

## 铁氰化钆修饰电极的固态电化学及电催化性能

石彦茂 吴萍 杜攀 蔡称心\*

(南京师范大学化学与环境科学学院, 分子医学生物技术江苏省重点实验室, 南京 210097)

**摘要** 制备了一种新的稀土铁氰化物——铁氰化钆(GdHCF), 并对其进行了表征. 元素分析、EDX 和 TGA 结果表明, GdHCF 的计量式为  $\text{NaGdFe}(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (在 NaCl 溶液中制备), 红外光谱结果显示 GdHCF 晶体中有两种形式的水分子存在, 一种是靠氢键结合的填隙水分子(5 个), 一种是与 Gd 配位的配位水分子(7 个); XPS 结果表明 GdHCF 中铁为+2 价, 钆为+3 价. 将 GdHCF 固定到石墨(SG)电极上(GdHCF/SG), 研究了它的固态电化学性能, 其循环伏安曲线上表现出一对良好且稳定的氧化还原峰, 式量电位  $E^0$  几乎不随扫速而变化(在  $10\sim 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  范围内,  $E^0$  平均值为  $(197 \pm 3) \text{ mV}$ ); 并且  $E^0$  与支持电解质中阳离子( $\text{Na}^+$ )活度的对数( $\lg a_{\text{Na}^+}$ )之间呈线性关系, 斜率为  $54.1 \text{ mV}$ , 这一特性关系可用于测定 NaCl 溶液中  $\text{Na}^+$  的活度. 进一步研究的结果表明, GdHCF 对神经递质多巴胺(DA)和抗坏血酸(AA)的电化学氧化均具有催化作用, 催化电流随 DA(或 AA)浓度的增加而增加.

**关键词:** 固态电化学, 化学修饰电极, 铁氰化钆, 电催化

**中图分类号:** O646

## Solid-state Electrochemistry of Gadolinium Hexacyanoferrate Modified Electrode and Its Electrocatalytic Property

SHI, Yan-Mao WU, Ping DU, Pan CAI, Chen-Xin\*

(Jiangsu Key Laboratory for Molecular and Medical Biotechnology, College of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, P. R. China)

**Abstract** A new electroactive polynuclear inorganic compound of rare earth metal, gadolinium hexacyanoferrate (GdHCF), was prepared and characterized using the techniques of FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), UV-Vis spectrometry, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ICP atomic emission spectroscopy, and EDX. The results of ICP atomic emission spectroscopy, EDX, and TGA indicated that the prepared GdHCF sample had a stoichiometry of  $\text{NaGdFe}(\text{CN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (when GdHCF was prepared in NaCl solution). The FTIR spectrum of GdHCF showed that there were two types of water molecules in the structure of GdHCF: one was the interstitial water ( $5 \text{ H}_2\text{O}$ ), which resulted from the association of water due to H-bonding, and the other was water coordinated with Gd ( $7 \text{ H}_2\text{O}$ ). The results obtained using XPS showed that the oxidation state of Fe and Gd in the GdHCF sample was +2 and +3, respectively. GdHCF was immobilized on the surface of spectroscopically pure graphite (SG) electrode forming the GdHCF/SG electrode, and the solid-state electrochemistry of the resultant electrode was studied using cyclic voltammetry. The cyclic voltammetric results indicated that the GdHCF/SG electrode exhibited a pair of welldefined and stable redox peaks with the formal potential of  $E^0 = (197 \pm 3) \text{ mV}$ . The effects of the concentration of the supporting electrolyte on the electrochemical characteristics of GdHCF were studied, and the results showed that the value of  $E^0$  increased linearly with the activity of the cationic ion of the supporting electrolyte ( $\lg a_{\text{Na}^+}$ ), with a slope of  $54.1 \text{ mV}$ , which may become a novel method for determining the activity of  $\text{Na}^+$  in solution. Further experimental results indicated that GdHCF had electrocatalytic activities toward the oxidation of dopamine (DA), and ascorbic acid (AA), and the electro-

Received: April 3, 2006; Revised: May 26, 2006. \*Correspondent, E-mail: cxcai@njnu.edu.cn, caichenxiin@njnu.edu.cn; Tel: 025-83598031.

国家自然科学基金(20373027), 江苏省自然科学基金(BK2005138), 分子医学生物技术江苏省重点实验室基金(MMBKF05001), 江苏省教育厅研究生创新基金资助课题

catalytic current increased linearly with the concentration of DA (or AA) in the range of 1.0~10.0 mmol·L<sup>-1</sup> (for DA) or 0.5~20.0 mmol·L<sup>-1</sup> (for AA).

**Keywords:** Solid-state electrochemistry, Chemically modified electrode, Gadolinium hexacyanoferrate, Electrocatalysis

多核金属铁氰化物由于可用于电催化、离子选择性电极以及固态电池和电致变色装置的材料等而受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>. 虽然已有大量文献对过渡金属铁氰化物的制备、性质和应用进行了报道<sup>[3-9]</sup>, 但对稀土金属铁氰化物的研究和报道还很少<sup>[10]</sup>. 稀土金属(或离子、化合物)在许多方面都得到了很好的应用, 如稀土金属合金可用于镍-氢化物电池的负极材料<sup>[11]</sup>、某些有机物加氢的催化剂<sup>[12]</sup>, 稀土金属化合物可用作离子选择性电极和化学传感器的敏感材料<sup>[13]</sup>, 稀土金属离子和化合物可作为促进剂或电子媒介体用于促进或催化生物分子(如微过氧化物酶-11、多巴胺等)的电子转移反应<sup>[14-15]</sup>. 为了拓宽稀土金属化合物的应用范围和探索稀土金属铁氰化物的特性, 我们制备和表征了铁氰化钐(SmHCF)<sup>[16]</sup>、铁氰化镧(LaHCF)<sup>[17]</sup>和铁氰化镝(DyHCF)<sup>[18-19]</sup>等修饰电极, 并对它们的电化学特性进行了研究; 还研究了非水溶剂(如四氢呋喃、丙酮和 *N,N*-二甲基甲酰胺等)对 SmHCF 电化学性能的影响<sup>[20]</sup>. 前面的研究表明, 稀土金属铁氰化物在制备条件和电化学特性等方面不仅与过渡金属铁氰化物<sup>[21-22]</sup>表现出很大的差异, 而且不同的稀土金属铁氰化物之间也有很大的不同, 如用电化学方法制备的 SmHCF 和 LaHCF 颗粒大小、形状均匀, 其伏安图上仅有一对氧化还原峰; 但 DyHCF 则明显地有两种大小和形状的颗粒, 而且小颗粒呈无规则状, 大颗粒呈规则的六边形, 其伏安图上也表现出两对氧化还原峰, 分别对应于大、小两种颗粒发生的氧化还原反应<sup>[19]</sup>. 为了进一步研究和掌握稀土铁氰化物电化学特性的规律, 本文制备了铁氰化钆(GdHCF), 并用扫描电镜(SEM)、X射线光电子能谱(XPS)和红外光谱等技术对其进行了表征; 将 GdHCF 颗粒固定在经粗糙化处理的石墨(SG)电极表面, 形成 GdHCF/SG 修饰电极, 用循环伏安法考察了 GdHCF 的固态电化学性能及对神经递质多巴胺(DA)和抗坏血酸(AA)电化学氧化的催化作用.

## 1 实验部分

GdCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99%, Aldrich)、多巴胺(DA, *w*>99%,

Fluka)、抗坏血酸(AA, *w* ≥ 99.5%, 上海试剂总厂)及其它试剂(分析纯)均直接使用; 磷酸盐缓冲溶液(PBS, 25 mmol·L<sup>-1</sup>, pH 7.0)由 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 按比例配制而成(含 0.2 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 作为支持电解质), 其 pH 值用 PHS-4 智能酸度计(江苏江分电分析仪器有限公司)测定; 不同浓度的 DA 及 AA 溶液用 PBS(pH 7.0)在每次实验前配制; 所有溶液均用二次蒸馏水配制.

GdHCF 在电极表面的 SEM 形貌用带有 X射线能量散射光谱仪(EDX)的 JEOL JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本)获得; 红外光谱(FTIR)采用 KBr 压片于 Nexus 670 型红外光谱仪(Nicolet Instruments Co.)上采集, 分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>; 光电子能谱(XPS)实验在 ESCALab MK2 型光电子能谱仪上进行, 以 Mg 靶 K<sub>α</sub> 线(1253.6 eV)作为激发源, 电子结合能的参考标准为 C 1s(284.6 eV); 紫外可见(UV-Vis)光谱数据在 Hitachi U-3400 型光谱仪(日本)上采集. 采用 ICP 原子发射光谱(PS-I, Leeman)对 GdHCF 样品进行元素分析, 样品用稀盐酸溶液溶解; 结晶水的测定在 Pyris 1 型热重分析系统(Perkin Elmer)上进行, 升温速率为 10 K·min<sup>-1</sup>. 所有电化学实验均采用三电极系统, 以螺旋状的铂丝作辅助电极、饱和甘汞(SCE)电极为参比电极在 CHI 660B 电化学工作站(上海辰华)于室温下(22±2 °C)进行. 在实验前, 溶液用高纯氮除氧至少 15 min.

GdHCF 样品的制备如下: 在不断搅拌下, 将 100 mL 20 mmol·L<sup>-1</sup> GdCl<sub>3</sub> 溶液(含 1 mol·L<sup>-1</sup> NaCl)逐滴加到 100 mL 20 mmol·L<sup>-1</sup> Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 溶液(含 1 mol·L<sup>-1</sup> NaCl)中, 将得到的沉淀依次用 1 mol·L<sup>-1</sup>、0.2 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 和二次蒸馏水洗涤后, 室温真空干燥, 得到浅黄绿色粉末固体, 其 UV-Vis 光谱上最大吸收峰位于约 415 nm 处; 热重分析(TGA)表明, GdHCF 含 12 个结晶水. 原子发射光谱和 EDX 分析的结果均显示 GdHCF 中 Gd、Na 和 Fe 三种金属元素的原子数之比接近 1:1:1, 因此可认为 GdHCF 的计量式为 NaGdFe(CN)<sub>6</sub>·12H<sub>2</sub>O.

制备 GdHCF 修饰电极时, 先将光谱纯 SG 电极

在粗砂纸上进行粗糙化,再分别用无水乙醇和二次蒸馏水超声清洗各 1 min. 用类似 Scholz 等<sup>[23]</sup>的方法,将约 2 mg GdHCF 粉末样品放在一张称量纸上,然后将处理后的 SG 电极在 GdHCF 样品上仔细研磨,在此研磨过程中, GdHCF 能牢固地修饰到 SG 电极表面,形成 GdHCF/SG 电极.

## 2 结果与讨论

### 2.1 GdHCF 的谱学表征

图 1 是 GdHCF 在 SG 电极表面的 SEM 形貌照片. 由图可见, GdHCF 呈颗粒状附着在 SG 电极表面,颗粒大小为 $(1.94 \pm 0.39) \mu\text{m}$ .

图 2 是 GdHCF 的红外光谱图,图中  $2072 \text{ cm}^{-1}$  处很强的吸收峰对应于 GdHCF 中  $\text{C} \equiv \text{N}$  的伸缩振动<sup>[9]</sup>,  $601$  和  $468 \text{ cm}^{-1}$  处两个较强且很尖锐的吸收峰分别对应于  $\text{Fe}-\text{C} \equiv \text{N}$  的变形振动和  $\text{Fe}-\text{C}$  的伸缩振动<sup>[24]</sup>. 图中还出现了两种类型的  $\text{O}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰,说明 GdHCF 中有两种类型的  $\text{H}_2\text{O}$  分子存在,  $3354 \text{ cm}^{-1}$  处较宽的吸收峰对应于 GdHCF 中填隙  $\text{H}_2\text{O}$  分子(interstitial water)的  $\text{O}-\text{H}$  振动,这部分  $\text{H}_2\text{O}$  分子是通过氢键的作用结合到 GdHCF 内部的,与普鲁士蓝(PB)中填隙  $\text{H}_2\text{O}$  的情况类似<sup>[25-26]</sup>;  $3611$ 、 $3589$  和  $3560 \text{ cm}^{-1}$  处 3 个尖的吸收峰对应于 GdHCF 中与 Gd 配位的  $\text{H}_2\text{O}$  分子中  $\text{O}-\text{H}$  的振动,与  $\text{KLaFe}(\text{CN})_6$  及  $\text{KPrFe}(\text{CN})_6$  中处于配位状态的  $\text{H}_2\text{O}$  类似<sup>[27-28]</sup>.  $1596$  和  $1655 \text{ cm}^{-1}$  出现两个对应于  $\text{O}-\text{H}$  的弯曲振动吸收峰也说明 GdHCF 中有两种类型的  $\text{H}_2\text{O}$  分子存在,即  $1596 \text{ cm}^{-1}$  是填隙  $\text{H}_2\text{O}$  的弯曲振动,而  $1655 \text{ cm}^{-1}$  是配位  $\text{H}_2\text{O}$  的弯曲振动. GdHCF 中有两种类型的  $\text{H}_2\text{O}$  分子还可从 TG 结果得到进一

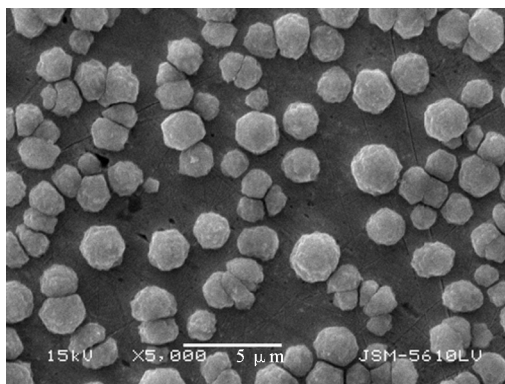


图 1 GdHCF 在 SG 电极表面的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of GdHCF on the surface of SG electrode

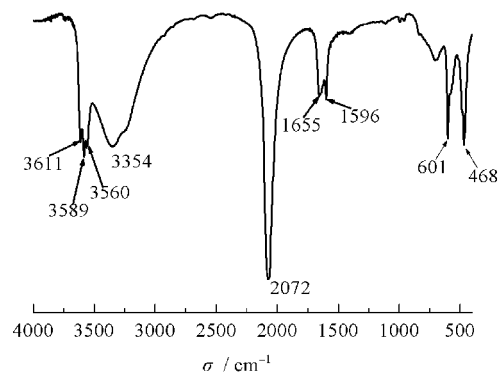


图 2 GdHCF 的红外光谱

Fig.2 FTIR spectrum of GdHCF

步证实,因为在 GdHCF 的 TG 曲线上有两个明显的失水温度区间,即  $60 \sim 210 \text{ }^\circ\text{C}$  失去 5 个填隙  $\text{H}_2\text{O}$  分子,失重率为 14.3%(理论值 14.7%);  $300 \sim 710 \text{ }^\circ\text{C}$  失去 7 个配位  $\text{H}_2\text{O}$  分子,失重率为 21.9%(理论值 20.7%).

XPS 结果表明, GdHCF 中  $\text{Fe } 2p$  峰出现在  $708.1 \text{ eV}$  处(图 3A),说明铁呈+2 价,因为+3 价  $\text{Fe } 2p$  的特征峰应在  $710 \text{ eV}$  处<sup>[29]</sup>; GdHCF 中  $\text{Gd } 4d$  峰出现在  $142.5 \text{ eV}$  处(图 3B),说明钆呈+3 价<sup>[30]</sup>.

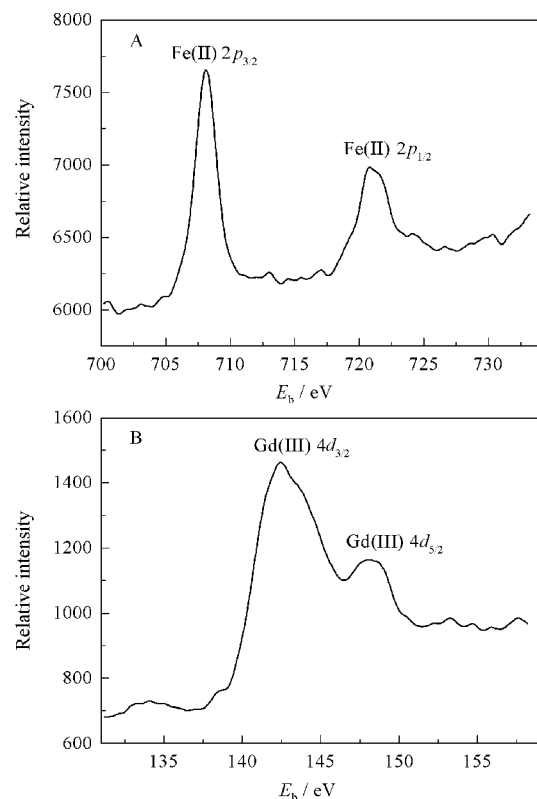


图 3 GdHCF 中  $\text{Fe } 2p$  (A)和  $\text{Gd } 4d$  (B)的 XPS 曲线

Fig.3 XPS spectra of the  $\text{Fe } 2p$  (A) and  $\text{Gd } 4d$  (B) regions of GdHCF

## 2.2 GdHCF 的固态电化学

图 4 中曲线 a 是未经修饰的 SG 电极在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液中的循环伏安曲线, 曲线 b 是 GdHCF/SG 电极在相同溶液中的循环伏安曲线, 扫速均为  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 从图中可以看出, 曲线 b 中出现一对良好的氧化还原峰, 它是由 GdHCF 发生氧化还原反应引起. 在  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 其氧化还原峰电位分别为:  $E_{\text{pa}}=232 \text{ mV}$ ,  $E_{\text{pc}}=165 \text{ mV}$ ; 式量电位  $E^{\circ}=198.5 \text{ mV}$ , 峰电位差  $\Delta E_{\text{p}}$  为  $67 \text{ mV}$ .  $E^{\circ}$  值与用电化学方法在玻碳(GC)电极上分别电沉积的 SmHCF( $191 \text{ mV}$ )<sup>[16]</sup> 和 LaHCF( $208 \text{ mV}$ )<sup>[17]</sup> 的值接近.

图 5 是 GdHCF/SG 电极在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液中于不同扫速( $10 \sim 300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )时的循环伏安曲线. 随着扫描速率  $v$  的增加, 氧化峰向正方向移动, 而还原峰向负方向移动, 因而  $\Delta E_{\text{p}}$  值变大, 如  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $\Delta E_{\text{p}}=66 \text{ mV}$ , 而  $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时,  $\Delta E_{\text{p}}$  增加到  $116 \text{ mV}$ , 说明  $v$  增加, GdHCF/SG 电极的可逆性降低; 但  $E^{\circ}$  几乎不随  $v$  而变化, 其平均值为  $(197 \pm 3) \text{ mV}$ . 每个扫速时的氧化和还原峰电流大小基本相等, 虽然 GdHCF 是固定在电极表面, 但氧化还原峰电流与  $v$  之间没有线性关系(图 5A), 它们却与  $v^{1/2}$  成正比(图 5B), 说明氧化还原过程是受扩散控制的电极过程<sup>[31]</sup>. 一般地, 金属铁氰化物发生氧化还原反应时, 由于电中性的需要, 伴随电子转移的同时, 有平衡离子(如  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  等)在其孔道中嵌入和脱出; 发生氧化反应时, 平衡离子从孔道中脱出; 相反, 发生还原反应时, 平衡离子嵌入到孔道中去<sup>[32]</sup>. 平衡离子在孔道中的迁移过程是一个扩散过程, 其在 NaCl 溶

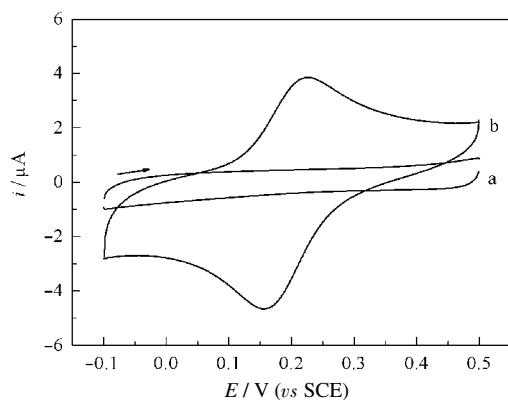


图 4 裸 SG (a) 和 GdHCF/SG (b) 电极在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液中的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammograms of a bare SG (a) and GdHCF/SG (b) electrodes in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl solution

scan rate:  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

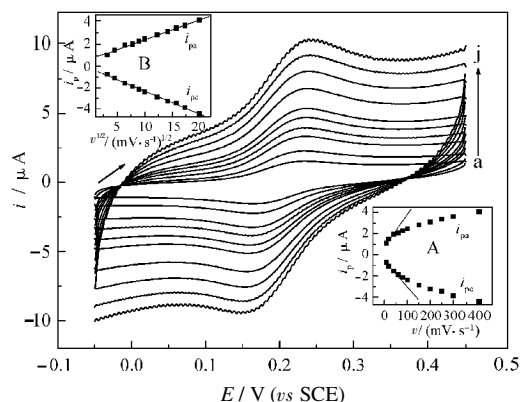
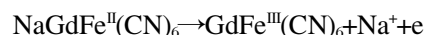


图 5 GdHCF/SG 电极在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液中不同扫速时的循环伏安曲线

Fig.5 Cyclic voltammograms of a GdHCF/SG electrode in  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl solution at different scan rates

from curve (a) to (j), the scan rates are 10, 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 250 and  $300 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectively. The insets show the dependences of peak current on  $v$  (A) and  $v^{1/2}$  (B), respectively.

液中氧化还原反应过程可用下式表示:



为了考察 GdHCF 在 SG 电极表面的稳定性, 将 GdHCF/SG 电极在  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液中于  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时连续扫描, 结果表明, 在开始的几圈扫描中(约 10 圈), 峰电流随扫描次数的增加而缓慢变大, 然后趋于稳定, 直到第 50 圈扫描时也几乎不变化(图 6A); GdHCF 氧化和还原峰电位随扫描次数的增加也几乎不变化(图 6B), 这些结果说明, GdHCF 在 SG 电极表面具有较好的稳定性.

图 7 是 GdHCF/SG 电极在不同浓度(质量摩尔浓度,  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )的 NaCl 溶液中的循环伏安曲线, 从图中可以看到, 随着 NaCl 溶液浓度的降低, 氧化峰和还原峰电流下降, 峰电位向负方向移动, 同时峰电位差  $\Delta E_{\text{p}}$  不断增大, 说明随着支持电解质浓度的降低, 电极反应的可逆性变差. 造成这一结果的原因可能是随着 NaCl 溶液浓度的降低,  $\text{Na}^+$  在 GdHCF 孔道中的扩散层厚度增加, 因而电极反应的不可逆性也增加; 也可能是由于支持电解质溶液浓度的降低, 其电导率下降, 因而由未补偿电阻所产生的  $iR$  降变大,  $\Delta E_{\text{p}}$  也变大. GdHCF 的  $E^{\circ}$  与支持电解质中  $\text{Na}^+$  活度 ( $a_{\text{Na}^+}$ ,  $a_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Na}^+} / m^{\ominus}$ , 式中  $m_{\text{Na}^+}$  和  $\gamma_{\text{Na}^+}$  分别是  $\text{Na}^+$  的浓度和活度系数, 其值来源于文献[33],  $m^{\ominus}$  是标准质量摩尔浓度,  $m^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 的对数 ( $\lg a_{\text{Na}^+}$ ) 之

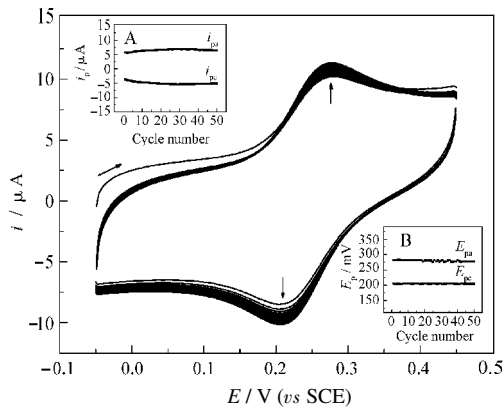


图 6 GdHCF/SG 电极在 0.2 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中连续扫描时的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammograms of GdHCF/SG electrode in 0.2 mol·L<sup>-1</sup> NaCl solution on the continuously scanning

scan rate: 100 mV·s<sup>-1</sup>; The insets show the dependences of peak currents (A) and peak potentials (B) on the scan numbers.

间有线性关系(图 7 中插图),斜率为 54.1 mV,与理论值(58.5 mV, 22 °C)很接近,说明 GdHCF 发生氧化还原反应时每转移 1 mol 电子的同时伴随有 1 mol Na<sup>+</sup>的迁移.这一线性关系可用于测定 NaCl 溶液中 Na<sup>+</sup>的活度.

### 2.3 GdHCF 的电催化

图 8a 是 2.0 mmol·L<sup>-1</sup> DA 在裸 SG 电极上于 PBS 中的循环伏安曲线.由图可见一对氧化还原峰,峰电位分别为 417 和 22 mV, ΔE<sub>p</sub> 为 395 mV,表明 DA 在裸 SG 电极上氧化还原反应的不可逆程度较

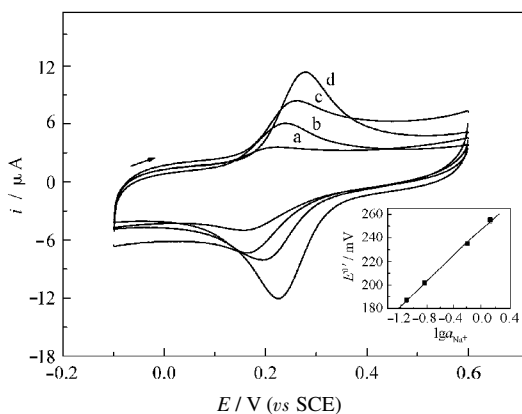


图 7 GdHCF/SG 电极在不同浓度 NaCl 溶液中的循环伏安曲线

Fig.7 Cyclic voltammograms of GdHCF/SG electrode in NaCl solution with various concentrations

scan rate: 50 mV·s<sup>-1</sup>, m<sub>Na+</sub>/(mol·kg<sup>-1</sup>): (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 1.0, (d) 2.0; The inset shows the dependence of E<sup>0'</sup> on lg a<sub>Na+</sub>.

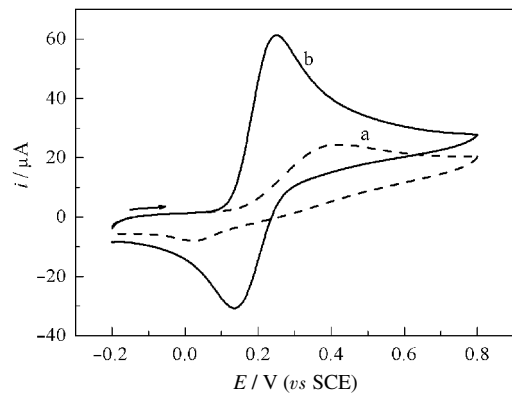


图 8 SG (a)和 GdHCF/SG (b)电极在含 2.0 mmol·L<sup>-1</sup> DA 的 PBS 中的伏安曲线

Fig.8 Cyclic voltammograms of 2.0 mmol·L<sup>-1</sup> DA at a bare SG (a) and GdHCF/SG (b) electrode in PBS

scan rate: 20 mV·s<sup>-1</sup>, PBS: phosphate buffer solution

高.峰电流较小,而且随着扫描次数的增加,峰电流迅速减小.图 8b 是 2.0 mmol·L<sup>-1</sup> DA 在 GdHCF/SG 电极上在 PBS 中的伏安曲线.与曲线 a 相比,DA 在 GdHCF/SG 电极上电化学反应的氧化还原峰电流明显增大,氧化峰向负方向移动,而还原峰向正方向移动,峰电位分别为 251 和 135 mV, ΔE<sub>p</sub> 显著减小,为 116 mV,说明 GdHCF/SG 电极对 DA 的氧化还原反应具有明显的电催化性能.实验还发现,该电极的峰电流随 DA 浓度的增加而增加,并与 DA 浓度在 1.0~10.0 mmol·L<sup>-1</sup> 内有线性关系.不同扫速的实验结果表明,氧化还原峰电流与 v<sup>1/2</sup> 之间有线性关系.但扫速增加,氧化还原峰电位向正方向移动,这些结果说明, GdHCF/SG 电极催化 DA 氧化还原反应的速率是由扩散和动力学步骤共同控制的<sup>[21-22]</sup>.

我们还考察了 GdHCF/SG 电极对 AA 氧化的电催化作用.图 9a 是 GdHCF/SG 电极在含 5 mmol·L<sup>-1</sup> AA 的 PBS 中的循环伏安曲线,与 GdHCF/SG 电极在不含 AA 的 PBS 中的伏安曲线(图 9b)相比,其氧化峰电流大幅增加,而还原峰电流则减小,同时氧化峰电位发生少许正移(由 250 mV 正移至 266 mV),这些都是电催化反应的典型特征,说明 GdHCF 对 AA 电化学氧化具有明显的催化作用. AA 在 GdHCF/SG 电极上的氧化峰电位为 266 mV,在裸 SG 电极上的氧化峰位于 380 mV 处(图 9c),因此, GdHCF 能使 AA 的氧化过电位降低多于 110 mV;而且在裸 SG 电极上的氧化电流较小.进一步的实验表明, AA 在 GdHCF/SG 电极上的电催化氧化电

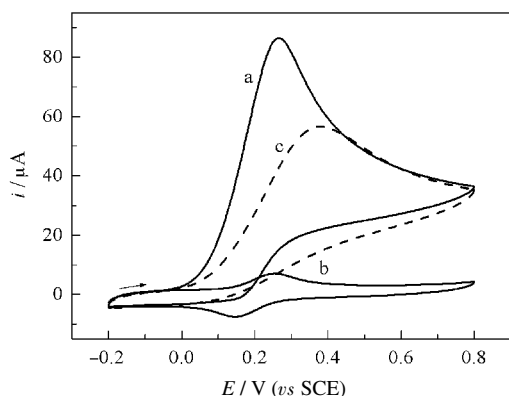


图9 GdHCF/SG (a, b)和裸 SG(c)电极在含(a, c)与不含(b)  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  AA 的 PBS 中的循环伏安曲线

Fig.9 Cyclic voltammograms of GdHCF/SG (a, b) and bare SG (c) electrodes in PBS in the presence (a, c) and absence (b) of  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  AA scan rate:  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

流随 AA 浓度的增加而变大,且在  $0.5 \sim 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度范围内,催化电流与 AA 浓度呈线性关系。

### 3 结论

制备了一种新的稀土铁氰化物——铁氰化钆(GdHCF),并用 FTIR, XPS, TGA 等多种技术对其进行了表征.将 GdHCF 固定到石墨(SG)电极上(GdHCF/SG),研究了它的固态电化学性能,其循环伏安曲线上表现出一对良好且稳定的氧化还原峰,并且其式量电位 $E^{\circ}$ 与支持电解质中阳离子( $\text{Na}^+$ )活度的对数( $\lg a_{\text{Na}^+}$ )呈线性关系. GdHCF 对 DA 和 AA 的电化学氧化表现出较好的电催化作用。

### References

- Karyakin, A. A. *Electroanalysis*, **2001**, **13**: 813
- de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K.; Lezna, R. O. *Chem. Mater.*, **2003**, **15**: 3046
- Xun, Z. Y.; Cai, C. X.; Xing, W.; Lu, T. H. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, **545**: 19
- Xun, Z. Y.; Cai, C. X.; Lu, T. H. *Electroanalysis*, **2004**, **16**: 674
- Xun, Z. Y.; Cai, C. X.; Xing, W.; Lu, T. H. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2003**, **20**: 499 [荀志银,蔡称心,邢巍,陆天虹.应用化学(*Yingyong Huaxue*), **2003**, **20**: 499]
- Cai, C. X.; Xue, K. H.; Xu, S. M. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, **486**: 111
- Cui, X. P.; Hong, L.; Lin, X. Q. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, **526**: 115
- Lezna, R. O.; Romagnoli, R.; de Tacconi, N. R.; Rajeshwar, K. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**: 3612
- Shi, L. H.; Wu, T.; Wang, M. J.; Li, D.; Zhang, Y. J.; Li, J. H. *Chin. J. Chem.*, **2005**, **23**: 149
- Liu, S. Q.; Chen, H. Y. *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, **528**: 190
- Cai, C. X.; Zhao, D. J.; Wang, B. C. *Chem. J. Chinese Univ.*, **1993**, **14**: 1419 [蔡称心,赵东江,王宝忱.高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1993**, **14**: 1419]
- van Druten, G. M. R.; Labbé, E.; Paul-Boncour, V.; Périchon, J.; Percheron-Guéau, A. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, **487**: 31
- Zhao, S.; Sin, J. K. O.; Xu, B.; Zhao, M.; Peng, Z.; Cai, H. *Sens. Actuat. B*, **2000**, **64**: 83
- Jiang, H. J.; Huang, X. H.; Wang, X. F.; Li, X.; Xing, W.; Ding, X. L. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**, **545**: 83
- Wu, P.; Cai, C. X.; Lu, T. H. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2004**, **21**: 1101 [吴萍,蔡称心,陆天虹.应用化学(*Yingyong Huaxue*), **2004**, **21**: 1101]
- Wu, P.; Cai, C. X. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, **569**: 143
- Wu, P.; Cai, C. X. *Chin. J. Chem.*, **2005**, **23**: 127
- Wu, P.; Cai, C. X. *Electroanalysis*, **2005**, **17**: 1583
- Wu, P.; Shi, Y. M.; Cai, C. X. *J. Solid State Electrochem.*, **2006**, **10**: 270
- Wu, P.; Cai, C. X. *J. Electroanal. Chem.*, **2005**, **576**: 49
- Cai, C. X.; Ju, H. X.; Chen, H. Y. *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, **397**: 185
- Cai, C. X.; Ju, H. X.; Chen, H. Y. *Anal. Chim. Acta*, **1995**, **310**: 145
- Dostal, A.; Meyer, B.; Scholz, F.; Schröder, U.; Bon, A. M.; Marken, F.; Shaw, S. J. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 2096
- Swanson, B. I.; Rafalko, J. J. *Inorg. Chem.*, **1976**, **15**: 249
- Itaya, K.; Uchida, I.; Neff, V. D. *Acc. Chem. Res.*, **1986**, **19**: 162
- Wilde, R. E.; Ghosh, S. N.; Marshall, B. J. *Inorg. Chem.*, **1970**, **9**: 2512
- Mullica, D. F.; Farmer, J. M.; Kautz, J. A. *Inorg. Chem. Commun.*, **1999**, **2**: 73
- Mullica, D. F.; Sappenfield, E. L.; Perkins, H. O. *J. Solid State Chem.*, **1988**, **73**: 65
- Cui, X. P.; Wang, X. Y.; Zhang, L.; Lin, X. Q. *Acta Chimica Sinica*, **2002**, **60**: 704 [崔兴品,汪夏燕,张雷,林祥钦.化学学报(*Huaxue Xuebao*), **2002**, **60**: 704]
- Xu, F. Q.; Sun, Y. M.; Zhu, J. F.; Wang, X. F.; Lu, E. D.; Xu, P. S.; Zhang, X. Y.; Zhuang, S. X. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **2001**, **114-116**: 533
- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001
- Kulesza, P. J.; Malik, M. A.; Berrettoni, M.; Berrettoni, M.; Giorgetti, M.; Zamponi, S.; Schmidt, R.; Marassi, R. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, **102**: 1870
- Yin, Y. G. *Handbook of college chemistry*. Jinan: Shandong Science and Technology Press, 1985: 862 [印永嘉主编.大学化学手册.济南:山东科学技术出版社, 1985: 862]