

# 含 $\text{Fe}^{3+}$ 层状类钙钛矿合成及其电化学性能

周 寻<sup>1</sup>, 吴 婧<sup>2</sup>, 陈高峰<sup>1</sup>, 林志东<sup>1\*</sup>

(1. 武汉工程大学等离子体化学与新材料省重点实验室, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:**以酚藏花红为有机层、以含三价铁的  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  为无机层, 在空气中, 合成层状有机-无机类钙钛矿杂合物。利用扫描电镜(SEM)和 X-射线衍射(XRD)对其表面形貌和微观结构进行表征。利用循环伏安法研究了杂合物修饰碳糊电极的电化学性能, 并探讨了  $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{NaBr}$ 、对苯二酚、盐酸羟胺与合成的杂合物相互作用。结果表明:合成的杂合物具有典型的层状结构, 具有良好的电化学活性, 可进一步电化学器件应用研究。

**关键词:**层状类钙钛矿结构; 杂合物; 酚藏花红; 氧化还原; 电催化

中图分类号:TB33;O646

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.11.017

## 0 引 言

传统的有机-无机复合材料是多相体系, 有机和无机组分的尺度只能控制在宏观范围, 这就限制了其在微小和准确器件上的应用。而有机-无机层状类钙钛矿杂合物体系中, 有机、无机组分的复合为分子尺度空间组合, 是单相体系, 这实现了分子尺度上有机、无机组分性能的优势结合。在这类杂合物体系中, 若按有机组分、无机组分来划分界面理解其空间关系, 则有机组分和无机组分可形成不同维度(0-3维)层状类钙钛矿结构杂合物, 这种独特结构(尤其是低维)以及有机和无机组分丰富的组成和结构变化, 必然使层状类钙钛矿结构的有机-无机杂合物呈现出独特的物理化学性质, 因此这类材料可能成为特定性能器件甚至分子器件的关键材料, 在微电子、光化学、电化学、生物等领域具有极大应用潜力<sup>[1]</sup>。

近十年来, 层状有机-无机类钙钛矿结构材料引起了许多科学家的广泛关注。 $(\text{RNH}_3)_2\text{MX}_4$  系列已经被用于半导体、光学、光电等材料<sup>[2-6]</sup>。杂合物被用做电化学材料还未见相关的报道。目前合成该类杂合物所用金属阳离子以二价为主<sup>[7-10]</sup>,  $\text{M}^{3+}$  甚少报道, 无机层中含三价金属离子  $\text{M}^{3+}$  的层状有机-无机类钙钛矿杂合物合成存在很大的挑战。传统的钙钛矿框架中三价金属离子的卤化物格一般是  $\text{MX}_6$  ( $\text{X}$  = 卤素)的八

面体结构。这些  $\text{MX}_6$  八面体结构组成离散(即单个核)、延长(即多核)无机网络的角或边、面对面分享八面体, 导致三价金属离子的卤化物格形式多样化, 如  $\text{MX}_6^-$ ,  $\text{MX}_5^{2-}$ ,  $\text{MX}_6^{3-}$ ,  $\text{M}_2\text{X}_9^{3-}$ ,  $\text{M}_2\text{X}_{11}^{3-}$ ,  $\text{M}_3\text{X}_{12}^{3-}$ ,  $\text{M}_4\text{X}_{18}^{3-}$ ,  $\text{M}_5\text{X}_{18}^{3-}$ ,  $\text{M}_6\text{X}_{22}^{3-}$ , 这种形式多样化, 使钙钛矿杂合物的无机部分结构不统一, 给无机层中含三价金属离子  $\text{M}^{3+}$  的层状有机-无机类钙钛矿杂合物的合成带来了阻碍。Milzi 小组报道<sup>[11]</sup>, 在惰性气氛下成功合成了含三价金属离子的层状有机-无机类钙钛矿杂合物—— $(\text{HAEQT})\text{M}_{2/3}\text{I}_4$  [ $\text{M} = \text{Bi}, \text{Sb}; \text{AEQT} = 5, 5''\text{-bis}(\text{aminoethyl})-2, 2': 5', 2'': 5'', 2''' \text{-quaterthiophene}$ ], 但此杂合物离开惰性气体环境即可分解, 只能在惰性气体中存在, 稳定性有待提高。

本文在空气中合成了含三价金属阳离子  $\text{Fe}^{3+}$ , 用  $\text{CN}^-$  取代卤素离子, 以酚藏花红为有机元, 通过分子空间组合合成有机-无机层状类钙钛矿杂合物, 并以此杂合物修饰碳糊电极, 对电极的电化学性能进行系统研究, 从而探讨此杂合物的电化学性能和稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和主要仪器

实验中所用的试剂除石墨粉是光谱纯外, 其余的试剂都是分析纯, 酚藏花红(国药集团化学试

收稿日期:2010-07-01

基金项目:国家自然科学基金(50803047), 博士后特别资助(200902460), 湖南大学化学计量及生物传感国家重点实验室开放基金(2008013)

作者简介:周 寻(1986-), 男, 湖北鄂州人, 在读硕士。研究方向:有机-无机杂化层状类钙钛矿结构材料及其传感器的研究。

指导老师:林志东, 男, 教授, 博士。研究方向:纳米材料。\*通信联系人

剂有限公司)、铁氰化钾、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{NaBr}$ 、对苯二酚、盐酸羟胺,实验用水为二次蒸馏水。

CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司),采用三电极体系。工作电极:层状有机-无机类钙钛矿修饰碳糊电极。辅助电极:铂电极。参比电极:饱和甘汞电极。

D/Max-RB 转靶 X 射线衍射仪(日本 RIGAKU 公司),测试条件为  $\text{Cu}$  靶( $\text{K}\alpha_1$ ,  $\lambda = 154.056 \text{ pm}$ ),扫描速度  $10 (^{\circ})/\text{min}$ ,  $2\theta$  范围为  $28 \sim 70^{\circ}$ , JSM-5610LV 扫描电子显微镜(日本电子)。

### 1.2 酚藏花红- $\text{Fe}^{3+}$ 杂合物的制备

按  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ : 酚藏花红 = 4: 3 的比例,将  $0.6624 \text{ g}$  ( $0.0020 \text{ mol}$ )  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $0.4856 \text{ g}$  ( $0.0015 \text{ mol}$ ) 酚藏花红,混合后加入  $15 \text{ mL}$  浓度为  $4 \text{ mol/L}$   $\text{HCl}$  搅拌均匀,然后在  $70^{\circ}\text{C}$  水浴加热浓缩粘稠状,将产物转移到玻璃表面皿,置于  $65^{\circ}\text{C}$  的真空干燥箱中干燥,  $7 \sim 8 \text{ h}$  后取出产物,得到酚藏花红- $\text{Fe}^{3+}$  杂合物,磨成粉末备用。

### 1.3 修饰电极的制备与电化学测试

修饰碳糊电极的制备:取  $250 \text{ mg}$  石墨粉和  $0.07 \text{ g}$  杂合物粉末放到小烧杯超声震荡  $15 \text{ min}$  使其混合均匀,再将混合粉末倒入熔化成液体的  $250 \text{ mg}$  固体石蜡中,用玻璃棒搅拌,压制成电极(直径  $0.9 \text{ cm}$ ),阻值在  $10 \Omega$  以内,电极放置一天后待测。

循环伏安法测试:取  $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{KCl}$  溶液为底液,在三电极体系中,以杂合物修饰碳糊电极为工作电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,在  $-1.2 \sim 1 \text{ V}$  电位范围内记录循环伏安曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构分析

图 1 为合成的有机-无机类钙钛矿杂合物 X 射线衍射图谱。杂合物呈现出清晰、等间距的衍射峰。XRD 图谱结果表明样品具有高度结晶和很好的结构择优取向性,是典型的层状结构。

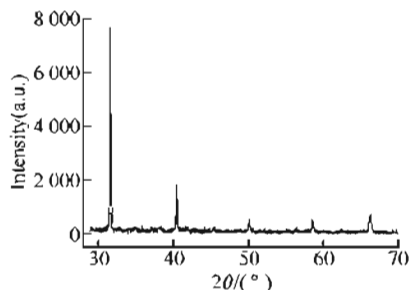


图 1 有机-无机类钙钛矿杂合物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of organic-inorganic perovskite hybrid

图 2 为杂合物的 SEM 图,由图可以看出,合成的有机-无机类钙钛矿杂合物具有明显的层状结构,而且每片的厚度在纳米范围内。此结果与 XRD 的检测结果一致。

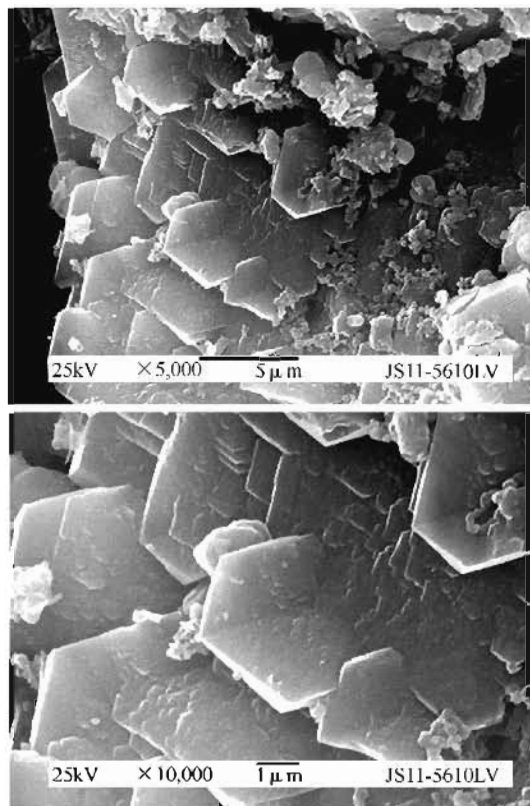


图 2 有机-无机层状类钙钛矿杂合物的 SEM 图

Fig. 2 SEM micrographs of organic-inorganic perovskite hybrid

### 2.2 电化学氧化还原性能

图 3 为空白碳糊电极与修饰碳糊电极的循环伏安曲线,曲线 c 为修饰碳糊电极在  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{KCl}$  溶液中的循环伏安曲线,曲线 c 显示出两个还原峰和一个氧化峰,其电位分别为  $109.1 \text{ mV}$ 、 $-347.3 \text{ mV}$ ,  $220.6 \text{ mV}$ 。这与空白碳糊电极在  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  (曲线 a) 和酚藏花红(虚线 b)溶液中的循环伏安曲线不同。空白碳糊电极在  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶液只有一个还原峰和一个氧化峰,分别为  $-142.5 \text{ mV}$ ,  $346.5 \text{ mV}$ 。空白碳糊电极在酚藏花红溶液只有一个还原峰和一个氧化峰,分别为  $667.3 \text{ mV}$ ,  $-81.2 \text{ mV}$ 。结果表明,曲线 c 上的氧化还原是新合成复合材料的氧化还原过程,而不是来自原料。

图 4 为修饰电极在不同扫描速度下的循环伏安图(a)和扫描速度与峰电流关系图(b),从图 4a 中可以看出,随着扫描速度的增加其氧化峰电位稍正移,还原峰电位稍负移,峰电流( $i_p$ )与扫描速度平方根( $v^{1/2}$ )呈良好的线形关系(图 4b),线形

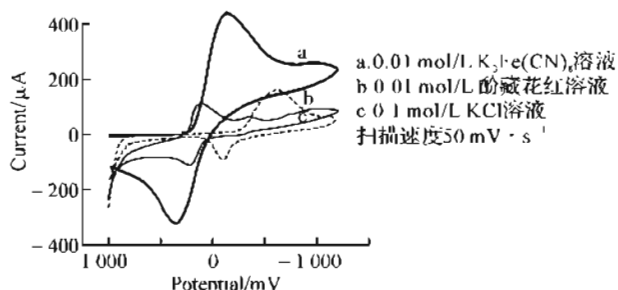


图3 修饰碳糊电极在溶液 c 中 CV 图、空白碳糊电极分别在溶液 a 溶液 b 中 CV 图

Fig.3 Cyclic voltammograms of modified carbon paste electrode in solution of (c)、CPE respectively in (a)、phenosafranine (b).

方程为:  $i_{pa} (\mu A) = -555.775v^{1/2} (V/s) - 5.09072$ , (相关系数 0.999 08);  $i_{pc} (\mu A) = 648.254v^{1/2} (V/s) + 20.0543$ , (相关系数 0.992 15), 这表明电极反应是受扩散控制, 表明在杂合物修饰碳糊电极表面的氧化还原有 H<sup>+</sup> 参与, H<sup>+</sup> 从溶液向电极表面扩散并向电极里面渗透。

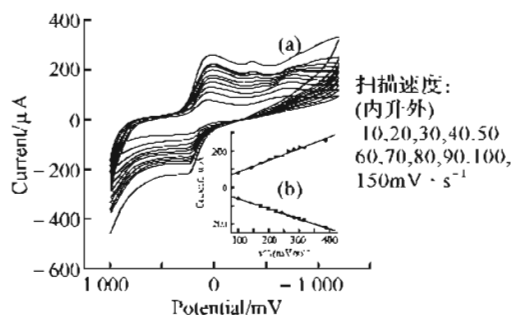


图4 修饰碳糊电极在 0.1 mol/L KCl 溶液不同扫描速度下的 CV 图(a)和扫描速度与峰电流关系图(b)

Fig.4 Cyclic voltammograms of modified carbon paste electrode (a) at various scan rates, The relationship between the peak current of hybrid and potential scan rate (b)

图5 考察了 pH = 1 ~ 12 范围内, 修饰电极在 0.1 mol/L KCl 溶液中, 109.1 mV 处还原峰电流与 pH 的变化情况。结果表明: 在 pH = 5.5 时, 峰电流达到最大, 同时杂合物是在酸性条件下合成的, 表明酸性条件有利于杂合物氧化-还原反应的进行。因此, 本文选择 pH = 5.5 的 0.1 mol/L KCl 溶液做底液。

图6 考察了杂合物修饰碳糊电极的重现性和稳定性, 电极连续扫描十几次, 氧化还原电位变化不大, 氧化峰电流相对标准偏差 (RSD) 为 1.9%, 还原电流 RSD 为 1.4%。这说明修饰电极具有很好的物理和化学稳定性, 这归因于杂合物中以 CN<sup>-</sup> 取代常见层状类钙钛矿结构有机-无机杂合物中的卤素离子, CN<sup>-</sup> 与 Fe<sup>3+</sup> 有很好的配位效应, 其强度远大于卤素离子与 Fe<sup>3+</sup> 之间的配位效应; 另

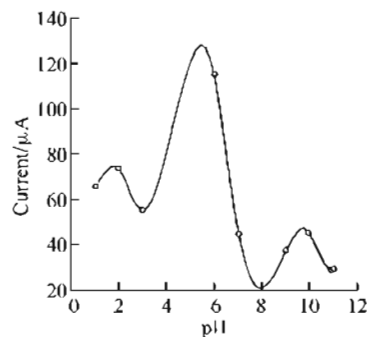


图5 pH 值与杂合物还原峰电流关系图

Fig.5 Effect of pH and the redox current of modified carbon paste electrode

一方面, 层状有机-无机类钙钛矿杂合物中 CN<sup>-</sup> 之间有桥键作用, 这增强了合成的层状有机-无机类钙钛矿杂合物的稳定性。

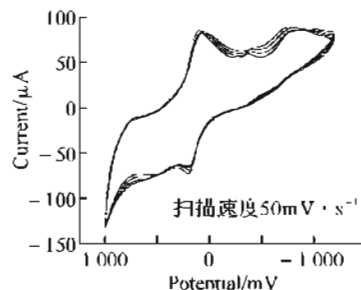


图6 修饰电极重现性

Fig.6 Reproducibility of modified electrode

## 2.3 催化性能

由图7可知 NaNO<sub>2</sub> 在空白电极上的没有明显的氧化还原的过程(虚线 7h)。杂合物修饰电极在 NaNO<sub>2</sub> 溶液中, 有一对不可逆的氧化还原峰, 还原峰电位为 115.0 mV, 氧化峰电位为 197.7 mV, 如图 7a 所示。与修饰碳糊电极在 KCl 溶液中氧化还原比较, 合成的层状有机-无机类钙钛矿杂合物在 NaNO<sub>2</sub> 溶液中 -347.3 mV 处的还原过程消失, 其它峰电位, 氧化电位负移, 还原电位正移。这表明, NaNO<sub>2</sub> 改变了层状有机-无机类钙钛矿杂合物的氧化还原过程, 同时增强了杂合物氧化还原过程的可逆性。

图8所示为杂合物修饰电极(a)、空白碳糊电极(b)在 NaBr 溶液中的循环伏安图。由图可看出, 杂合物修饰电极上一对主要氧化还原峰电位分别为 217.1 mV 和 123.5 mV。与修饰碳糊电极在 KCl 溶液中氧化还原比较, 修饰碳糊电极在 NaBr 溶液中还原峰电位负移, 氧化峰电位正移, 但峰电流明显增大。NaBr 在空白电极上的没有氧化还原的过程(虚线 b)。实验结果表明, Br<sup>-</sup> 离子对合成的层状有机-无机类钙钛矿杂合物氧化还原过程有负向催化作用, 能阻碍氧化还原过程中的电子传导。

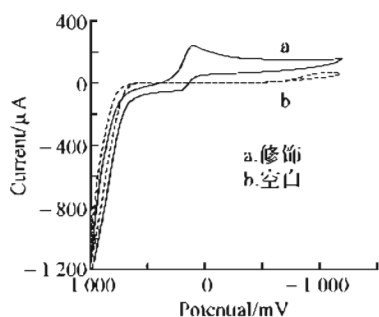


图7  $\text{NaNO}_2$  在(a)修饰与空白(b)电极的 CV 图

Fig.7 Cyclic voltammograms of  $\text{NaNO}_2$  on modified carbon paste electrode (a) and bare carbon paste electrode (b)

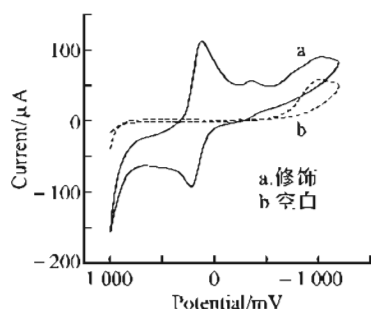


图8  $\text{NaBr}$  在(a)修饰与空白(b)电极的 CV 图

Fig.8 Cyclic voltammograms of  $\text{NaBr}$  on modified carbon paste electrode (a) and bare carbon paste electrode (b)

在盐酸羟胺溶液中, 杂合物修饰电极的循环伏安曲线上还原峰电位为 130.9 mV, 氧化峰电位为 235.0 mV, 如图 9a 所示. 由图 9b 可知在空白碳糊电极上, 盐酸羟胺没有氧化还原的过程. 与杂合物修饰碳糊电极在 KCl 溶液中氧化还原比较, 杂合物修饰碳糊电极在盐酸羟胺溶液中, 氧化还原电位同时正移, 也就是说, 盐酸羟胺对氧化过程有负向催化作用, 对还原过程为正向催化. 结果表明, 这表明盐酸羟胺与杂合物之间有较强相互作用.

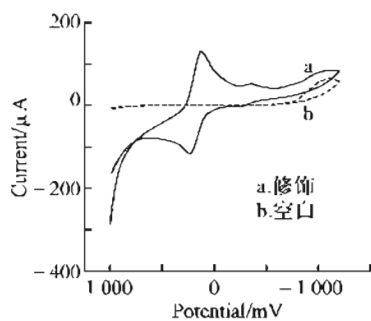


图9 盐酸羟胺在(a)修饰与空白(b)电极的 CV 图

Fig.9 Cyclic voltammograms of  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  on modified carbon paste electrode (a) and bare carbon paste electrode (b)

由图 10b 可知对苯二酚在空白电极上出现两个还原峰和一个氧化峰其电位分别为 -11.1 mV、-200.6 mV、-59.8 mV. 但对苯二酚在修饰电极

上(曲线 a)只出现了一个还原峰, 其电位为 -63.3 mV; 有一明显的氧化过程, 电位为 -70.7 mV, 同时在 200 mV 附近, 出现了微弱的氧化峰. 杂合物修饰碳糊电极在 KCl 溶液中, 有两个还原峰和一个氧化峰, 氧化电位为 109.1 mV, 还原电位分别为 -347.3 mV, 220.6 mV, 如图 3 所示. 所有的实验结果表明, 对苯二酚抑制了杂合物修饰电极上层状有机-无机类钙钛矿杂合物的氧化还原过程, 而对苯二酚在杂合物修饰电极上有新的氧化还原过程, 层状有机-无机类钙钛矿杂合物使对苯二酚的二步还原变成了一步还原, 使氧化电位负移, 并出现了新的氧化过程. 也就是说, 层状有机-无机类钙钛矿杂合物对对苯二酚有明显的催化作用, 可用于进一步对苯二酚研究.

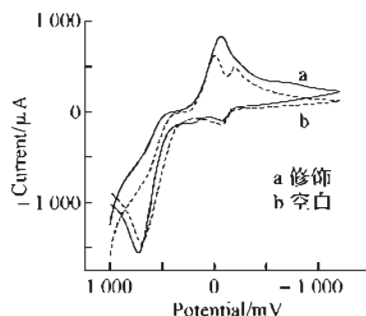


图10 对苯二酚在(a)修饰与空白(b)电极的 CV 图

Fig.10 Cyclic voltammograms of  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$  on modified carbon paste electrode (a) and bare carbon paste electrode (b)

通过  $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{NaBr}$ 、盐酸羟胺和对苯二酚在修饰电极上氧化还原过程研究表明, 合成的层状有机-无机类钙钛矿杂合物有很好的电化学催化性能, 能被活性化学试剂催化, 同时能催化化学试剂的氧化还原反应.

### 3 结 语

本文以  $\text{CN}^-$  取代常见层状类钙钛矿结构有机-无机杂合物中的卤素离子,  $\text{CN}^-$  与  $\text{Fe}^{3+}$  有很好的配位效应, 其强度远大于卤素离子与  $\text{Fe}^{3+}$  之间的配位效应; 另一方面, 层状有机-无机类钙钛矿杂合物中  $\text{CN}^-$  之间有桥键作用, 这增强了合成的层状有机-无机类钙钛矿杂合物的稳定性, 合成了在空气中能保存的稳定的含三价金属离子层状类钙钛矿结构有机-无机杂合物. 含  $\text{Fe}(\text{III})$  离子层状类钙钛矿结构有机-无机杂合物修饰的碳糊电极与活性化学试剂有很强的相互作用, 对活性物质有明显的催化作用.

### 参考文献:

- [1] 郭丽玲, 刘韩星. 层状类钙钛矿结构有机-无机杂合

- 物的制备[J]. 合成化学, 2008, 16(1): 1-7.
- [2] Mitzi D B. Synthesis, Structure, and Properties of Organic-Inorganic Perovskites and Related Materials [J]. Prog Inorg Chem, 1999; 1-121.
- [3] Kagan C R, Mitzi D B, Dimitrakopoulos C D. Organic-inorganic hybrid materials as semiconducting channels in thin-film field-effect transistors [J]. Science, 1999, 286: 945-947.
- [4] Matsushima T, Fujita K, Tsutsui T. Electroluminescence Enhancement in Dry-Processed Organic-Inorganic Layered Perovskite Films [J]. Japanese J Applied phy, Part 1: Regular papers and short notes and review papers, 2005, 44: 1457-1461.
- [5] Matsuishi K, Ishihara T, Onari S, et al. Optical properties and structural phase transitions of lead-halide based inorganic-organic 3D and 2D perovskite semiconductors under high pressure [J]. Phy Status Solid (B) Basic Research, 2004, 241: 3328-3333.
- [6] Willett R D, Co'mez-Garc' C J, Twamley B. Structure and magnetic properties of  $[(\text{REDA})\text{Cl}]_2\text{CuCl}_4$  salts: A new series of ferromagnetic layer perovskites [J]. Polyhedron, 2005, 24: 2293-2298.
- [7] Xu Z, Mitzi D B, Dimitrakopoulos C D, et al. Semiconducting perovskites  $(2-\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_4\text{NH}_3)_2\text{SnI}_4$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ): Steric interaction between the organic and inorganic layers [J]. Inorg Chem, 2003, 42: 2031-2039.
- [8] Era M, Kobayashi T, Noto M. PbBr-based layered perovskite organic-inorganic superlattice having hole-transporting carbazole chromophore in organic layer [J]. Current Applied Physics, 2005, 5: 67-70.
- [9] Knutson J L, Martin J D. Tuning the band gap in hybrid tin iodide perovskite semiconductors using structural templating [J]. Inorg Chem, 2005, 44: 4699-4705.
- [10] 邹龙. 有机-无机层状类钙钛矿  $(\text{RNH}_3)_2\text{CuX}_4$  的结构及薄膜制备与性能 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
- [11] Mitzi D B. Organic-inorganic perovskites containing trivalent metal halide layers: The templating influence of the organic cation layer [J]. Inorg Chem, 2000, 39: 6107-6113.

## Preparation and electrochemical performance of layered perovskite containing(Ⅲ) iron ion

ZHOU Xun<sup>1</sup>, WU Jing<sup>2</sup>, CHEN Gao-feng<sup>1</sup>, LIN Zhi-dong<sup>1</sup>

(1. Province Key Laboratory of Plasma Chemistry & Advanced Materials,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** A steady layered organic-inorganic perovskite hybrid containing  $\text{Fe}^{3+}$  was prepared in the air with phenosafranine as organic sheets, the  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  as inorganic sheets. The morphology and microstructure of hybrid were characterized by SEM and XRD. Electrochemical performances of carbon paste electrode modified by hybrid were investigated with cyclic voltammetry. The interactions between  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaBr}$ , hydroquinone, hydroxylamine hydrochloride with hybrid were studied. The results show that the structure of hybrid is typical layered perovskite type. The hybrid shows good electrochemical activity, and can be used as electrochemical materials.

**Key words:** layered perovskite-type structure; hybrid; phenosafranine; oxidation-reduction; electroactivity

本文编辑: 龚晓宁