

普鲁士蓝纳米修饰电极的制备及表征

王 玮, 苏宝法, 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: 采用激光加热拉伸法制备铂纳米电极, 并通过交流电刻蚀制得纳米孔电极. 在纳米孔电极上通过电化学方法原位合成普鲁士蓝微晶, 并用扫描电子显微镜 (SEM)、共聚焦显微 Raman 和循环伏安法对其表征. 这种方法可用于制备纳米修饰电极或研究功能微晶体材料的电化学性质.

关键词: 纳米电极; 纳米孔电极; 纳米修饰电极; 普鲁士蓝微晶

中图分类号: O646

文献标识码: A

纳米电极具有优良的传质特性, 已广泛应用于电极过程动力学和电化学微体系的研究^[1-4]. 近年来, 研究者注意到当电极达到几个纳米时, 反应物种的扩散传质将受到电极/溶液界面双电层性质的影响, 稳态极限电流甚至反应的半波电位均会发生变化^[5-8]. 然而, 实验中使用的纳米电极的尺寸往往超过理论模拟所给出的临界尺寸. 因此, 对于经典的氧化还原电对, 仍采用超微电极的理论对电极半径和反应速率等参数进行表征^[9]. 在进行纳米电极理论研究的同时, 纳米电极的研究对象也在逐步拓展, 研究者开始关注纳米电极本身的反应性质或以其为工具来研究纳米材料的催化性质. 作者课题组率先研究了贵金属纳米电极表面的氢氧吸附以及金属离子的欠电势沉积, 发现吸附物种在纳米电极表面具有明显的扩散和溢流现象, 这对电催化和金属电沉积具有重要的理论意义^[10-11]. Zhang 等通过表面修饰将纳米粒子固定在纳米电极表面, 研究单颗纳米粒子上的氧化还原性质^[12]. Velmurugan 等^[13]通过电沉积法在金电极表面生长铂纳米粒子, 研究氢氧吸附性能. 然而, 这种修饰在电极表面纳米颗粒的尺寸和形貌都不具备可控性, 不能揭示纳米颗粒的催化性质与其尺寸和形貌之间的内在联系^[14].

普鲁士蓝 (Prussian Blue, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) 是

一种具有沸石结构的混合价态的无机配合物. 溶液中的钠、钾等离子能够在沸石结构的通道和晶格缺陷中迁移, 补偿普鲁士蓝中铁离子活性中心发生氧化还原反应的电荷, 从而构成法拉第电流回路. 因此, 普鲁士蓝在电化学器件有着广泛的应用^[15]. 双氧水等小分子可以自由进出普鲁士蓝的晶格间隙, 有研究表明, 将普鲁士蓝用作双氧水传感器, 竟可以达到酶反应的效率. 研究者以双氧水为阴极、硼氢化钠为阳极设计了低成本燃料电池^[16]. 由于在普鲁士蓝氧化还原反应过程中伴随着钾离子的脱嵌, 也可以用于制作钾离子电池, 其成本远低于目前商业化的锂离子电池^[17-18]. 此外, 普鲁士蓝在氧化还原的过程中还有颜色的变化, 可用于构筑电致色器件^[19]. 总之, 普鲁士蓝日趋成为一种重要的电化学功能材料.

在目前电化学器件微型化的大趋势下, 普鲁士蓝微晶的合成、组装和封装等问题亟待解决. 尽管普鲁士蓝微晶的合成已有成功的先例^[20-21], 但电化学原位合成与组装有其独特的优点, 且普鲁士蓝晶体和电极之间的接触电阻小, 使电子通道畅通, 更有利于提高普鲁士蓝电化学微器件的性能^[22]. 本文报道普鲁士蓝微晶纳米修饰电极的制备及表征, 发展了一种研究功能微晶体材料的电化学性质的新方法.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

三氯六氨合钌($\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$)购自 Sigma. 盐酸(HCl),氯化钾(KCl),氯化铁(FeCl_3),铁氰化钾($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$)均为分析纯或以上级,水溶液使用超纯水($18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$, Milli-Q, Millipore Co.)配制.

精细磨针仪(Micro Grinder EG-400, Narishige, Japan),激光拉制仪(P-2000, Sutter Instrument Co., USA).

1.2 电极制备

- 1) 纳米电极及纳米孔电极的制备
- 将 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的 Pt 丝置于玻璃毛细管(内径 0.2 mm , 外径 1.0 mm , 长度 10 cm)中部,在抽真空的条件下,采用激光拉制仪对毛细管中部加热,在高温条件下将 Pt 丝密封. 随后在一定的温度和拉力下将玻璃毛细管拉断,熔融的金属丝会随着玻璃一起流动,形成玻璃包封的纳米级金属尖端. 在视频监视器下,用精细磨针仪小心打磨,得到 Pt 纳米圆盘电极.
- 将以上经循环伏安法表征后的 Pt 纳米圆盘电极浸入体积比组成为 $60\%\text{ H}_2\text{O}_2 + 30\%\text{ }5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ CaCl}_2 + 10\%\text{ HCl}$ 的混合液中,采用频率为 2 MHz 、振幅为 1.5 V 的交流电(RIGOL DG2041A)刻蚀(一至数秒),形成纳米孔电极.
- 2) 普鲁士蓝微晶纳米电极的制备
- 将纳米孔电极浸入新鲜配制的组成为 $10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ FeCl}_3 + 10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HCl}$ 的混合液中,控制电位 0.4 V (vs. SCE)电沉积制得普鲁士蓝微晶,该微晶填满并延伸到纳米孔外. 在视频监视器下,用精细磨针仪小心打磨,得到普鲁士蓝微晶修饰的 Pt 纳米圆盘电极,过程如图 1 所示.

1.3 循环伏安研究

电化学实验在 CHI 760D 恒电位仪(上海辰华)上完成,电解池置于接地良好的屏蔽箱中以降低噪音干扰. 纳米电极半径及刻蚀深度的表征均采用循环伏安法,使用两电极体系:Pt 纳米电极为工作电极,Ag/AgCl 丝为参比电极. 普鲁士蓝修饰纳米孔电极的电化学制备及表征使用三电极体系:Pt 纳米孔电极为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,Pt 丝($\phi=500\text{ }\mu\text{m}$)为对电极.

2 结果与讨论

2.1 纳米孔电极的循环伏安表征

纳米电极由于电极尺寸小、液相传质快、 IR 降小、响应时间短,因此可以迅速获得稳态极限电流. 经过精细打磨过的纳米电极呈现盘状电极的特征,实验上普遍采用式(1)估算电极半径^[23]:

$$i_{ss} = 4nFDCa \tag{1}$$

式中, i_{ss} 为稳态极限电流, n 为反应电子数, F 为法拉第常数, D 为反应物的扩散系数, C 为反应物浓度, a 为电极半径. 在 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 + 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ KCl}$ 溶液中,同一根纳米电极在刻蚀前后的循环伏安曲线如图 2 所示. 已知 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 的扩散系数为 $6.3\times10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$,根据刻蚀前的曲线 a 的极限扩散电流,由式(1)计算出该电极的半径为 144 nm . 刻蚀后的伏安曲线 b 的电流响应比刻蚀前小,是由于纳米孔的存在影响了反应活性物种从溶液本体到铂电极表面的传质过程. 纳米孔的有效深度可以通过式(2)计算得到^[22]:

$$i_d = nFDAC/(\pi a/4 + l) \tag{2}$$

式中, A 为电极面积, l 为纳米孔的有效深度, $\pi a/4$ 为纳米电极外侧液相中的有效扩散层厚度. 根据曲线 b 的稳态极限电流,由式(2)可以计算得纳

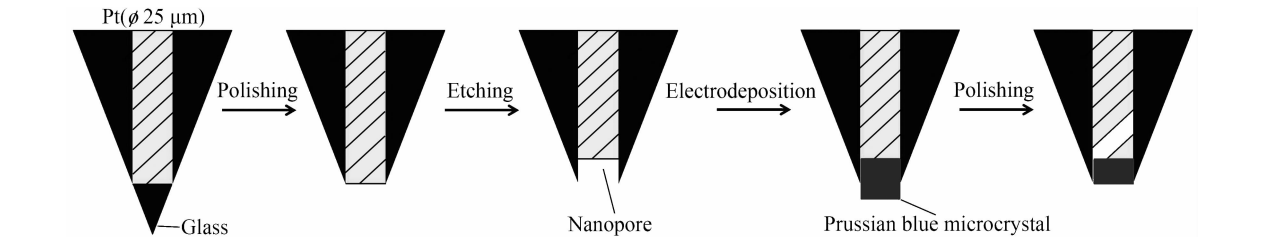


图 1 制备普鲁士蓝微晶纳米电极的流程示意图

Fig. 1 Schematic procedure for the fabrication of Prussian blue microcrystal nanoelectrode

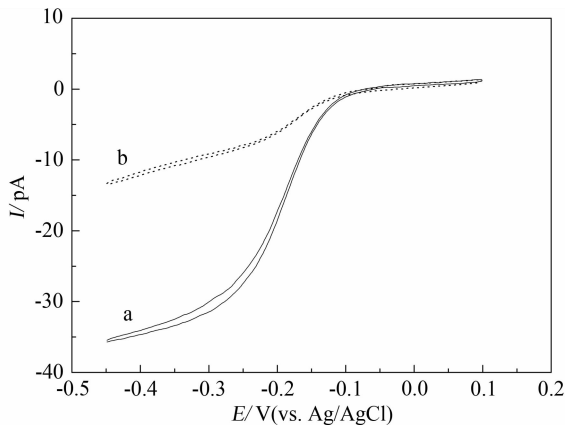


图2 刻蚀前(a)和刻蚀后(b)的铂纳米电极在 $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3 + 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液中的循环伏安曲线(扫速 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of Pt nanoelectrode in a solution containing $1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ and $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ (scan rate: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

a. before etching; b. after etching

米孔的有效深度为283 nm. 实验中所用的纳米电极及纳米孔电极均采用此方法进行表征.

2.2 普鲁士蓝微晶的表征

为便于SEM表征,电化学合成普鲁士蓝微晶时,适当延长沉积时间,使其延伸到纳米孔以外. 图3示出了普鲁士蓝微晶的SEM照片(A)与其共聚焦显微Raman图(B). 在图3A中,竹笋状的突起就是由电化学方法得到的微晶. EDS分析结果表明,该化合物的主要组成元素为K、Fe、C和N. 普鲁士蓝微晶的共聚焦显微Raman谱(图3B)在 2200 cm^{-1} 处出现了铁氰根离子的特征振动峰,在 530 cm^{-1} 处有一个明显的Fe—C特征振动峰. 后者是普鲁士蓝的特征振动峰,而铁氰化钾和亚铁氰化钾均不具有此特征峰^[22]. 因此,该化合物的化学组分就是普鲁士蓝.

2.3 普鲁士蓝微晶的电化学性质

图4示出打磨前后的普鲁士蓝微晶循环伏安曲线. 打磨后,普鲁士蓝微晶电极的法拉第电流和双电层均有显著降低,这是由于参与反应的活性物质的量以及反应面积减小所致. 因此氧化还原位点被固定在电极溶液一侧的普鲁士蓝晶格内,故普鲁士蓝的氧化和还原表现出显著的薄层反应特征,氧化峰和还原峰的峰形对称,电量相等. 普鲁士蓝具有沸石结构,其晶格常数为 1.02 nm ,某些简单无机离子(Na^+ 、 K^+ 等)可以在普鲁士蓝的

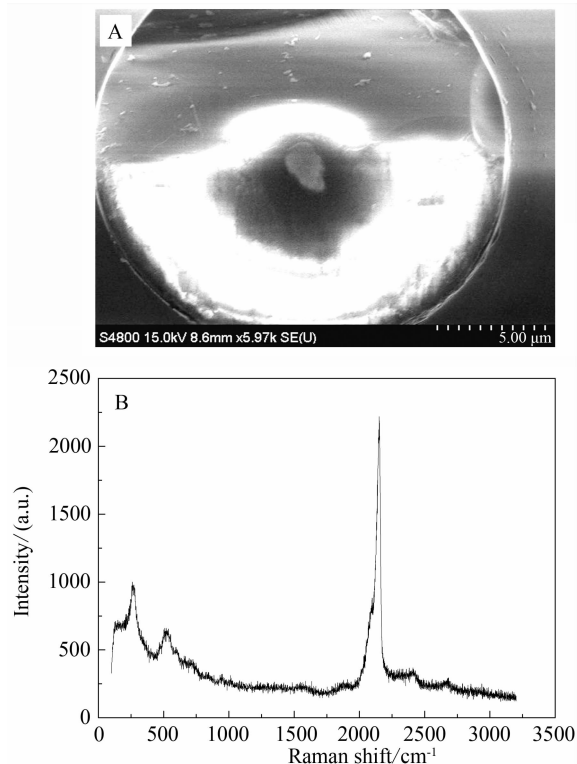


图3 普鲁士蓝微晶的SEM图(A)和共聚焦显微Raman图(B)

Fig. 3 SEM image (A) and confocal Raman micro spectrum (B) of the Prussian blue microcrystal synthesized on a recessed Pt electrode

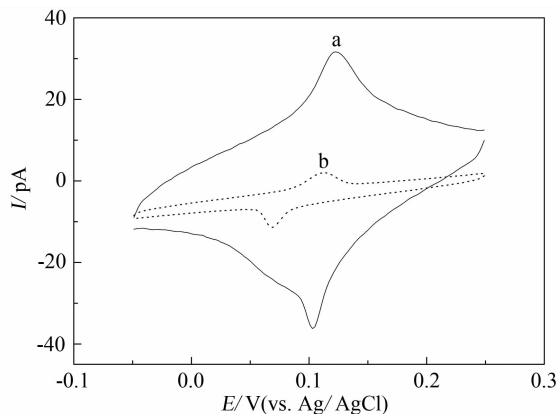


图4 打磨前(a)、后(b)普鲁士蓝微晶在 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl} + 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液中的循环伏安曲线(扫速 $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 4 Cyclic voltammetric behaviors of Prussian blue microcrystals before (a) and after (b) polishing in $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl} + 0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ solution (scan rate: $50\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

晶格间隙中移动,在电场作用下可发生晶体内部扩散和迁移,所以普鲁士蓝具有一定的离子导电性.

同时,在普鲁士蓝的晶格上存在着两种氧化还原电对,在低电位下 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ 电对会发生氧化还原反应,在高电位下 $\text{Fe}^{3+/2+}$ 电对会发生氧化还原反应. 当发生电子转移反应时,电子沿着晶格上的氧化还原位点跃迁,与电极之间形成电子通路. 而溶液中的 Na^+ 、 K^+ 等离子则在晶格内扩散和迁移形成离子电流,构成完整的电化学体系.

3 结 论

采用激光拉制的方法制备了铂纳米孔电极,通过电化学方法在纳米孔电极内生长了普鲁士蓝微晶,研究了普鲁士蓝纳米修饰电极的电化学性质. 以普鲁士蓝为例,建立与发展了一种可控制备纳米功能晶体并表征微晶体电化学性质的新方法. 关于普鲁士蓝微晶的电化学反应特性及其应用等后续工作正在展开.

参考文献(References):

[1] Watkins J J, Chen J, White H S, et al. Zeptomole voltammetric detection and electron-transfer rate measurements using platinum electrodes of nanometer dimensions[J]. Analytical Chemistry, 2003, 75(16): 3962-3971.

[2] Sun P, Mirkin M V. Kinetics of electron-transfer reactions at nanoelectrodes[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(18): 6526-6534.

[3] Wightman R M. Probing cellular chemistry in biological systems with microelectrodes[J]. Science, 2006, 311(5767): 1570-1574.

[4] Sun P, Laforge F O, Abeyweera T P, et al. Nanoelectrochemistry of mammalian cells[J]. Proceedings of National Academy Sciences of the United States of America, 2008, 105(2): 443-448.

[5] Morris R B, Franta D J, White H S. Electrochemistry at platinum bane electrodes of width approaching molecular dimensions: Breakdown of transport equations at very small electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1987, 91(13): 3559-3564.

[6] Smith C P, White H S. Theory of the voltammetric response of electrodes of submicron dimensions. Violation of electroneutrality in the presence of excess supporting electrolyte[J]. Analytical Chemistry, 1993, 65(23): 3343-3353.

[7] Sun Y, Liu Y, Liang Z, et al. On the applicability of conventional voltammetric theory to nanoscale electrochemical interfaces[J]. The Journal of Physical Chemistry C,

2009, 113(22): 9878-9883.

[8] Liu Y, He R, Zhang Q, et al. Theory of electrochemistry for nanometer-sized disk electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(24): 10812-10822.

[9] Agyekum I, Nimley C, Yang C X, et al. Combination of scanning electron microscopy in the characterization of a nanometer-sized electrode and current fluctuation observed at a nanometer-sized electrode[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(35): 14970-14974.

[10] Zhan D P, Velmurugan J, Mirkin M V. Adsorption/desorption of hydrogen on Pt nanoelectrodes: Evidence of surface diffusion and spillover[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(41): 14756-14760.

[11] Su B F, Wang W, Zhan D P, et al. Surface diffusion of adsorptive species on gold nanoelectrode[J]. Electrochemistry, 2011, 17(3): 300-305.

[12] Li Y, Cox J T, Zhang B. Electrochemical responses and electrocatalysis at single Au nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(9): 3047-3054.

[13] Velmurugan J, Mirkin M V. Fabrication of nanoelectrodes and metal clusters by electrodeposition[J]. Chem-PhysChem, 2010, 11(13): 3011-3017.

[14] Guo J, Ho C N, Sun P. Electrochemical studies of chemically modified nanometer-sized electrodes[J]. Electroanalysis, 2011, 23(2): 481-486.

[15] Itaya K, Uchida I, Neff V D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues[J]. Accounts Chemical Research, 1986, 19(1): 162-168.

[16] Benari M D, Hefter G T. Electrochemical characteristics of the iron(III)/iron(II) system in dimethylsulfoxide solutions[J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(3/4): 471-477.

[17] Imanishi N, Morikawa T, Kondo J, et al. Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive-electrode of lithium secondary battery[J]. Journal of Power Sources, 1999, 79(2): 215-219.

[18] Eftekhari A. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode[J]. Journal of Power Sources, 2004, 126(1/2): 221-228.

[19] de Tacconi N R, Rajeshwar K. Metal hexacyanoferrates: Electrosynthesis, in situ characterization, and applications[J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(16): 3046-3062.

- [20] Wu X, Cao M, Hu C, et al. Sonochemical synthesis of Prussian blue nanocubes from a single-source precursor [J]. *Crystal Growth Design*, 2006, 6(1): 26-28.
- [21] Zheng X J, Kuang Q, Xu T, et al. Growth of Prussian blue microcubes under a hydrothermal condition: Possible nonclassical crystallization by a mesoscale self-assembly [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(12): 4499-4502.
- [22] Yang D Z, Han L H, Yang Y, et al. Solid-state redox solutions: Microfabrication and electrochemistry [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50(37): 8679-8682.
- [23] Cha C S (查全性). Introduction to kinetics of electrode processes [M]. 3rd edition. Beijing: Science Press (科学出版社), 2002.

Preparation and Characterization of Prussian Blue Modified Nanoelectrode

WANG Wei, SU Bao-fa, 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: Pt nanoelectrodes were fabricated by using a laser-based pipet puller and the recessed nanoelectrodes were prepared by etching of disk Pt nanoelectrodes with high frequency ac voltage. Prussian blue microcrystal was synthesized electrochemically on both disk and recessed Pt nanoelectrodes. The Prussian blue microcrystal modified nanoelectrode showed a good solid-state cyclic voltammetric behavior. In this paper, a novel method for the controllable synthesis of single particles is proposed which has potential applications in modified electrodes and single particle electrocatalysis.

Key words: nanoelectrode; recessed nanoelectrode; modified nanoelectrode; Prussian blue microcrystal