

# 普鲁士蓝修饰膜及其 复合膜电变色性能的研究

王 荣, 吴霞琴, 黄春琴, 郭晓明, 章宗穰

(上海师范大学 生命与环境科学学院, 上海 200234)

**摘 要:** 在制备普鲁士蓝修饰膜及其复合膜的基础上, 利用循环伏安、原位可见吸收光谱对其进行了研究. 结果表明普鲁士蓝修饰膜及其复合膜具有较高的稳定性和优良的电变色性能, 有望在电显色器件中得到应用.

**关键词:** 普鲁士蓝; 铁氰化物复合膜; 电变色

**中图分类号:** O646.5   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1000-5137(2001)01-0057-04

## 0 引 言

普鲁士蓝(PB)膜因具有独特的电致变色性能及可逆的氧化还原行为, 使其有望用于电显色器件、电催化和光谱电化学研究. 1978年以来的20年间已相继制备出一系列普鲁士蓝膜和相关配合物  $K_xM_yFe(CN)_6$  (其中  $M=Fe, Cu, Ru, V, Pd, Co, Ni$  等) 的修饰电极<sup>[1-7]</sup>. 这些物质虽属于同一类化合物, 但其性质却随过渡金属离子的不同而异, 并表现出不同的电变色行为. 本文在对单一普鲁士蓝膜修饰电极的研究基础上, 制备了稳定的普鲁士蓝和铁氰化铜复合膜修饰电极, 并用原位光谱电化学技术研究了其电变色性能.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和装置

#### 1.1.1 电化学测量

电化学测量利用 ZF-3 恒电位仪、ZF-4 信号发生器(上海方正电子电器有限公司)及 LM20A-100 函数记录仪(上海大华仪表厂)进行. 采用三电极体系, 2mm 直径的铂盘修饰电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 1cm<sup>2</sup> 铂片电极为辅助电极, 在给定的电位范围和扫描速度下进行循环伏安扫描.

1.1.2 原位可见吸收光谱实验用修饰了 PB 膜的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 电极为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极, 铂丝为对电极, 保持恒定电位 1min 左右后, 用 M730 紫外可见分光光度计(上海第三分析仪器厂)测定修饰膜的可见吸收光谱.

**收稿日期:** 2000-07-05

**基金项目:** 上海师范大学青年基金资助项目(SQ9806)

**作者简介:** 王荣(1972-), 男, 上海师范大学生命与环境科学学院讲师; 吴霞琴(1951-), 女, 上海师范大学生命与环境科学学院教授.

## 1.2 电极的制备

### 1.2.1 普鲁士蓝(PB)膜修饰电极的制备

以新鲜配制的 2mmol/L  $\text{FeCl}_3$ , 2mmol/L EDTA, 2mmol/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  和 10mmol/L HCl 的混合溶液为电沉积液, 将 Pt 盘电极和  $\text{In}_2\text{O}_3$  电极分别置于上述电沉积液中, 在给定的电位范围内按一定的扫描速度进行循环伏安扫描, 即可制得所需的 PB 膜修饰电极。

### 1.2.2 铁氰化铜膜修饰电极的制备

将电沉积液的成分改为新鲜配制的  $\text{CuSO}_4$ 、EDTA 及  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  混合溶液(各组份浓度均为 5mmol/L), 然后按上节所述的方法制备沉积膜。

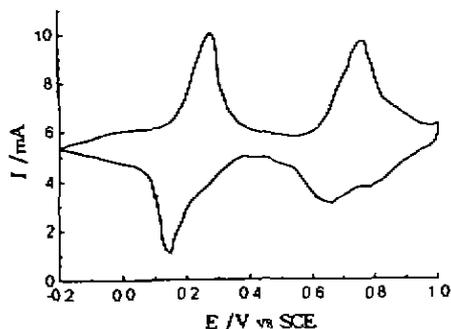
### 1.2.3 普鲁士蓝-铁氰化铜复合膜修饰电极的制备

按上述方法先在普鲁士蓝沉积液中进行电沉积, 再在 1mol/L KCl(pH=4)溶液中作循环伏安扫描, 直至得到稳定的扫描曲线。然后, 再将上述修饰电极置于铁氰化铜沉积液中进行电沉积, 以制得复合膜修饰电极。

## 2 结果与讨论

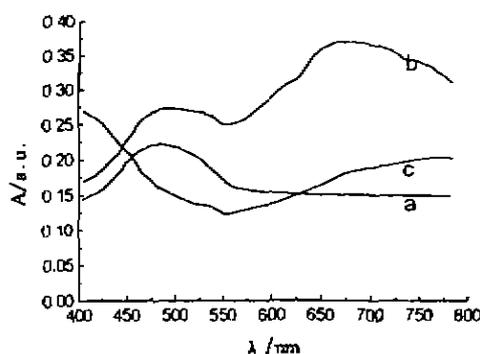
### 2.1 普鲁士蓝(PB)膜修饰电极的电变色性能

PB 膜修饰的 Pt 电极在 1mol/L KCl(pH=4)溶液中测得的循环伏安曲线上呈现两对可逆的氧化还原峰, 半波电位分别为 0.2V 和 0.9V, 如图 1 所示, 0.2V 处的峰相应于 PB 中高自旋  $\text{Fe}^{3+/2+}$  的氧化还原过程, 0.9V 处的峰对应于 PB 中配位的低自旋  $\text{Fe}^{3+/2+}$  的氧化还原过程<sup>[1]</sup>。作者将普鲁士蓝膜修饰于  $\text{In}_2\text{O}_3$  电极上, 进行了原位的可见光谱电化学测量。实验结果表明, PB 膜修饰电极在不同的电位下, 在 400~800nm 范围内呈现不同的吸收。将电位恒定于 0V 时, 没有明显的吸光度变化, 此时膜呈无色(图 2a); 处于 0.5V 的电位下, 500~800nm 波长范围内的吸光度明显增大(图 2b), 此时电极上的修饰膜呈蓝色; 电位恒定于 1.25V 时, 从 PB 膜的吸收曲线上可以看出, 600~800nm 范围内的吸光度较 0.5V 时小, 而在 450nm 处出现了一个新峰(图 2c), 与此相对应的电极上的 PB 膜呈现浅绿色。



1molL<sup>-1</sup> KCl (pH=4.0)  $\nu = 100\text{mV/s}$

图 1 普鲁士蓝膜修饰电极的循环伏安图



1molL<sup>-1</sup> KCl  $\nu = 50\text{nm/min}$

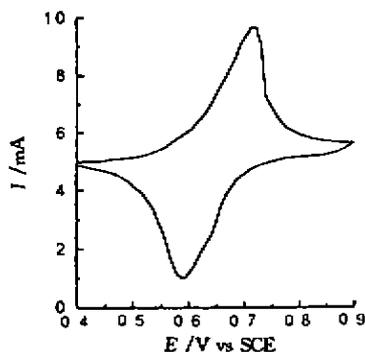
a: 0V b: 0.5V c: 1.25V

图 2 PB 膜修饰电极的原位可见吸收光谱

### 2.2 铁氰化铜膜修饰电极的电变色性能

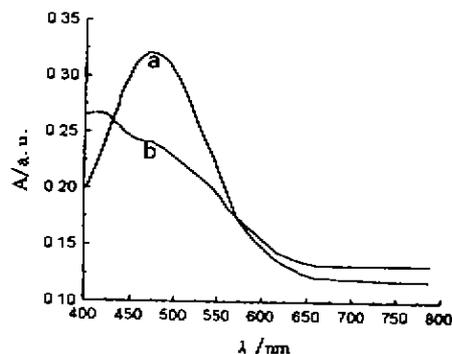
铁氰化铜膜修饰的 Pt 电极在 KCl 溶液中, 在 0~0.9V 范围内扫描所得的循环伏安曲线上只

看到一对氧化还原峰,其半波电位为 0.6V 左右(见图 3)。这是由于在这一范围内铜离子不发生氧化还原,该对氧化还原峰可归因于铁氰根离子中铁的氧化还原,表明铁氰根离子在这一电位范围内存在两种不同价态。作者将铁氰化铜膜修饰于  $\text{In}_2\text{O}_3$  电极上,进行了原位的光谱电化学测量。从铁氰化铜修饰膜的原位吸收光谱测量中可以看到,电位处于 0.5V (vs. SCE) 时,在 400~650nm 波长范围内存在明显的吸收,最大吸收峰位于 500nm 处(见图 4)。在 1.25V 电位下,其吸收峰明显下降,而在 430nm 处形成了一个新峰。对应于上述两个电位,电极上分别呈现红棕色和乳白色。



1 molL<sup>-1</sup> KCl (pH=4.0)  $\nu=100\text{mV/s}$

图 3 铁氰化铜膜修饰电极的循环伏安图



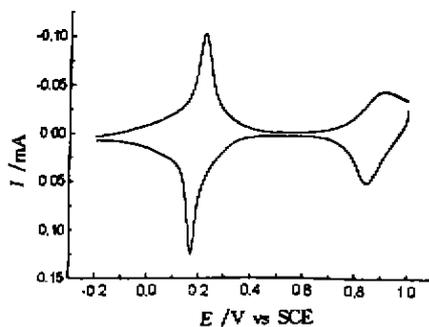
1 molL<sup>-1</sup> KCl (pH=4.0)  $\nu=50\text{nm/min}$

a: 0.5V b: 1.25V

图 4 铁氰化铜膜修饰电极的原位可见吸收光谱

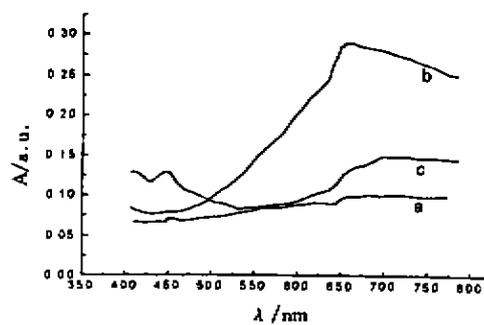
### 2.3 复合电变色膜的电变色行为

实验中进一步考察了由普鲁士蓝和铁氰化铜组成的复合电变色膜的性能。从图 5 中可以看出在 0.2V, 0.7V 和 0.85V 分别出现氧化还原峰,对应于普鲁士蓝和铁氰化铜( $\text{CuHCF}$ )的氧化还原过程。经过 200 周扫描后,0.2V 和 0.85V 处的峰电流基本不减小,0.7V 处的峰电流减少约 20%,表明该复合膜具有高的稳定性。从图 6 也可同时观察到上述两种物质的特征吸收,证实了该复合膜能在不同电位下由于两重变色膜特征吸收的复合,分别呈现红棕色-蓝色-绿色。



1 molL<sup>-1</sup> KCl (pH=4.0)  $\nu=100\text{mV/s}$

图 5 PB-CuHCF/Pt 的循环伏安图



a: 0V b: 0.5V c: 1.25V (vs. SCE)

图 6 复合膜在不同电位下的可见光谱

### 3 结 论

电化学和原位可见光谱研究结果表明,铁氰化物修饰膜及其复合膜,在不同电位下呈现不同的氧化还原形态,并显示不同的颜色,有望在电变色器件中得到广泛的应用. 作者还应用原位 Raman 光谱电化学技术对单一铁氰化物修饰膜及上述复合膜进行了研究,将于另文报道.

### 参考文献:

- [1] 李凤斌,董绍俊. 化学修饰电极的研究 IX: 普鲁士蓝修饰电极的制备和性能[J]. 应用化学,1986, 3(2): 42-47.
- [2] 庄瑞舫,杨铁柱. 高稳定性普鲁士蓝修饰电极的制备和研究[J]. 无机化学学报,1989,5(2): 80-85.
- [3] 朱则善. 支持电解质阳离子对 Ni 电极上  $\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-/-}$  化学修饰膜形成的影响[J]. 福建师范大学学报(自然科学版),1990, 6(3): 53-58.
- [4] 王光清,高志强,赵藻藩. 铁氰酸钴膜电极的制备及特性[J]. 高等学校化学学报,1991, 12(2): 243-247.
- [5] 蒋勉,周性尧,王长发,赵藻藩. 亚铁氰化钡无机膜修饰玻碳电极的表征[J]. 科学学报,1992,(6): 513-516.
- [6] 陈昌国,黄宗卿. 普鲁士蓝修饰电极的现场 X 射线衍射研究[J]. 无机化学学报,1993,9(4): 389-392.
- [7] 陈昌国,李海梅,黄宗卿. 乙二胺铜-铁氰复合修饰电极薄膜的电沉积和结构表征及电化学性质[J]. 化学研究与应用,1994, 6(4): 47-49.

## Study on the Electrochemical Features of Prussian Blue Film and Copper Ferricyanide Composite Film

WANG Rong, HUANG Chun-qing, GUO Xiao-ming, WU Xia-qing, ZHANG Zong-rang  
(College of Life and Environment Sciences, Shanghai Teachers University, Shanghai 200234, China)

**Abstract:** Prussian Blue(PB) film and copper ferricyanide composite with PB were prepared in our laboratory. Their electrochemical properties were investigated with cyclic voltammetry and in-situ spectroelectrochemistry. The results depicted that Prussian Blue film and its composite film both exhibited excellent electrochemical features with good stability. Therefore, they could be acted as a potential candidate for electrochemical display device.

**Key words:** Prussian Blue; Ferricyanide composite; electrochemical device