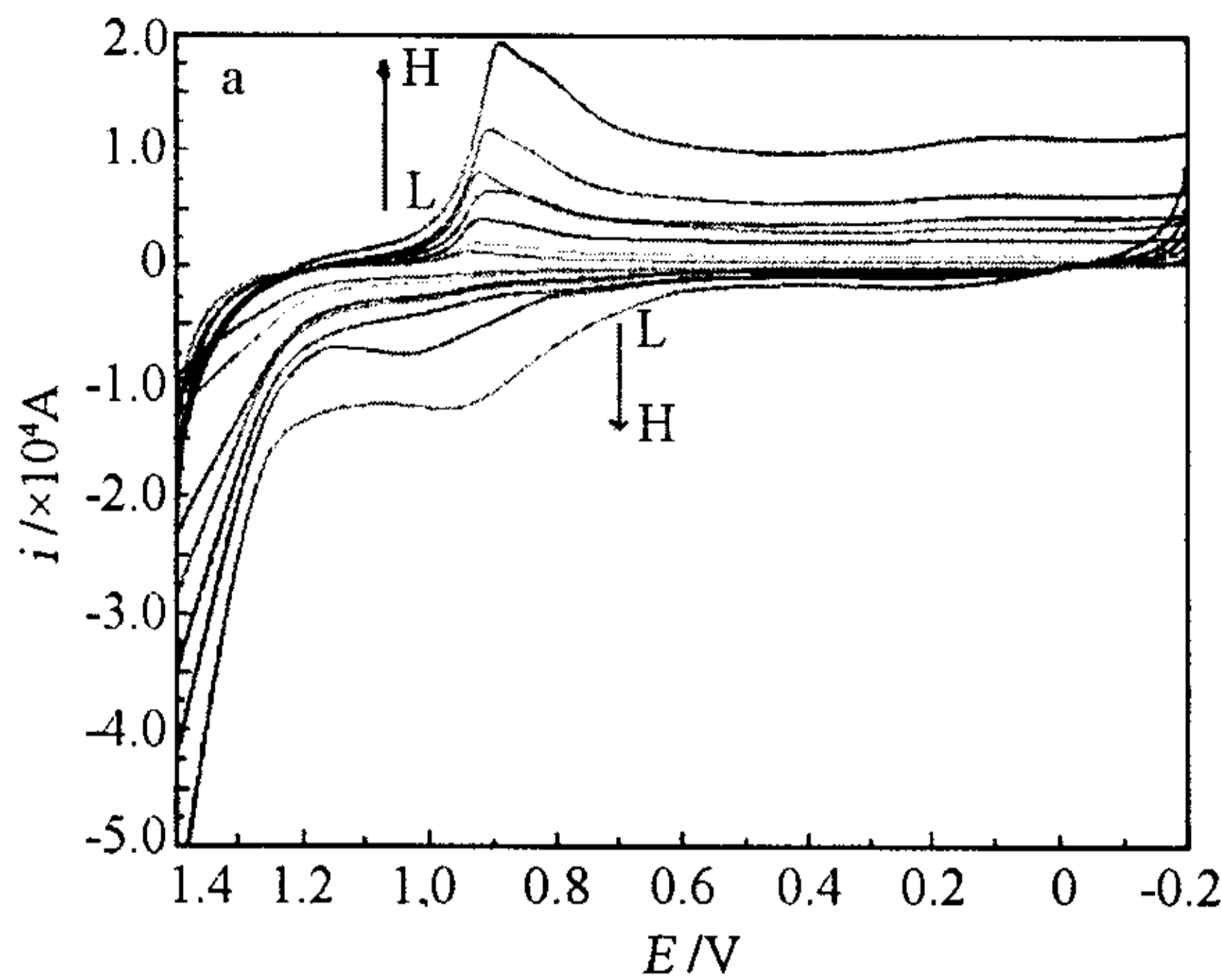


图3 MnCrHCF/GC 修饰电极在 0.3 mol · L⁻¹ KCl 溶液中的 CV 曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the MnCrHCF/GC electrode in 0.3 mol · L⁻¹ KCl solution

Scan rates/mV · s⁻¹: a) 5, 10, 30, 50, 70, 100, 200; b) 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500; pH = 6

图3 给出上述 MnCrHCF/GC 修饰电极在 0.3 mol · L⁻¹ KCl 溶液中, 分别于低扫速和高扫速下的 CV 曲线.

由图可见, 不管是低扫速(图 3a), 还是高扫速(图 3b), 其于 0.9 V 附近都出现一对氧化还原峰, 扫速低于 200 mV · s⁻¹ 时, $i_p \sim v$ 符合 Laviron 方程线性关系(图 4), 膜上的电子传输表现为表面吸附过程. 当扫速大于 200 mV · s⁻¹ 时, 峰电流与扫速的平方根($v^{1/2}$)成正比(图 5), 表现出该过程受质量传输步骤控制的规律.

化. 溶液的 pH 值用 0.1 mol · L⁻¹ 盐酸, 磷酸二氢钠磷酸氢二钠调节.

如图可见, 峰电流近似与溶液的酸度成正比关系. 出现此现象的原因是 H⁺ 参与了电化学反应: $Mn_xCr_y[Fe^{III}(CN)_6] + H^+ + e^- \longrightarrow HMn_x^{III}Cr_y^{III}[Fe^{II}(CN)_6]$. 因为水合氢离子的半径小于钾离子, 能够较容易地穿过 MnCrHCF 膜. 但实验表明, 当 pH 值大于 6.80 时, 峰电流已经非常小, 这是因为在 pH > 6.80 后, 修饰膜电活性会逐步受到破坏, 从而导致峰电流降低或消失.

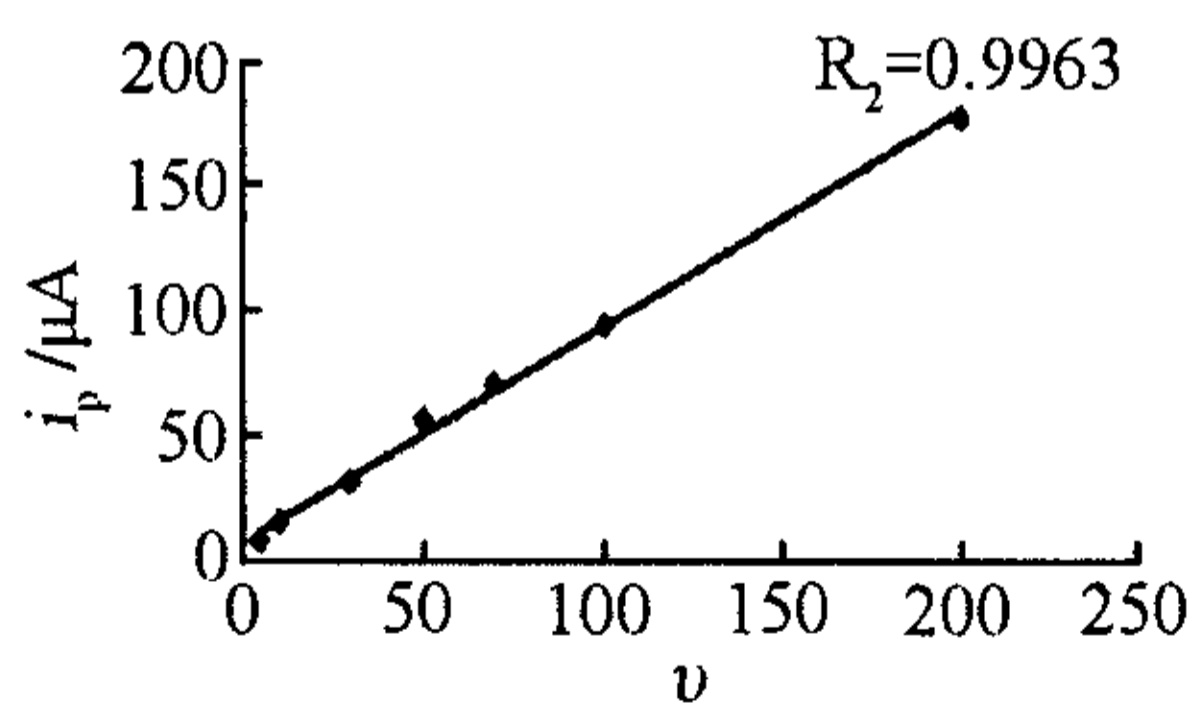


图4 MnCrHCF/GC 修饰电极在 0.3 mol · L⁻¹ KCl 溶液中伏安扫描峰电流 i_p 随扫速的变化关系 ($v < 200$ mV · s⁻¹)

Fig. 4 Dependence of peak currents i_p on the CV scan rate for the MnCrHCF/GC electrode in 0.3 mol · L⁻¹ KCl solution ($v < 200$ mV · s⁻¹)

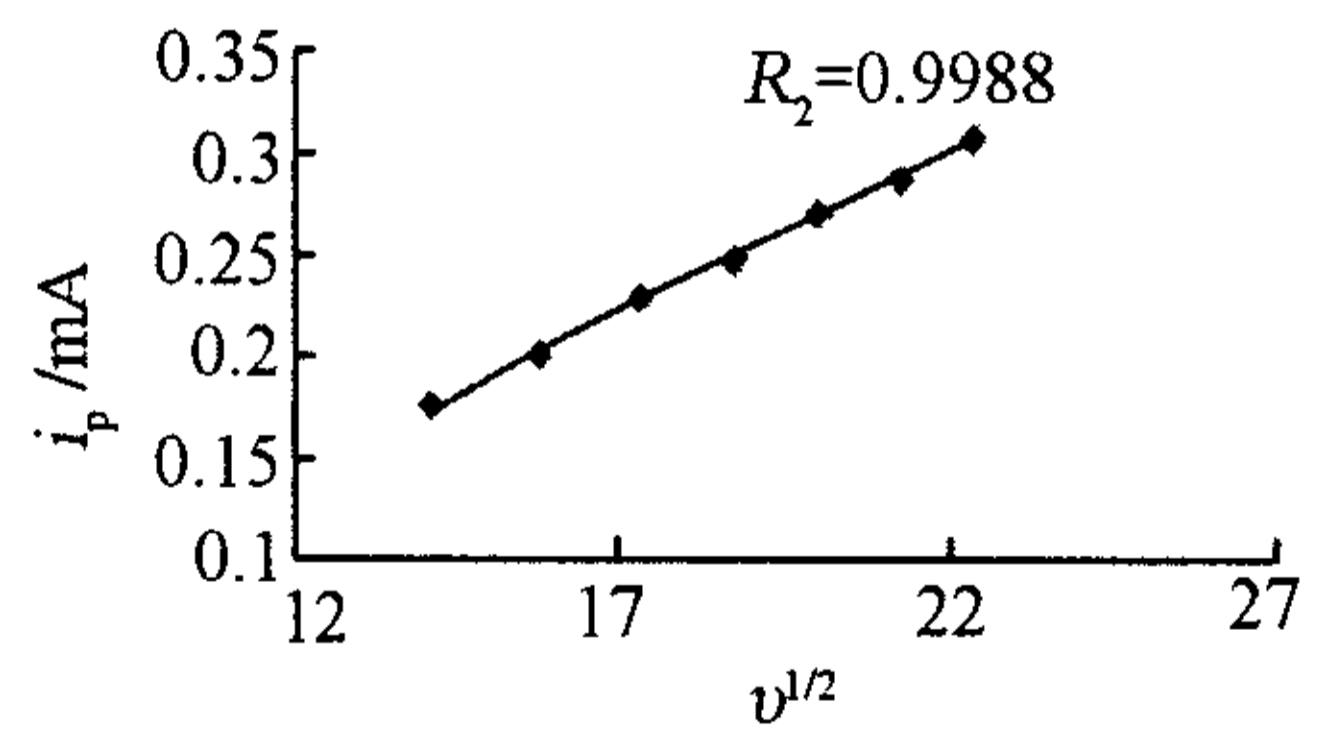


图5 MnCrHCF/GC 修饰电极在 0.3 mol · L⁻¹ KCl 溶液中伏安扫描峰电流 i_p 随 $v^{1/2}$ 的变化关系 ($v > 200$ mV · s⁻¹)

Fig. 5 Dependence of peak currents i_p on the square root ($v^{-1/2}$) of CV scan rate for the MnCrHCF/GC electrode in 0.3 mol · L⁻¹ KCl solution ($v > 200$ mV · s⁻¹)

2) 溶液 pH 值

图6 给出 MnCrHCF/GC 电极在 0.3 mol · L⁻¹ KCl 溶液中伏安扫描峰电流 i_p 随溶液 pH 值的变

2.4 阳离子在 MnCrHCF 修饰膜上的选择透过性

实验表明, 改变支持电解质的阳离子, 如 Li⁺,

Na^+ , K^+ , NH_4^+ , 则 $\text{MnCrHCF}/\text{GC}$ 电极的伏安扫描峰电流也随之变化. 但不同的阴离子, 如 Cl^- , NO_3^- 则对峰电流的影响很小. 这种现象进一步证明了阳离子参与了电化学反应.

如据上述 4 种离子产生的峰电流大小排列次序, 则各离子在修饰膜上的选择透过性顺序为: $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. 而且修饰膜在溶液中的稳定性与这一顺序也一致. 一般认为, 只有当阳离子的有效离子半径比 MHCF 离子通道的半径小时, 才能进入晶格, 半径较小的离子易通过, 较大的则难通过. 虽然以上 4 种离子中 NH_4^+ 的水合半径最小, 但其透过性却比 K^+ 的差. 因此, 也不能简单地以阳离子水合半径的比较来解释这一阳离子透过选择性的规律. 但在含有 NH_4^+ 的支持电解液中 MnCrHCF 的稳定性则可解释为 NH_3 与 Mn^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Fe^{2+} 之间存在较强的络合作用, 从而使 MnCrHCF 具有更稳定的结构. 而在含 Na^+ 电解液中 MnCrHCF 的不稳定性当与该制备过程生成的膜不完整、不均匀现象有关.

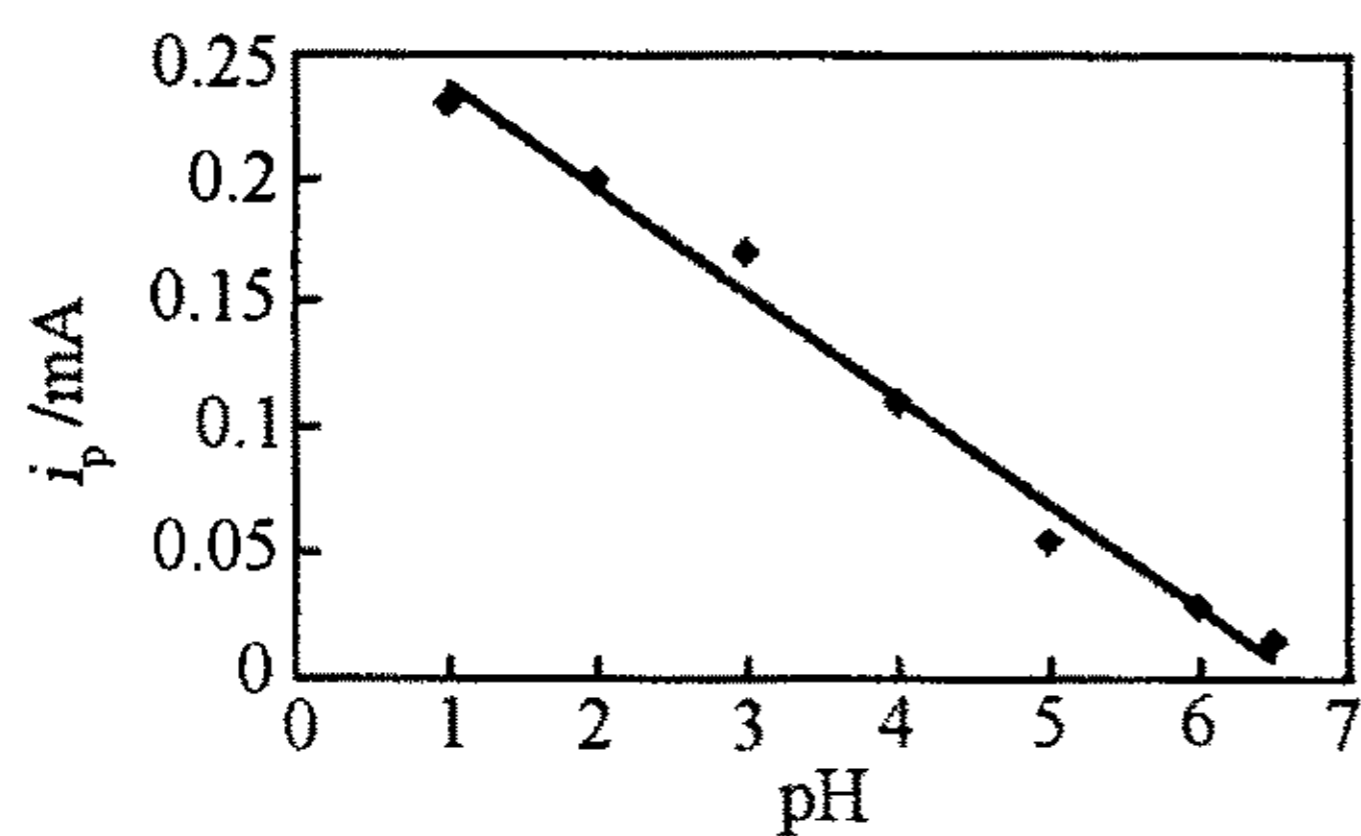


图6 支持电解质 pH 值对 $\text{MnCrHCF}/\text{GC}$ 修饰电极峰电流的影响

Fig. 6 The effect of supporting electrolyte pH values on peak currents of a $\text{MnCrHCF}/\text{GC}$ electrode

3 结论

1) 制备 $\text{MnCrHCF}/\text{GC}$ 修饰电极, 只有使用 pH

≈ 3.0 含 K^+ 的支持电解质才能形成均匀的蓝紫色修饰膜, 并且在此支持电解质中其循环伏安扫描氧化还原峰电流明显.

2) 在相同扫描速率下, 共修饰时的反应速度比单独修饰时要大. 推测 $\text{MnCrHCF}/\text{GC}$ 修饰电极的生成机理可能为:



3) 在 KCl 溶液中, $\text{MnCrHCF}/\text{GC}$ 修饰电极伏安扫描峰电流 i_p 与溶液 pH 值呈线性关系. 当溶液 $\text{pH} = 6$ 时, 低扫描速率下, i_p 与扫速 v 呈线性关系, 符合 Laviron 方程; 高扫速时, 峰电流与扫速的平方根成正比, 表现出受质量传输速率控制的规律.

4) $\text{MnCrHCF}/\text{GC}$ 修饰电极对不同支持电解质的阳离子透过选择性顺序为: $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

参考文献 (References):

- [1] Dong Shaojun (董绍俊), Che Guangli (车光礼), Xie yuanwu (谢远武), et al. Chemically modified electrodes [M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [2] Bo aili (薄爱丽), Lin Xiangqin (林祥钦). In Situ FT-IR spectroelectrochemical study of palladium hexacyanoferrate thin film deposited on glassy electrode [J]. Electrochemistry (in Chinese), 1999, 5(2): 206-211.
- [3] Chen Yong (陈勇), Wang Changfa (王长发). Advance in inorganic polynuclear transition metal-hexacyanometallate film modified electrode [J]. Journal of Analytical Science (in Chinese), 2002, 18(2): 164-168.
- [4] Engstrom R C, Strasser V A. Characterization of electrochemically pretreatment glassy carbon electrodes [J]. Anal Chem, 1984, 56: 136-141.

Preparation of Manganese/Chromium Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode and Its Electrochemical Behavior

ZHANG Sheng-tao, HAN Xiao-yan^{*}, XUE Ming-yue

(*College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China*)

Abstract: A film of poly(manganese/chromium hexacyanoferrate) (MnCrHCF) is formed on the glassy carbon electrode(GCE) by Cyclic Voltammetry scanning, and its electrochemical behavior was studied. Factors affecting the electro-deposition of the film such as pH values and sustaining electrolytes, were discussed. And mechanism of the reaction was investigated.

Key words: glassy carbon electrode; manganese/chromium hexacyanoferrate; cyclic voltammetry