

Espectroelectrogravimetría de la inserción de iones en Azul de Prusia



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Raquel Catalán Carrió

Proyecto de Investigación de Tesis Doctoral

Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Vigo, 13/07/2015

Índice

1. Introducción

2. Objetivos

3. Metodología

4. Resultados

5. Conclusiones provisionales

Introducción

- Azul de Prusia, compuesto con canales zeolíticos llenos de agua^[1] en los que entran cationes monovalentes como K^+ , Na^+ y Cs^+ .
- Fácil de generar y depositar en electrodos de ITO y de oro.
- La inserción de cationes ha sido ampliamente estudiada, sobretudo la inserción del K^+ ^[2].

INTRODUCCIÓN

- Este trabajo se centrará en el estudio de la inserción del Cs^+ .

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

[1] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, F. Vicente, *Identification of Processes Associated with Different Iron Sites in the Prussian Blue Structure by in Situ Electrochemical, Gravimetric, and Spectroscopic Techniques in the dc and ac Regimes*, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 1935–1947.

RESULTADOS

CONCLUSIONES PROVISIONALES

[2] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, *Insights on the Mechanism of Insoluble-to-Soluble Prussian Blue Transformation*, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) P149.

Objetivos

1. Profundizar en la interpretación de los resultados obtenidos por espectroscopia acoplada a la voltamperometría cíclica y EQCM-R.
2. Proponer utilidad práctica al intercambio de iones dentro del Azul de Prusia.
3. Estudiar cinéticamente los mecanismos de transferencia electrónicos mediante impedancias: electroquímica, de masas y de color.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES
PROVISIONALES

Metodología

1. Espectroelectroquímica

- Uso de voltamperometría cíclica acoplada a la espectroscopía UV-Vis.
- Voltamperometría entre -0.2 y 0.6 V vs Ag|AgCl|KCl(sat).
- Estudio de cambios de color de Azul de Prusia (Azul) a Sal de Everitt (incoloro) a $\lambda = 670$ nm a la vez que se estudia la entrada o salida de iones por los cambios en la intensidad.

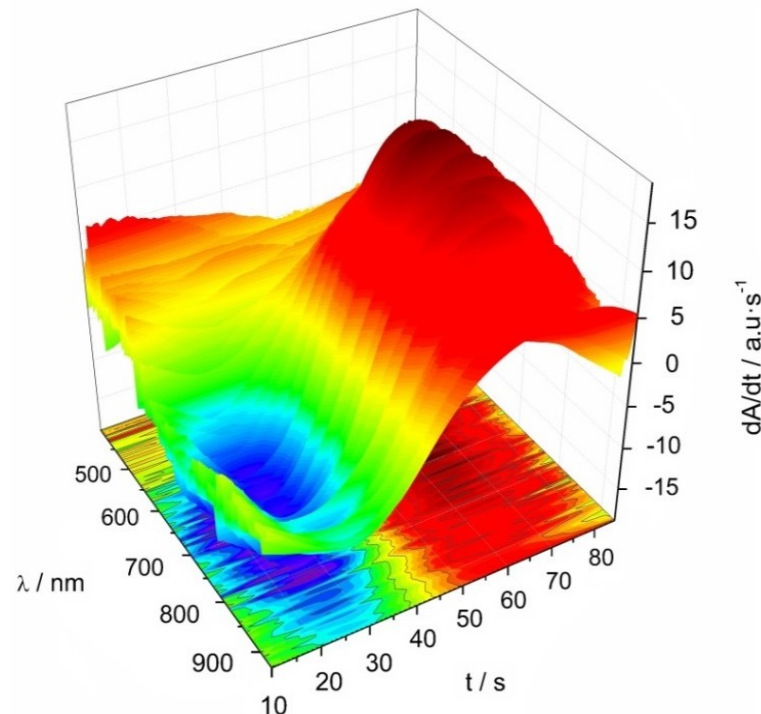


Fig.1: Mapa espectroelectroquímico tridimensional de un electrodo de ITO depositado con Azul de Prusia durante el primer ciclo de una estabilización voltamperométrica en CsCl 0.5 M a pH = 2.7 y T = 298 K, en el que se representa λ vs t vs (dA/dt) comenzando el barrido a E = 0.6 V en sentido catódico y a una velocidad de 20 mV/s.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES
PROVISIONALES

2. R-EQCM

- La variación de la resonancia del cuarzo se puede relacionar con la variación de la masa (ecuación de Sauerbrey)^[3].

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{A_r \sqrt{\mu \rho}} \Delta m_e$$

- Junto a la voltamperometría cíclica permite obtener la función $F(dm/dQ)$. Que permite obtener la masa molecular aproximada de la especie intercambiada (sin considerar la contribución de especies no cargadas, ξ) ^[4].

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES
PROVISIONALES

$$F \frac{\Delta m}{\Delta Q} = \sum \frac{\Delta M_r}{n} v_i \pm \xi$$

[3] G. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, *Z. Für Phys.* 155 (1959) 206–222.

[4] J. J. García-Jareño, G. Gimenez-Romero, F. Vicente, C. Gabrielli, M. Keddad, H. Perrot. *EIS and Ac-Electrogravimetry Study of PB Films in KCl, NaCl, and CsCl Aqueous Solutions*, *Electrochimica Acta*. 42 (1997) 1473–1480.

3. Impedancias

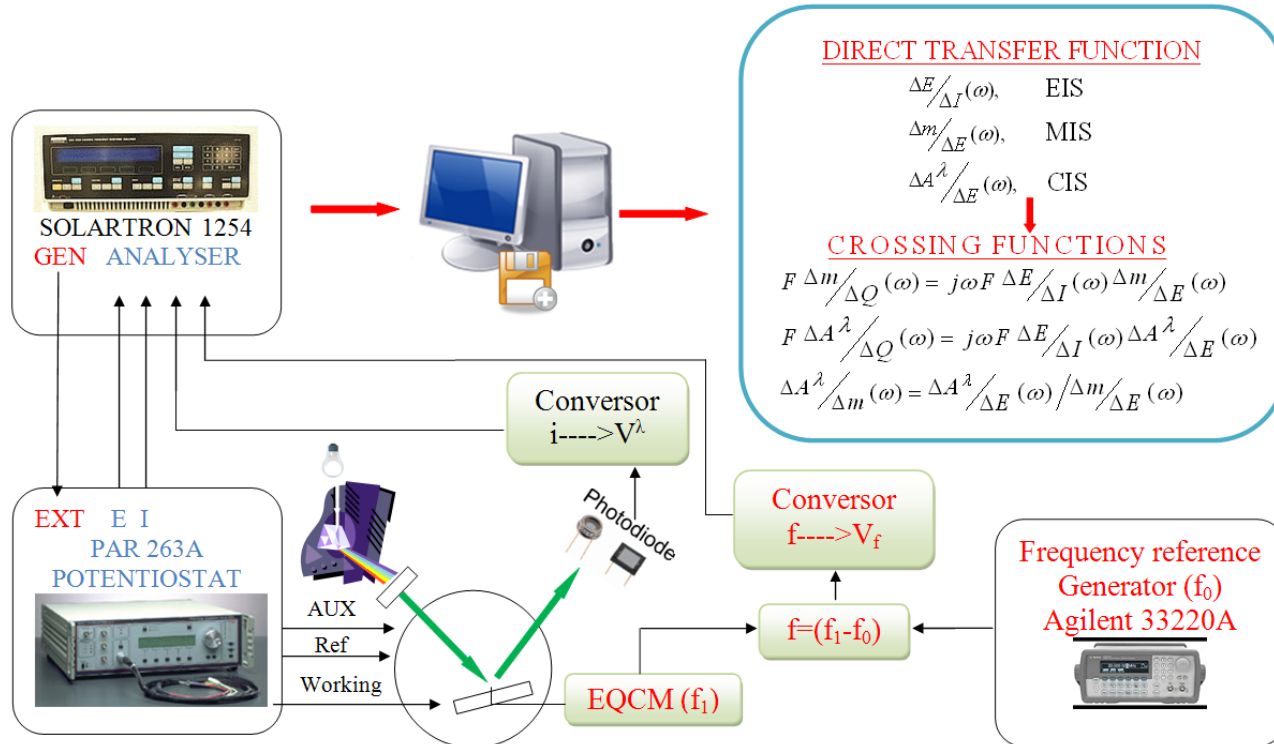


Fig.2: Esquema de la instrumentación necesaria para trabajar con impedancias.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES
PROVISIONALES

- Acoplamiento de las tres impedancias conocidas^[5,6].
 - Información:
 - Cinética (IES)
 - Procesos que producen cambios de masa (MIS)
 - Procesos que producen el cambio de color (CIS)

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

[5] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente. Innovative Combination of Three Alternating Current Relaxation Techniques: Electrical Charge, Mass, and Color Impedance Spectroscopy. Part I: The Tool, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 8430–8437.

RESULTADOS

CONCLUSIONES PROVISIONALES

[6] J. Agrisuelas, J.J. García-Jareño, D. Gimenez-Romero, F. Vicente. Innovative Combination of Three Alternating Current Relaxation Techniques: Electrical Charge, Mass, and Color Impedance Spectroscopy. Part II: Prussian Blue $\rightleftharpoons$ Everitt's Salt Process, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 8438–8446.

Resultados

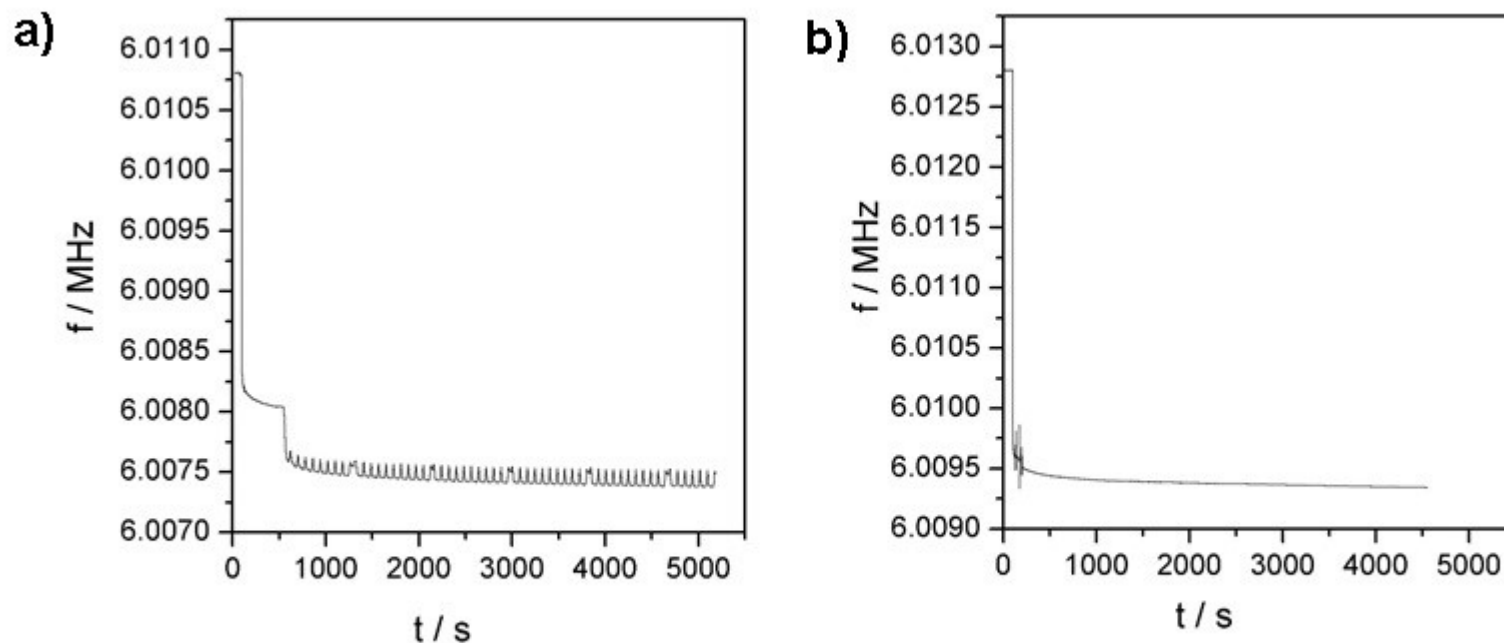


Fig.3: A la izquierda, la variación de la frecuencia con el tiempo durante el ciclado en CsCl 0.5 M; a la derecha la variación de la frecuencia cuando el electrodo se deja inmerso en la disolución de CsCl 0.5 M.

INTR

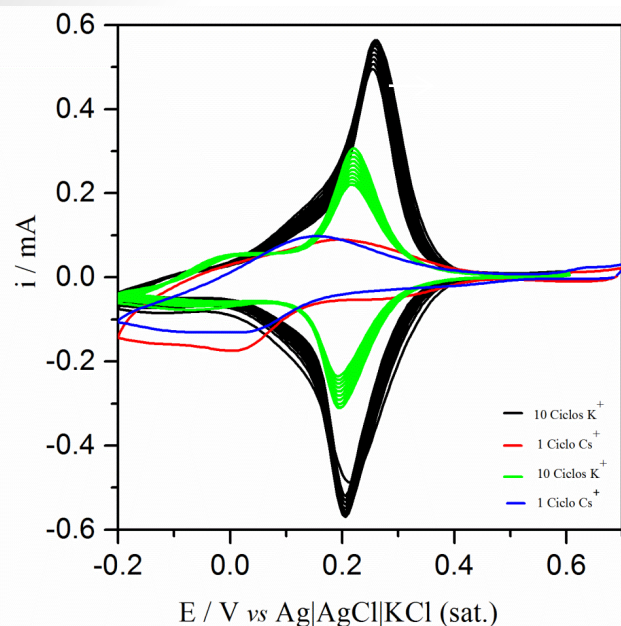
OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES

PROVISIONALES



% Átomos	KCl → CsCl		KCl → CsCl → KCl		KCl → CsCl → KCl → CsCl	
Fe	1.74	$\frac{Fe}{Cs} \approx 4$	0.89	$\frac{Fe}{Cs} \approx 7$	1.00	$\frac{Fe}{Cs} \approx 6$
Cs	0.47	$\frac{Fe}{Cl} \approx 5$	0.14	$\frac{Fe}{Cl} \approx 13$	0.21	$\frac{Fe}{Cl} \approx 40$
Cl	0.33		0.07		0.02	
K	0.59	$\frac{Fe}{K} \approx 4$	0.55	$\frac{Fe}{K} \approx 2$	0.38	$\frac{Fe}{K} \approx 3$

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES PROVISIONALES

Fig.4: A la izquierda, voltamperometrías cíclicas entre 0.7 y -0.2 V vs Ag|AgCl|KCl (sat.) de un electrodo de ITO depositado con Azul de Prusia para demostrar la posibilidad de reutilizar el electrodo . A la derecha, los resultados en EDAX.

Conclusiones provisionales

1. El cesio entra tanto voltamperométrica como espontáneamente en el Azul de Prusia y lo hace, en parte, acompañado de cloruro.
2. La inserción del cesio se produce durante el primer ciclo voltamperométrico.
3. El cesio es capaz de sustituir al potasio de dentro de la estructura del Azul de Prusia.

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

RESULTADOS

CONCLUSIONES
PROVISIONALES

Directores:

Francisco Vicente Pedrós. Departamento de Química Física, Universidad de Valencia

José Juan García Jareño. Departamento de Química Física, Universidad de Valencia

Agradecimientos:

Laboratorio de Electroquímica de la Universidad de Valencia.

Parte de este trabajo ha sido financiado por el proyecto FEDER-CICyT CTQ2011-28973/BQU.

Gracias por su atención

Espectroelectrogravimetría de la inserción de iones en Azul de Prusia



Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante



Raquel Catalán Carrió

Proyecto de Investigación de Doctorado

Electroquímica. Ciencia y Tecnología

Vigo, 13/07/2015