

DOI: 10.13208/j.electrochem.140320

Artical ID:1006-3471(2014)03-0197-04

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(3): 197-200

Http://electrochem.xmu.edu.cn

钴氰化钠/氯化钠固体溶液微晶体的 电化学制备及其特性

朱益亮, 杨德志, 苏亚琼, 吴德印, 田中群, 詹东平*

(厦门大学 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 钴氰化钠与铁氰化钠结构类似, 而其在固/液界面上的电子转移特性却并不显著. 使用扫描电化学显微镜 (SECM) 构建了 $\text{fL} \sim \text{pL}$ 体积的电化学微体系. 在微体系中溶剂蒸发, 电解质则会浓缩结晶. 当电活性物质与支持电解质的晶格参数匹配时, 二者可发生共结晶形成固体溶液. 本文采用该方法制得钴氰化钠/氯化钠固体溶液微晶体, 结合微加工技术构建了固体电极/固体溶液界面, 该钴氰化钠在固体溶液中即有很好的电子转移特性.

关键词: 固体溶液; 固/固界面; 电化学微体系; 扫描电化学显微镜

中图分类号: O646

文献标识码: A

由于功能器件的微型化和电子产品的集成化, 微纳米制造技术逐渐发展成为高新制造业的核心技术^[1-2]. 在微型化和集成化生产中, 电化学器件作为一种重要的传感器件^[3-5], 面临着诸多挑战. 除了构建电化学微体系外, 首先必须摒弃原来液态电解质溶液而采用固态电解质^[6-8], 此外还需解决如何使固体电解质同时兼有优良的电子转移和离子迁移性能的问题, 以保证电化学反应的顺利进行. 目前报道的固态电化学反应均需液态电解液环境. 以锂离子电池为例, 在集电体/电活性物质组成的固/固界面间发生电子转移, 同时在活性物质/电解液界面发生锂离子的迁移(或脱嵌过程)^[9]. 作者为满足全固态电化学微纳器件的制造要求, 课题组曾使用扫描电化学显微镜 (SECM) 构筑电化学微体系、合成具有良好的电化学反应特性的固体溶液微晶体^[8,10]. 本文采用类似方法制得钴氰化钠/氯化钠固体溶液微晶体, 并结合微加工技术构建了固体电极/固体溶液界面, 发现钴氰化钾在固体溶液中具有较好的纯固态电化学性质.

1 实验

1.1 试剂与仪器

氯化钠 (NaCl)、钴氰化钠 ($\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) 为分析纯 (Sigma-Aldrich), 水溶液用超纯水 ($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,

Milli-Q, Millipore Co.) 配制. ITO 导电基底用丙酮和超纯水超声清洗干净. 使用 P-2000 玻璃电极拉制仪 (Sutter Co., USA) 按照预设的程序将硼硅玻璃毛细管 (内径 0.65 mm 、外径 1.0 mm) 拉伸, 得微米级开口的尖端. 光学显微镜 (BX-51, Olympus Co., Japan) 检查毛细管尖端的拉制质量和尺寸. 扫描电子显微镜 (Hitachi High-Technologies Co., Japan) 和共聚焦显微拉曼 (Renishaw Co., British) 表征微晶体的形貌和化学组分. 在配置视频放大器的 CHI920C 扫描电化学显微镜 (CH Instrument Co., Austin) 上进行电化学实验.

1.2 电化学微体系的构筑

在一支微米级开口的毛细管内注入电解质溶液作为微电解池和 SECM 探针, 将一支 Ag/AgCl 丝植入毛细管内作参比电极与对电极, 而后在 SECM 操纵下, 使毛细管的尖端和 ITO 导电基底接触, 构成电化学微体系 (如图 1 所示). 毛细管是亲水的, 其与导电基底之间实际上通过一个 $\text{fL} \sim \text{pL}$ 体积的液滴相接触. 微体系中水分的蒸发会导致钴氰化钠/氯化钠固体溶液微晶体的生成. 为了考察钴氰化钠/氯化钠固体溶液微晶体的全固态电化学性质, 将微电池直接定位于微纳加工制作的微芯片的两个金微电极 (间距 $2 \mu\text{m}$) 之间, 原位合成微晶体.

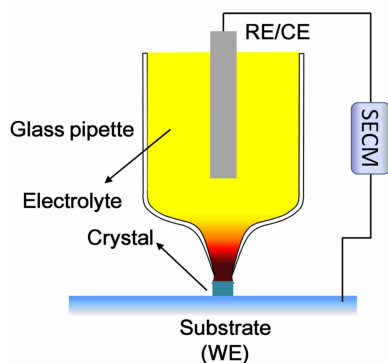


图 1 SECM 构筑电化学微体系的示意图

Fig. 1 Schematic image of electrochemical microsystem constructed by SECM

2 结果与讨论

在 SECM 构筑的电化学微体系, ITO 导电基底(工作电极)与内置参比电极/对电极的毛细管电解池之间通过一个 $\text{fL} \sim \text{pL}$ 体积的液滴相接触, 该液滴与工作电极组成固/液/气三相界面. 尽管微液滴的水分蒸发可从毛细管电解池得到一定的补偿, 但是, 其微液滴半径越小, 表面张力越大, 据 Kelvin 公式^[11-12]:

$$RT \ln P = 2\gamma M / pr \quad (1)$$

液滴的表面蒸汽压越大, 水分蒸发速率就越快. 式(1): P 蒸汽压, γ 表面张力, M 液体摩尔质量, ρ 密度, r 液滴半径. 支持电解质 NaCl 会逐渐浓缩, 当满足过饱和条件时就形成微晶体. 与此同时, 溶液的电活性物质 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 掺杂于 NaCl 微晶体中. 因 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 的 $\text{NC}-\text{Co}-\text{CN}$ 的键长 (0.939 nm)^[13] 与 NaCl 的 $\text{Cl}-\text{Na}-\text{Cl}$ 键长 (0.92 nm)^[14-15] 极相近, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 可占据一个 NaCl_6^{5-} 晶格单元, 从而形成以 $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ 溶质、 NaCl 溶剂的固体溶液. 图 2 为通过 SECM 构筑的电化学微体系所得到的固体溶液微晶体的形貌照片. 因二者的晶格参数仍存在一定的差异 (2.06%), 故微晶体形貌偏离了 NaCl 晶体立方结构, 即呈现一定的孪晶特征. 值得注意的是, 电化学极化可调节微液滴的表面能, 从而促进水分蒸发和 NaCl 结晶生长. 通常循环伏安扫速调控于 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 微晶体可在一个扫描循环 (约 10 秒) 内长成. 若自然蒸发, 则生长时间长, 且形貌难于控制, 多为无规则堆积的大颗粒.

如图 3 谱线 a 所示, 纯净的钴氰化钠颗粒的激光共聚焦显微 Raman 谱图的主要特征峰: 2139 cm^{-1} 和 2151 cm^{-1} 对应于氰基的伸缩振动, 116 cm^{-1} 和

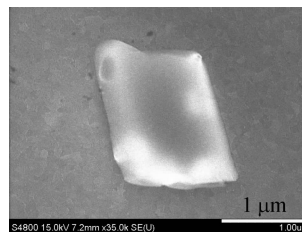


图 2 钴氰化钠/氯化钠固体溶液微晶体的扫描电镜照片, 毛细管微电解池水溶液: $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6/\text{NaCl} + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$

Fig. 2 SEM image of $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6/\text{NaCl}$ solid solution microcrystal, aqueous solution in micropipette-based microelectrochemical cell: $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$

405 cm^{-1} 对应于 $\text{Co}-\text{C}$ 键的伸缩振动. 谱线 b 和 c 是钴氰化钠/氯化钠固体溶液微晶体的激光共聚焦显微 Raman 谱图, 其主要特征峰均能够与纯净的钴氰化钠颗粒相吻合, 而且谱峰强度随着电解质溶液的钴氰化钠浓度增大而增强. 上述实验结果说明, 钴氰化钠不仅能够掺杂于氯化钠晶体中, 且其掺杂量还可通过其初始浓度调节. 值得注意的是, 在固体溶液中, 钴氰化钠的特征 Raman 峰相当清晰, 且相对于纯净的钴氰化钠有甚小的位移 ($\sim 5 \text{ cm}^{-1}$), 表明二者不是简单地混合在一起, 而是存在着均匀的相互作用, 已形成固体溶液.

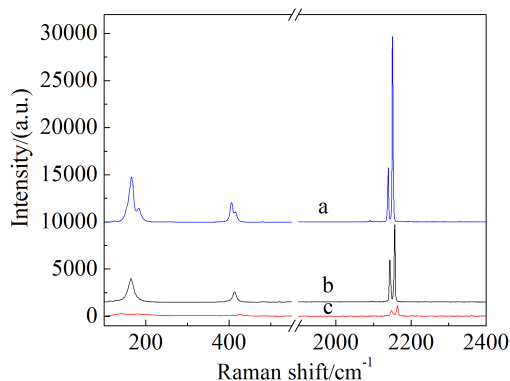


图 3 纯净的钴氰化钠晶体(谱线 a)和钴氰化钠/氯化钠固体溶液微晶体(谱线 b 和 c)的激光共聚焦显微 Raman 谱图

Fig. 3 The confocal Raman spectra of pure $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ crystal (spectrum a) and $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6/\text{NaCl}$ solid solution microcrystal (spectrum b and c)

图 4 是在微芯片上间隔 $2 \mu\text{m}$ 的一对金微电

极之间原位合成的钴氰化钠/氯化钠固体溶液微晶体的纯固态电子转移特性,其中一金微电极为工作电极,另一兼作准参比电极和对电极.在该电化学微体系,完全没有液态电解质,故其电子转移表观特性类似于薄层电解池的循环伏安特性^[6].在钴氰化钠/氯化钠固体溶液,氧化还原活性中心 $\text{Co(CN)}_6^{3-/4-}$ 被限制于 NaCl 的晶格位点之中,不能自由移动,电子转移主要通过电子在相邻活性位点之间的跃迁(hopping)实现^[6-7].然而,一个电化学体系,无离子电流则不可能构成电流回路.在该电化学微体系, $\text{Co(CN)}_6^{3-/4-}$ 和 NaCl_6^{5-} 价态有差异.据电中性原则,固体溶液微晶体内产生晶格缺陷,留下 Na^+ 离子的空位,即该固体溶液系 Na^+ 离子导体.极化过程 Na^+ 离子在电场的作用下可在晶体内部迁移,从而构成离子电流,保证电化学反应的发生.离子在晶格缺陷和间隙中的迁移速率很慢,故固体溶液的电阻很大,即使法拉第电流仅 $\sim\text{pA}$ 级,其氧化峰和还原峰电势的差值仍然很大.然而,氧化峰和还原峰的积分电量相等,表明电子转移反应在一定程度上是可逆的.

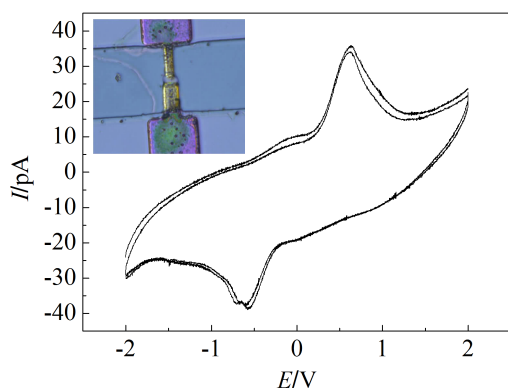


图4 钴氰化钠/氯化钠固体溶液微晶体的纯固态电子转移特性,扫描速率 $0.1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (插图为微芯片上构筑的纯固态电解池的光学显微镜照片)

Fig. 4 All-in-solid-state electron transfer behavior of $\text{Na}_3\text{Co(CN)}_6/\text{NaCl}$ solid solution microcrystal. The scan rate was $0.1\text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ (the insert is optical microscopic image of all-in-solid-state electrochemical cell fabricated on microchip)

3 结论

采用扫描电化学显微镜的方法合成了钴氰化

钠/氯化钠固体溶液微晶体,并将微晶体组装到电化学微芯片上,测出了该晶体氧化还原的固态电化学特性.因固体溶液的氧化还原活性位点被固定于晶格点上,故电子转移过程实际上受 Na^+ 离子在晶格空位和间隙中的迁移过程控制,从而呈现出薄层电解池的伏安特性.钴氰根离子在水溶液中无明显氧化还原伏安特性,而在固体溶液呈现很好的电化学特性,后续研究正在深入开展.

参考文献 (References):

- [1] Korvink J, Paul O. MEMS: A practical guide of design, analysis, and applications[M]. Heidelberg: Springer, 2010.
- [2] Andersson H, van den Berg A, eds. Lab-on-chips for cellomics: Micro and nanotechnologies for life science[M]. Dordrecht: Springer, 2004.
- [3] Feringa B L, Browne W R, eds. Molecular switches[M]. Weinheim: Wiley-vch, 2001, Vol. 42.
- [4] Balzani V, Credi A, Venturi M. Molecular devices and machines[M]. Weinheim, Germany: Wiley-Vch, 2004.
- [5] Zhan D P, Yang D Z, Zhu Y L, et al. Fabrication and characterization of nanostructured ZnO thin film microdevices by scanning electrochemical cell microscopy[J]. Chemical Communications, 2012, 48(93): 11449-11451.
- [6] Kulesza P J, Cox J A. Solid-state voltammetry-Analytical prospects[J]. Electroanalysis, 1998, 10(2): 73-80.
- [7] Kulesza P J, Galus Z. Electrode processes and charge transport in bulk redox conducting inorganic solids [J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(5): 867-872.
- [8] Yang D Z, Han L H, Yang Y, et al. Solid-state redox solutions: Microfabrication and electrochemistry [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50: 8679-82.
- [9] Chen J, Xu L, Li W, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications [J]. Advanced Materials, 2005, 17(5): 582-586.
- [10] Zhan D P, Yang D Z, Yin B S, et al. Electrochemical behaviors of single microcrystals of iron hexacyanides/ NaCl solid solution[J]. Analytical chemistry, 2012, 84(21): 9276-9281.
- [11] Fisher L R, Israelachvili J N. Experimental studies on the applicability of the Kelvin equation to highly curved concave menisci[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 80(2): 528-541.
- [12] Fisher L R, Israelachvili J N. Direct experimental verification of the Kelvin equation for capillary condensation [J]. Nature, 1979, 277: 548-549.
- [13] Carter D J, Ogden M I, Rohl A L. Incorporation of cyano transition metal complexes in KCl crystals-Experimental

- and computational studies [J]. Australian Journal of Chemistry, 2003, 56(7): 675-678.
- [14] Sushko P V, Shluger A L, Baetzold R C, et al. Embedded cluster calculations of metal complex impurity defects: Properties of the iron cyanide in NaCl [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000, 12(38): 8257.
- [15] Itaya K, Uchida I, Neff V D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues [J]. Accounts of Chemical Research, 1986, 19(6): 162-168.
- [16] Bard A J, Faulker L R. Electrochemical methods fundamentals and methods[M]. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

Microfabrication and Redox Properties of the Single Microcrystal of $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6/\text{NaCl}$ Solid Solution

ZHU Yi-liang, YANG De-zhi, SU Ya-qiong, WU De-yin,

TIAN Zhong-qun, ZHAN Dong-ping*

(State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Although the molecular structures are similar to each other, the redox property of $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ at solid/liquid interface is not so good as $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. In this paper, scanning electrochemical microscopy (SECM) was adopted to construct an electrochemical microsystem with a volume of $\text{fL} \sim \text{pL}$, in which a micropipette with micrometer-sized orifice was employed as the scanning tip. Due to the evaporation of water, the NaCl electrolyte is concentrated to form a microcrystal. During the crystallization, the redox species $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ replaced the sites of NaCl_6^{5-} unit due to their matching lattice parameters, i.e., the solid solution. Single $\text{Na}_3\text{Co}(\text{CN})_6/\text{NaCl}$ microcrystal was assembled *in-situ* between a pair of gold microelectrodes on a microchip to construct the solid/solid interface, which was found to have good voltammetric behavior.

Key words: solid solution; solid/solid interface; electrochemical microsystem; scanning electrochemical microscopy