

六氰合铁酸铜钴薄膜修饰铂电极的电化学、XRD 及 XPS 研究

崔兴品 汪夏燕 张 雷 林祥钦^{* *}

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘要 采用循环伏安法在铂电极上电聚合了六氰合铁酸铜钴薄膜,并用电化学、XRD 和 XPS 对该薄膜进行了表征.研究表明此薄膜属于取代型的多核六氰合铁酸盐,由 Cu^{2+} , Co^{2+} 和 Fe^{2+} 共同占据晶格格点.通过改变 Cu^{2+} , Co^{2+} 和 Fe^{3+} 在沉积液中的比例可以改变聚合膜的性质.随沉积液中 Cu^{2+} 含量的增加,聚合膜中铜的含量相应增加而晶格常数则逐渐减小,但保持着面心立方的晶格对称性.当沉积液中 Cu^{2+} Co^{2+} $\text{Fe}^{3+} = 1\ 1\ 2$ 时,得到的聚合膜具有比较典型的性质,该薄膜修饰的铂电极在 pH 4 ~ 10 之间均能保持着稳定的电化学响应.其对一价阳离子的选择性顺序为 $\text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$,与单组分的六氰合铁酸铜和六氰合铁酸钴都存在着较大的差别.XPS 实验表明氧化态薄膜中铁元素以 $\text{Fe}(\text{III})$ 存在,并且在 X 射线的照射下很快转化为 $\text{Fe}(\text{II})$.

关键词 混合金属六氰合铁酸盐薄膜,化学修饰电极,XRD,XPS

Electrochemistry, XRD and XPS of a Platinum Electrode Modified with Hybrid Hexacyanoferrate Films of Copper and Cobalt

CUI, Xing-Pin WANG, Xia-Yan ZHANG, Lei LIN, Xiang-Qin^{*}

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Hybrid hexacyanoferrate films of copper and cobalt (CuCoHCF) were electrodeposited on a platinum electrode by cyclic voltammetry from 0.0 V to +1.0 V (vs. SCE) at 50 mV/s in a solution mixture containing 0.25 mol/L KNO_3 , 1.25×10^{-4} mol/L CuSO_4 , 1.25×10^{-4} mol/L $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ and 2.5×10^{-4} mol/L $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, and characterized with electrochemistry, XRD and XPS. The results demonstrate that CuCoHCF is not a simple mixture of copper hexacyanoferrate and cobalt hexacyanoferrate, but a new compound with cyanomoiety bridged between two adjacent lattice sites, Cu^{2+} and Co^{2+} coordinated to nitrogen atom and Fe^{2+} to carbon atom. With the increase of Cu^{2+} concentration in the deposition solution, Cu^{2+} content in the films increased, while the lattice constant of the films decreased gradually. Typical properties were obtained for the films electrodeposited from a solution mixture with content ratio of Cu^{2+} , Co^{2+} and Fe^{3+} being 1 1 2. The CuCoHCF modified platinum electrode exhibited stable electrochemical response in pH range 4 ~ 10 and permeability for monovalent cations in the order of $\text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$, all of which were different from that of the respective single component hexacyanoferrates. XPS reveals that the iron atom exists in the form of $\text{Fe}(\text{III})$ in oxidized films, which is reduced to Fe^{2+} during X-ray scanning.

Key words hybrid copper-cobalt hexacyanoferrate film, chemically modified electrode, XRD, XPS

过渡金属六氰合铁酸盐 (MHCF) 属于多核无机聚合物. 自从 Neff^[1] 关于普鲁士蓝 (PB) 修饰电极

的开创性工作以来, $\text{PB}^{[2, 3]}$ 及其类似物如: $\text{CoHCF}^{[4 \sim 6]}$, $\text{NiHCF}^{[7 \sim 9]}$, $\text{InHCF}^{[10, 11]}$, $\text{CuHCF}^{[12, 13]}$ 等

* E-mail: xqlin@ustc.edu.cn

Received August 10, 2001; revised October 23, 2001; accepted December 15, 2001.

国家自然科学基金 (No. 20075025) 和中国科技大学高水平大学建设重点科研项目基金资助项目.

的修饰电极已经被广泛报道和深入研究,并在电催化^[4, 5, 8, 9]、离子选择性电极^[12, 13]、电色效应^[14, 15]、固态电池^[16, 17]等领域得到广泛的应用。

混合金属六氰合铁酸盐是近十年来发展起来的一个新的方向。两种过渡金属离子当它们具有相近的离子半径以及它们分别形成的单组分六氰合铁酸盐具有相同的空间点阵结构和相近的晶格常数时,这两种金属离子和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 共同作用,就可能形成“插入取代型”的混合金属盐^[18~20]。两种金属离子随机分布在一部分格点上,并且与氰根中 N 原子直接配位;而 Fe^{3+} (Fe^{2+}) 占据其余的格点且与氰根中的 C 原子形成配位键。这就使本来由一种过渡金属离子占据的格点中有一部分被另一种金属离子取代。Reddy 等^[18]用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 FeCl_3 共同与 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作用,在溶液中生成六氰合铁()酸铁()镍() (FeNiHCF) 沉淀。电化学研究表明其式量电位随着混合物中 Ni^{2+} 含量的增加逐渐由 PB 的式量电位过渡到 NiHCF 的式量电位。这表明 Ni^{2+} 进入 PB 的晶格点阵取代了部分格点上的高自旋 Fe^{3+} , 形成了一种“取代型”的混合金属盐。最近 Kulesza^[20]研究了铁、镍、钯三种过渡金属元素形成的多核无机聚合物六氰合铁酸镍()钯() (NiPdHCF), 其电化学行为表明对体系中 Pd^{2+} 含量而言存在一个阈值, 低于此值时, Pd^{2+} 以填隙离子的形式存在于晶格的离子通道中, 形成“插入型”的混合六氰合铁酸盐, 高于此值时, 除了离子通道中的 Pd^{2+} 以外, 其余的 Pd^{2+} 会取代部分格点上的 Ni^{2+} , 而与氰根中的 N 原子发生配位作用, 生成“插入取代型”的混合六氰合铁酸盐。

我们用循环伏安法在铂电极上电沉积了六氰合铁酸铜()钴() (CuCoHCF) 薄膜, 并用电化学、XRD 和 XPS 对所得薄膜进行了表征。研究表明此薄膜属于“取代型”的多元配合物, 是由 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 三种金属离子共同占据着格点而形成的一种新的物质, 并表现出诸多与单组分六氰合铁酸铜和六氰合铁酸钴不同的性质。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所有试剂均为分析纯, 购自上海化学试剂公司。实验用水为二次蒸馏的去离子水。电化学实验在 CHI832 电化学分析仪(上海辰华仪器公司)上进行, 一台 P 微机与电化学分析仪相连用以采集和处理数据。电化学实验采用三电极系统, 工作电极为一

铂盘电极(1.5 mm), 对电极为铂丝, 参比电极为饱和的甘汞电极(SCE)。一块面积为 3 cm^2 的铂片电极用作 XRD 和 XPS 实验中的工作电极。除特别说明以外, 所有电位均相对于 SCE。ML302 磁力搅拌器(上海浦江分析仪器厂)用于电沉积过程中的溶液搅拌(300 r/min)。

1.2 实验方法

1.2.1 CuCoHCF 薄膜在电极表面的电沉积

铂盘电极依次用 $6 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$, $0.05 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 粉末在抛光布上抛光至镜面后, 在二次水中超声清洗 5 min。将三电极系统放入含 0.25 mol/L KNO_3 , $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L CuSO}_4$, $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的混合溶液中, 在 $0.0 \text{ V} \sim +1.0 \text{ V}$ 之间以 50 mV/s 的扫速循环扫描 30 圈后, 终止于 0.0 V , 将电极取出用大量水冲洗干净, 电极表面可见明显的红棕色薄膜, 即为六氰合铁酸铜钴薄膜修饰的铂电极(CuCoHCF/Pt)。

1.2.2 XRD 表征

X 射线衍射是在日本理学 Rigaku Dmax/ A 多晶 X 射线衍射仪上完成, $\text{Cu K} = 0.154178 \text{ nm}$, 电流为 20 mA , 电压为 30 kV 。

1.2.3 XPS 表征

ESCALABMK2 光谱仪用以进行光电子能谱实验, X 射线源为单色的 Mg K (1253.6 eV)。分析室的压力为 $2 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ 。全谱和各元素的精细谱的扫描步长分别为 1 eV 和 0.05 eV , 恒定分析能分别为 100 eV 和 20 eV 。所有元素的结合能均以 C1s 的结合能(284.6 eV)定标, 并且经过荷电校正。

2 结果与讨论

2.1 CuCoHCF 薄膜在铂电极表面的电沉积过程

MHCF 类薄膜可以通过多种电化学方法(恒电位法、恒电流法、循环伏安法)沉积在不同的电极基底上如: 玻碳、石墨、金、铂和 ITO 等, 其中循环伏安法(CV)最为常用。因为在循环伏安扫描的氧化还原过程中, 电极表面交替发生膜的溶解和沉积过程, 形成的薄膜具有较强的机械强度, 可以很牢固地附着在电极的表面。

图 1 是 CuCoHCF 薄膜电沉积过程中的循环伏安图。随扫描次数的增加, 氧化还原峰电流也随之相应增加, 表明电极表面修饰膜的厚度不断增大。并且修饰膜具有很好的导电性, 内层的膜不会阻碍从体相溶液中扩散到膜表面的质点继而沉积。由循

环伏安图(见图 2d)的氧化峰或还原峰的积分面积和法拉第定律 $Q = nFA$ (其中 Q 是电量, n 是电子转移数, 这里取 1, F 是法拉第常数, A 是电极表观面积), 可以计算出 $3.92 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, 根据所得的 CuCoHCF 的晶格常数 1.017 nm (见表 1), 可以计算出电极表面修饰膜的厚度为 $0.25 \mu\text{m}$.

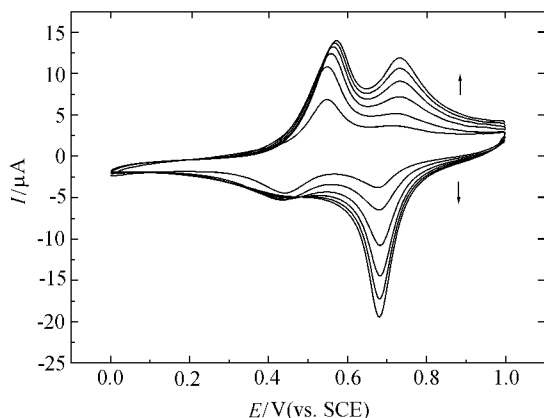


图 1 CuCoHCF 薄膜电沉积过程中的循环伏安图
曲线由内向外分别为第 5, 10, 15, 20, 25, 30 圈

Figure 1 Cyclic voltammograms in electrodeposition process of hybrid CuCoHCF films from a solution mixture containing 0.25 mol/L KNO_3 , $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L CuSO}_4$, $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol/L Co(NO}_3)_2$ and $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L K}_3\text{Fe(CN)}_6$ between $0.0 \text{ V} \sim +1.0 \text{ V}$ (vs. SCE) at 50 mV/s . Curves from inner to outer correspond to the 5th, 10th, 15th, 20th, 25th, 30th cycle.

2.2 CuCoHCF 薄膜的结构表征

图 2 中给出了单组分的 CuHCF (a), CoHCF (b) 以及 CuCoHCF (d) 在 0.1 mol/L KNO_3 中的电化学响应, 图中同时给出了 CuHCF 和 CoHCF 两者电化学响应的叠加结果 (c). 由图可见, (c) 与真实的 CuCoHCF 的响应 (d) 之间存在着较大的差别. 根据 Reddy^[18] 和 Kulesza^[21] 分别在 FeNiHCF 和 CoNiHCF 体系中得到的结论可知本文中所得到的 CuCoHCF 不是 CuHCF 和 CoHCF 两者的简单混合物. 另外由 (d) 明显可见两对氧化还原峰, 其式量电位 [$E_m = (E_a + E_c)/2$] 分别为 480 mV 和 660 mV .

MHCF 体系中 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(I)}$ 的峰电位与其化学环境直接相关, 影响因素主要有: 与 N 原子配合的过渡金属离子的种类和化合态, 位于晶胞中心或离子通道中的对阳离子的种类和数目等.

由图 2(b) 可以发现对单组分的 CoHCF 也存在两对氧化还原峰, 其 E_m 分别为 460 mV (E_{m1}) 和 655

mV (E_{m2}), 文献[22]中认为两对峰的出现是由于与 Fe 中心配合的 K^+ 的数目不同所致, 其中 E_{m1} 的一对峰可归因于 $\text{KCo}_{1.5}[\text{Fe(CN)}_6]$ 中 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(I)}$ 的电化学, 而 E_{m2} 的峰对则是 $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe(CN)}_6]$ 中 $\text{Fe(II)}/\text{Fe(I)}$ 的电化学行为所致^[22].

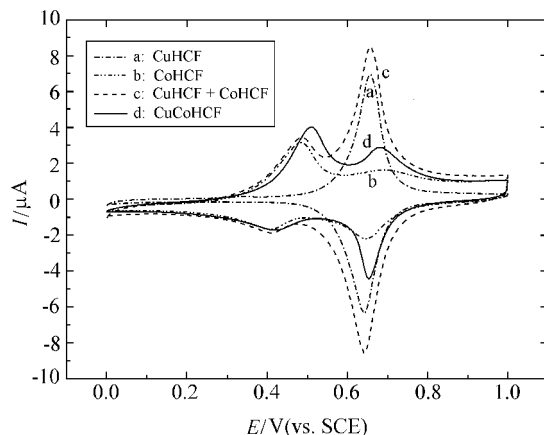


图 2 CuHCF/Pt (a), CoHCF/Pt (b), CuCoHCF/Pt (d) 在 0.1 mol/L KNO_3 中的循环伏安图

扫速 10 mV/s , 曲线(c)为(a)与(b)的叠加结果

Figure 2 Cyclic voltammograms of CuHCF/Pt (a), CoHCF/Pt (b), CuCoHCF/Pt (d) in 0.1 mol/L KNO_3 , also shown (c) is the hypothetical superposition of (a) and (b) scan rate: 10 mV/s

在 $\text{Fe}-\text{C}-\text{N}-\text{M}$ 的线型结构中, $\text{Fe}-\text{C}$, $\text{N}-\text{M}$ 之间键的存在以及 $\text{C}-\text{N}$ 中键的存在使得整个线型结构中电子云较易流动, Fe 中心的化学环境受其余键的影响较大. 在 CuCoHCF 中, 由于 Cu(II) , Co(II) 共同与 N 原子配位, 因而使得 Fe 中心的化学环境与单组分的 CoHCF 中 Fe 的化学环境有所不同, 其两对峰的位置比 CoHCF 中两对峰稍有正移. ICP-AES 研究(见后)表明在所得到的 CuCoHCF 薄膜中 Co(II) 的含量大大高于 Cu(II) 的含量, 因而 CuCoHCF 表现出与 CoHCF 在一定程度上的相似性. 同样地对图 2(d) 中的两对峰我们也可以认为是由于与 Fe 中心配合的 K^+ 数目不同造成的, 其中低电位的一对峰对应着与 K^+ 弱配合的 Fe (两者的原子数比为 $n_{\text{K}^+}:n_{\text{Fe}}=1:1$) 在 Fe(II) 与 Fe(I) 之间的转化; 而高电位的一对峰则为与 K^+ 强配合的 Fe (两者的原子数比为 $n_{\text{K}^+}:n_{\text{Fe}}=2:1$) 在 Fe(II) 与 Fe(I) 之间的转化^[22].

由于 Co^{2+} 与 Cu^{2+} 具有相近的化学性质和离子半径 ($r_{\text{Cu}^{2+}} = 0.072 \text{ nm}$, $r_{\text{Co}^{2+}} = 0.072 \text{ nm}$)^[23], 而且

表 1 不同组分的 CuCoHCF 薄膜的 XRD 和 ICP-AES 实验结果
Table 1 XRD and ICP-AES results of CuCoHCF films of different components

Cu(Sol)	Cu(film) ^a	n_{Cu} n_{Co} n_{Fe}	晶格常数 (nm)	晶格对称性
1.0	1.0	1 0 1	1.0093	fcc
0.7	0.23	0.23 0.77 1	1.0137	fcc
0.5	0.21	0.21 0.79 1	1.0173	fcc
0.3	0.12	0.12 0.88 1	1.0214	fcc
0.0	0.0	0 1 1	1.0266	fcc

^a ICP-AES 测得值.

$\text{K}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ ^[24, 25] 与 $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ ^[26] 具有相同的空间对称性,同属于面心立方结构,从能量和结构上讲都适于形成取代型的混合六氰合铁酸盐. 在混合六氰合铁酸盐中两种过渡金属离子的相对含量会直接影响其结构和电化学性质. 为了研究 CuCoHCF 膜中 Cu()和 Co()的相对含量对其结构和电化学行为的影响,我们保持沉积液中 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 CuSO_4 的总浓度为 0.25 mmol/L,而改变两者的相对含量,用 ICP-AES 分析所沉积的薄膜中 Cu()和 Co()的含量,并以 $\text{Cu}(\text{Sol})$ 和 $\text{Cu}(\text{film})$ 分别表示沉积液中和膜中 Cu^{2+} 的摩尔百分比 [$\text{Cu} = n_{\text{Cu}} / (n_{\text{Cu}} + n_{\text{Co}})$]. 表 1 是从不同组分的沉积液中聚合得到的薄膜的 XRD 和 ICP-AES 实验结果,由表 1 可见随着 $\text{Cu}(\text{Sol})$ 的增加, $\text{Cu}(\text{film})$ 也相应增加,并且 X 射线衍射花样与 $(\text{NH}_4)_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ 的衍射花样^[27] 极其相似,表明该体系始终保持着面心立方的晶格对称性. 随着 $\text{Cu}(\text{film})$ 的增加,其晶格常数也逐渐从 1.0266 nm 减小到 1.0093 nm. 由于 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 具有相同的离子半径,晶格常数随 $\text{Cu}(\text{film})$ 的增加而减小说明 Cu^{2+} 进入晶格后缩短了 Fe—C, N—Cu(Co), C—N 键的键长,而不是由于两种离子本身半径不同引起的.

图 3 为 CuCoHCF 薄膜中两对峰的式量电位 $E_{\text{m}(1)}$ 和 $E_{\text{m}(2)}$ 与 $\text{Cu}(\text{film})$ 的关系图. 由图可见,随 $\text{Cu}(\text{film})$ 的增加 $E_{\text{m}(1)}$ 和 $E_{\text{m}(2)}$ 也逐渐地向高电位方向移动. Reddy^[18] 和 Kulesza^[20] 分别在 FeNiHCF 和 NiPdHCF 体系中也得到相似的现象,根据他们的研究结果可知本文中的 CuCoHCF 是一种取代型混合六氰合铁酸盐,而不是 CuHCF 和 CoHCF 的简单混合物,因为两种单组分的六氰合铁酸盐的简单混合物中会同时出现两者的特征氧化还原峰,且峰的式量电位不随两者的相对含量的变化而变化^[18]. 本文中的 CuCoHCF 可以看成是本来由 Co^{2+} 占据的格点中的一部分被 Cu^{2+} 取代生成由 Co^{2+} , Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 共同占据格点的一种新物质. 因为六氰合铁体系中 Fe / Fe 电对的峰位置与铁的化学环境直接相关,因此图 3 说明了

随修饰膜中 Cu()和 Co()相对含量的变化,铁的化学环境也随之相应地变化.

CuCoHCF/ Pt 的电化学反应方程式可以表示为:
 $\text{K}_2\text{Cu}_m\text{Co}_n[\text{Fe}(\text{CN})_6] - e^- \rightleftharpoons \text{KCu}_m\text{Co}_n[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}^+$, 其中 m, n 分别为膜中 Cu()和 Co()的原子比例.

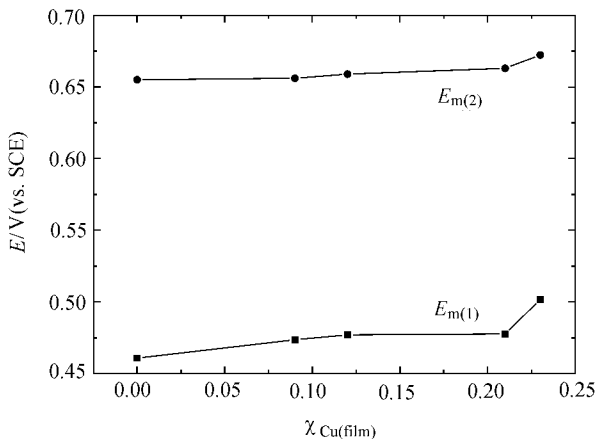


图 3 CuCoHCF/ Pt 在 0.1 mol/L KNO_3 中 $E_{\text{m}(1)}$, $E_{\text{m}(2)}$ 与 $\text{Cu}(\text{film})$ 的关系图

Figure 3 Dependence of $E_{\text{m}(1)}$, $E_{\text{m}(2)}$ of CuCoHCF/ Pt in 0.1 mol/L KNO_3 on $\text{Cu}(\text{film})$

2.3 CuCoHCF/ Pt 的稳定性和对支持阳离子的选择透过性

图 4 是 CuCoHCF/ Pt 在不同浓度的 KNO_3 中的稳态伏安图. 由图可见 K^+ 浓度对各峰电位有较明显的影响,在 0.01 ~ 1.0 mol/L 之间 $E_{\text{m}(1)}$ 和 $E_{\text{m}(2)}$ 均随着 K^+ 浓度的增加而正移,且 K^+ 浓度每增加 10 倍, $E_{\text{m}(1)}$ 和 $E_{\text{m}(2)}$ 均正移 50 mV,这与单电子转移过程中的理论值 59 mV 相近,表明修饰膜的电化学过程中伴随着一个 K^+ 和一个电子的转移. 这情形与大多数单组分六氰合铁酸盐的行为是一致的.

单组分的 MHCF,如 CuHCF ^[13], CoHCF ^[28] 通常只能在弱酸性和中性条件下才能稳定存在,在碱性溶液中由于铁离子或过渡金属离子的水解作用逐渐

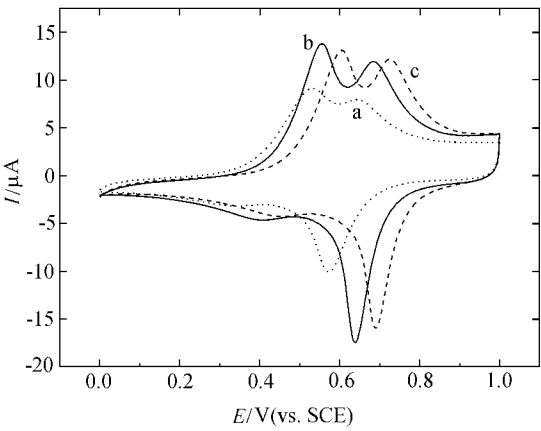


图4 CuCoHCF/ Pt 在 0.01 (a) , 0.1 (b) , 1.0 (c) mol/L KNO₃ 中的循环伏安图

扫速 50 mV/ s

Figure 4 Cyclic voltammograms of CuCoHCF/ Pt in 0.01 (a) , 0.1 (b, solid line) , 1.0 (c, dash line) mol/L KNO₃

scan rate : 50 mV/ s

破坏其晶格结构^[28, 29]. 为了研究 CuCoHCF/ Pt 在不同 pH 的溶液中的稳定性,我们比较了在 pH 4 ~ 10 之间的磷酸缓冲液(PBS)中 50 mV/ s 下连续扫描 2 h 前后的电化学响应,结果列于表 2. 由表 2 可见在 pH 4 ~ 10 很宽的范围内,CuCoHCF/ Pt 均能保持着稳定的电化学响应,且明显优于相同条件下制备的 CuHCF/ Pt 和 CoHCF/ Pt 的稳定性.

表 2 CuCoHCF/ Pt 在不同 pH 下的稳定性^a
Table 2 Stability of CuCoHCF/ Pt under different pHs

	pH	4	6	8	10
I/ I ₀ (%) ^b	CuCoHCF/ Pt	99.1	96.3	98.5	95.4
	CuHCF/ Pt	96.6	94.3	87.2	80.8 ^c
	CoHCF/ Pt	98.7	98.0	90.6	81.3

^a在 0.1 mol/L 磷酸缓冲液中 0.0 ~ 1.0 V 之间以 50 mV/ s 的扫速连续扫描 2 h; ^bI₀ 为连续扫描前所有峰的平均响应电流, I 为连续扫描后的响应电流; ^c扫描时间为 20 min.

CuCoHCF 中 Cu()和 Co()共同与 C N 中的 N 原子配位后,各金属离子、N 原子、C 原子之间复杂的化学相互作用以及静电相互作用使得 CuCoHCF 薄膜中的化学环境与单组分 CuHCF 和 CoHCF 中的情况有很大差异,从而根本改变了其化学性质. CuCoHCF 在碱性条件下表现出的稳定性很可能与此直接相关,其准确的机理还有待于进一步的深入研究.

由于 MHCF 独特的沸石型分子筛结构,对支持

电解质中的阳离子,尤其是碱金属阳离子和 H⁺, NH₄⁺ 等一价阳离子具有一定的选择性. 这一选择性的影响因素主要包括: (1) 阳离子的水合半径; (2) MHCF 离子通道的半径; (3) 阳离子与 MHCF 之间的相互作用.

已知 Li⁺, Na⁺, K⁺, NH₄⁺ 的裸离子半径分别为 0.06 nm, 0.095 nm, 0.133 nm, 0.099 nm; 水合离子半径分别为 0.21 nm, 0.18 nm, 0.125 nm, 0.125 nm^[30, 31]. 一般认为只有当阳离子的有效离子半径比离子通道的半径小时,才能进入晶格,较小的离子易通过,较大的离子难通过. PB 对阳离子的选择性顺序为 NH₄⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺^[32, 33],符合以上规律;然而对 InHCF 则是 K⁺ > Na⁺ > NH₄⁺^[10, 11]. 可见水合阳离子的半径并不是唯一的影响因素. MHCF 与支持阳离子的静电相互作用以及离子极化作用等都会影响 MHCF 对阳离子的选择性^[10].

CuCoHCF/ Pt 在不同支持电解质中的循环伏安图示于图 5,由峰电流的大小以及峰的可逆性可知该修饰电极对各离子的选择性顺序为: K⁺ > Li⁺ > Na⁺ > NH₄⁺. 该电极在这些支持电解质中的稳定性与这一顺序也是一致的. Engel 等^[13]曾报道过 CuHCF 对支持阳离子的选择性顺序为 NH₄⁺ > K⁺ > Na⁺,Gao 等^[34]认为 CoHCF 对阳离子的选择性顺序为 K⁺ > Na⁺ > NH₄⁺ > Li⁺. CuCoHCF 对阳离子的选择性与 CuHCF 和 CoHCF 都存在着较大的差别. 因为 Li⁺ 的水合半径在所研究的四种离子中最大,而 NH₄⁺ 的水合半径最小,因此 CuCoHCF 表现出的对阳离子的选择性也不能简单地用阳离子的水合半径来解释. CuCoHCF 对 Li⁺ 表现出的选择透过性是因为溶液中的 Li⁺ 在进入晶格时脱去部分水化层,使其有效离子半径大大减小^[35],而 CuCoHCF 在 NH₄⁺ 中的不稳定性则可解释为 NH₃ 与 Co²⁺, Cu²⁺ 和 Fe²⁺ 之间较强的配位作用^[23]使 CuCoHCF 发生了溶解.

另外 CuCoHCF 薄膜内的化学组分要比 CuHCF 和 CoHCF 的化学组分复杂一些,它与支持电解质中阳离子之间的相互作用也相应地要比 CuHCF 和 CoHCF 与之相互作用(包括 MHCF 与支持阳离子的静电相互作用以及离子极化作用等)复杂得多,这些因素都会致使 CuCoHCF/ Pt 表现出独特的阳离子选择性.

2.4 CoCuHCF/ Pt 的 XPS

利用 XPS 可以对样品表面的化学组分和元素价态进行表征,并已应用于 MHCF 的研究中^[12, 36].

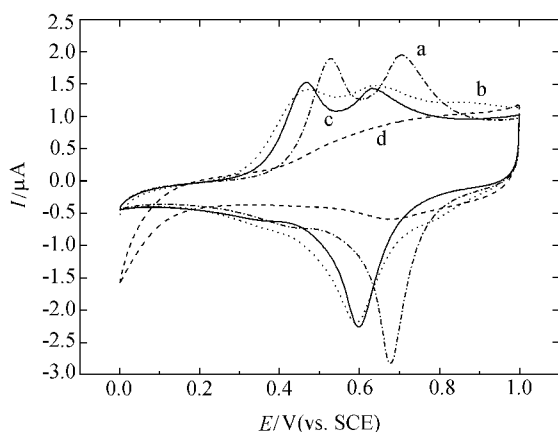


图5 CuCoHCF/Pt 在 0.1 mol/L KNO_3 (a), NaNO_3 (b), LiNO_3 (c), NH_4NO_3 (d) 中的循环伏安图

扫速 10 mV/s

Figure 5 Cyclic voltammograms of CuCoHCF/Pt in 0.1 mol/L KNO_3 (a, dash dot line), NaNO_3 (b, dot line), LiNO_3 (c, solid line), NH_4NO_3 (d, dash line)

scan rate: 10 mV/s

MHCF 类化合物在所研究的电位范围内,由于其它的金属离子不具有电化学活性,因此可以推断其电化学活性是由 Fe 的不同价态之间的转化来实现的。为了证明这一推理,我们用 XPS 表征了在 0.1 mol/L KNO_3 中于 +1.0 V 氧化 15 min 后和于 0.0 V 还原 15 min 后的 CuCoHCF 薄膜。图 6(a) 是氧化后的薄膜在 XPS 实验中连续扫描 5 次采样后得到的 Fe 的 XPS,在结合能分别为 708 eV 和 710 eV 处出现两个明显的峰,分别对应和氟根结合的 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 的 $2p_{3/2}$ 峰^[36]。随扫描次数的增加, Fe^{3+} 的峰逐渐减弱,而 Fe^{2+} 的峰逐渐变大,如图 6(b) 所示。在多次的重复实验中,我们始终未得到单独的 $\text{Fe}(\text{II})$ 的 XPS,说明在 X 射线的辐照下,修饰膜中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 很快转化为 $\text{Fe}(\text{III})$ 。而对于还原态的 CuCoHCF 薄膜始终只出现一个位于 708 eV 且对称性非常好的峰,与图 6(b) 相同,这是与氟根配合的 $\text{Fe}(\text{II})$ 的特征峰^[12]。对于在同样条件下氧化后的 CuHCF 和 CoHCF 薄膜,在连续的 X 射线扫描过程中始终未见明显的 $\text{Fe}(\text{II})$ 的谱峰,只是刚开始扫描得到的 Fe 的 XPS 谱图在经过分解后于 710 eV 左右出现一个极其微弱的肩峰,与 Cataldi^[36] 对 InHCF 体系的研究结果相类似。与 CuHCF 和 CoHCF 相比, CuCoHCF 在 X 射线的照射下表现出的增强稳定性也说明了 CuCoHCF 中 Fe 的化

学环境与其在 CuHCF 和 CoHCF 中的化学环境有较大的差别。

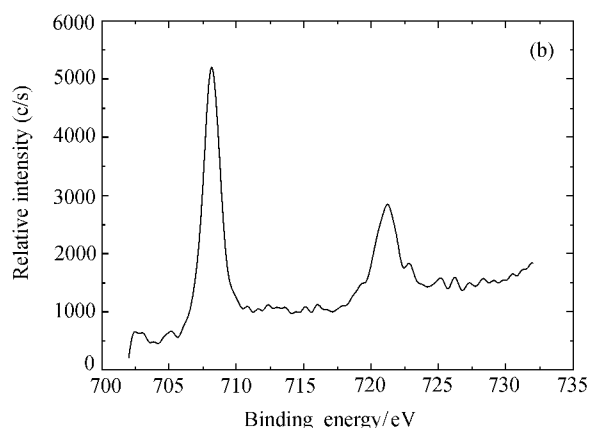
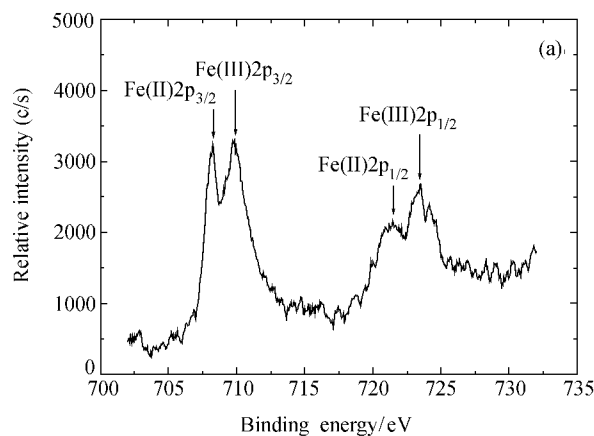


图6 CuCoHCF 膜中 Fe2p 的 XPS

0.1 mol/L KNO_3 中于 +1.0 V 恒电位 15 min, (a) 扫描 5 次, (b) 扫描 15 次

Figure 6 XPS of the Fe2p region of CuCoHCF films conditioned at +1.0 V for 15 min in 0.1 mol/L KNO_3 after (a) 5 and (b) 15 X-ray scans

3 结论

用循环伏安法在铂电极上电沉积了六氟合铁酸铜钴 (CuCoHCF) 薄膜,研究表明此膜属于取代型的混合六氟合铁酸盐。电化学研究表明该修饰电极一方面表现出与单组分六氟合铁酸盐相似的规律,如峰电位与支持电解质浓度的关系;另一方面又表现出较为特殊的性质,其对支持阳离子的选择性顺序为 $\text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$,该顺序既不同于单组分的六氟合铁酸铜,也不同于六氟合铁酸钴。XPS 研究发现氧化态的 CuCoHCF 薄膜中铁以 $\text{Fe}(\text{III})$ 存在,且在 XPS 实验中逐渐被还原为 $\text{Fe}(\text{II})$ 。

References

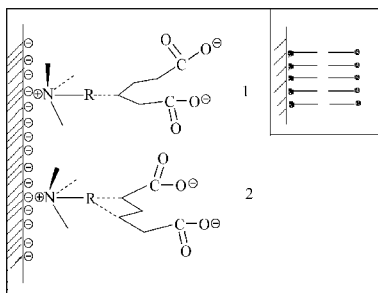
- 1 Neff, V. D. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 886.
- 2 Christensen, P. A.; Hammett, A.; Higgins, S. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 2233.
- 3 Ogura, K.; Nakayama, M.; Nakaoka, K. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 474, 101.
- 4 Jiang, M.; Zhou, X. Y.; Zhao, Z. F. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 720.
- 5 Zhang, J. Z.; Dong, S. J. *Anal. Lett.* **1999**, 32, 2937.
- 6 Joseph, J.; Gomathi, H.; Rao, G. P. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 304, 263.
- 7 Humphrey, B. D.; Sinha, S. J.; Bocarsly, A. B. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 586.
- 8 Cai, C. X.; Ju, H. X.; Chen, H. Y. *Anal. Chim. Acta* **1995**, 310, 145.
- 9 Zhou, D. M.; Ju, H. X.; Chen, H. Y. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 408, 219.
- 10 Kulesza, P. J.; Faszynska, M. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 252, 461.
- 11 Dong, S. J.; Jin, Z. *Electrochim. Acta* **1989**, 34, 963.
- 12 Siperko, L. M.; Kuwana, T. *J. Electrochem. Soc.* **1983**, 130, 396.
- 13 Engel, D.; Grabner, E. W. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1985**, 89, 982.
- 14 Mortimer, R. J. *Chem. Soc. Rev.* **1997**, 26, 147.
- 15 Malik, M. A.; Miecznikowski, K.; Wolkiewicz, A.; Zamponi, S.; Berrettoni, M.; Marassi, R. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, L10.
- 16 Neff, V. D. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 131, 1382.
- 17 Kaneko, M.; Okada, T. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 255, 455.
- 18 Reddy, S. J.; Dostal, A.; Scholz, F. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 403, 209.
- 19 Bharathi, S.; Joseph, J.; Jeyakumar, D.; Rao, G. P. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 319, 341.
- 20 Kulesza, P. J.; Malik, M. A.; Schmidt, R.; Smolinska, A.; Miecznikowski, K.; Zamponi, S.; Czerwinski, A.; Berrettoni, M.; Marassi, R. *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 487, 57.
- 21 Kulesza, P. J.; Malik, M. A.; Skorek, J.; Miecznikowski, K.; Zamponi, S.; Berrettoni, M.; Gorgetti, M.; Marassi, R. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 3757.
- 22 Tananaev, I. V.; Seifer, G. B.; Kharitonov, Y. Y.; Kuznetsov, V. G.; Korolkov, A. P. In *Ferrocyanide Chemistry*, Nauka, Moscow, **1971**.
- 23 Cao, X. Z.; Wang, X. Q.; Song, T. Y. *Inorganic Chemistry*, 3rd Edn., High Education Press, Beijing, **1997**, p. 819, p. 1012, p. 1028 (in Chinese). (曹锡章, 王杏乔, 宋天佑, 无机化学, 第三版, 高等教育出版社, 北京, **1997**, p. 819, p. 1012, p. 1028.)
- 24 Ayers, J. B.; Waggoner, W. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, 33, 721.
- 25 Buser, H. J.; Schwarzenback, D.; Petter, W.; Ludi, A. *Inorg. Chem.* **1977**, 11, 1704.
- 26 Keggin, J. F.; Miles, F. D. *Nature* **1936**, 577.
- 27 JCPDS 2-0163, 2-0164.
- 28 Wang, G. Q.; Gao, Z. Q.; Zhao, Z. F. *Chem. J. Chin. Univ.* **1991**, 12, 243.
- 29 Cataldi, T. R. I.; Guascito, R.; Salvi, A. M. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 417, 83.
- 30 Itaya, K.; Uchida, I.; Neff, V. D. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 162.
- 31 Itaya, K.; Ataka, T.; Toshima, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3751.
- 32 Dong, S. J.; Li, F. B. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 210, 31.
- 33 Li, F. B.; Dong, S. J. *Sci. Sin., Ser. B* **1986**, 8, 72.
- 34 Gao, Z. Q.; Wang, G. Q.; Li, P. B.; Zhao, Z. F. *Electrochim. Acta* **1991**, 36, 147.
- 35 Kulesza, P. J.; Malik, M. A.; Berrettoni, M.; Gorgetti, M.; Zamponi, S.; Schmidt, R.; Marassi, R. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 1870.
- 36 Cataldi, T. R. I.; De Benedetto, G. E.; Bianchini, A. *J. Electroanal. Chem.* **1998**, 448, 111.

(A0108102 CHEN, B.; DONG, L. J.)

Calcium Ion Induced Ion Channel Behavior of Supported Hybrid Bilayer Membranes on a Waxed Graphite Electrode

CONG, Jing-Ming; DENG, Zhao-Xiang; LIN, Xiang-Qin

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 698

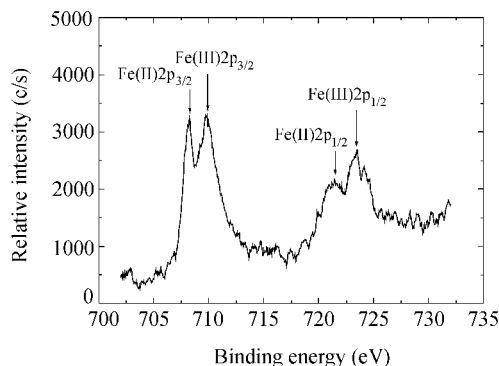


This paper shows a model of a hybrid bilayer membrane formed by hexanedioic acid and quaternary ammonium salt.

Electrochemistry, XRD and XPS of a Platinum Electrode Modified with Hybrid Hexacyanoferrate Films of Copper and Cobalt

CUI, Xing-Pin; WANG, Xia-Yan; ZHANG, Lei; LIN, Xiang-Qin

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 704

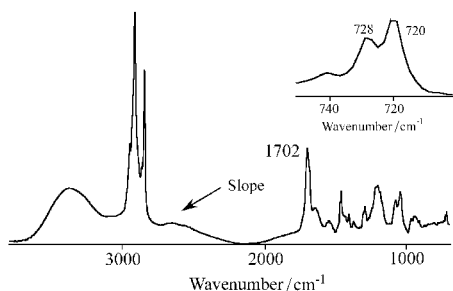


In initial scans, two peaks were obviously observed at 708 eV and 710 eV, which can be ascribed to $2p_{3/2}$ of $\text{Fe}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ respectively. With the increase of scan numbers, the peak at 710 eV diminished gradually and merged into the peak at 708 eV.

Hydrolysis of Phospholipid and the Possible Mechanism of Gallstone Formation

XU, Yi-Zhuang; Sonjen, G.; YANG, Zharr-Lan; WENG, Shi-Fu; LIU, Hu-Wei; LI, Wei-Hong; ZHANG, Xu; WU, Jir-Guang; XU, Duan-Fu

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 711



Sodium taurocholate-phospholipid-cholesterol-water solubilized systems were used to investigate the physical/chemical behavior of bile. Float and precipitation was observed in the system. Aliphatic

acids were the main component of the float. Hydrolysis of phospholipid must have occurred in the system. Considering that phospholipid can solubilize cholesterol in bile, whereas aliphatic acids can not, we suggest that the hydrolysis of phospholipid may be related to the formation of gallstone.

Study on the Antioxidation Effect of Glutathione Based on the Peroxidase-Oxidase Biochemical Oscillator

GANG, Nan-Qin; CAI, Ru-Xiu; LIN, Zhi-Xin; YANG, Shu-Tao

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(4), 715

