

Elektrochromowe właściwości Błękitu Pruskiego.

Cel ćwiczenia:

- Elektrochemiczne otrzymanie Błękitu Pruskiego na ITO
- Pomiary wielkości elektrochemicznych (potencjał piku, prąd piku, odwracalność procesu) z przebiegów cyklowoltamperometrycznych (cv)
- Obserwacja efektu elektrochromowego otrzymanego materiału

Eksperyment:

- przygotowanie elektrody (ITO): zanurzyć elektrodę w roztworze 1M NaOH na ok. 30 s, wyjąć. Przepłukać elektrodę acetonem i następnie wodą 3-krotnie destylowaną, wysuszyć.

1) Otrzymanie Błękitu Pruskiego (BP) na elektrodzie ITO

a) Przygotować elektrolit do otrzymania BP (50 lub 100 mL)

Skład elektrolitu:

0.01M HCl, 0.02M $K_3[Fe(CN)_6]$, 0,02M $FeCl_3$.

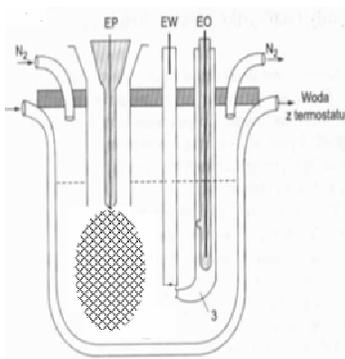
b) Osadzić warstwę BP na powierzchni elektrody ITO.

Warstwę heksacyjanożelazianu żelaza otrzymujemy na drodze elektrolizy wodnego roztworu w elektrolizerze z elektrodą ITO i elektrodą Pt. Podczas elektrolizy elektroda ITO stanowi katodę. Zalecana gęstość prądu $40\mu A/cm^2$. Czas osadzania 60, 90, 120 s. Po zakończeniu elektrolizy elektrodę ITO wyjąć z elektrolizera, opłukać wodą destylowaną. W kolejnym etapie przenieść do naczynka elektrochemicznego zroztworu KCl w naczyniu

2) Pomiary chronowoltamperometryczne otrzymanego materiału

Przygotować 100 ml 0.1M KCl z dodatkiem kilku kropeł stężonego HCl i zmierzyć pH. Zalecane pH~4.

Przygotować naczynie 3-elektrodowe, rys. 1. Umieścić elektrodę pokrytą warstwą BP w elektrolicie. Użyć elektrody chlorosrebrowej jako elektrody odniesienia (EO). Siatkę platynową o dużo większej powierzchni od elektrody badanej zastosować jako przeciw-elektrodę, EP.

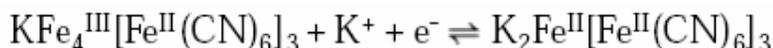


Rys. 1 Naczynie elektrochemiczne trójelektrodowe, EW- elektroda badana (ITO), EP elektroda pomocnicza, siatka Pt, EO – elektroda odniesienia Ag/AgCl.

Podłączyć elektrody do potencjostatu. Odczytać potencjał spoczynkowy E_s elektrody badanej. Przeprowadzić wielocykliczną polaryzację elektrody w zakresie potencjałów od E_s s ($\sim +0.15V$) do $+0.6V$ w kierunku anodowym i w cyklu powrotnym od do $-0.2V$ wzg. $Ag/AgCl$ (w $0.1M$ KCl) z szybkością polaryzacji $20mV/s$. Podczas polaryzacji obserwować zmiany kształtu krzywych polaryzacyjnych.

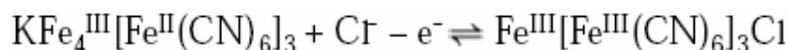
W ostatnim cyklu należy zatrzymać polaryzację na wartości $E=+0.6V$ w celu zaobserwowania zmiany barwy substancji z bezbarwnej na niebieską.

W badanym zakresie potencjałów ma miejsce redukcja Błękitu Pruskiego do soli Everetta ES zgodnie z reakcją:



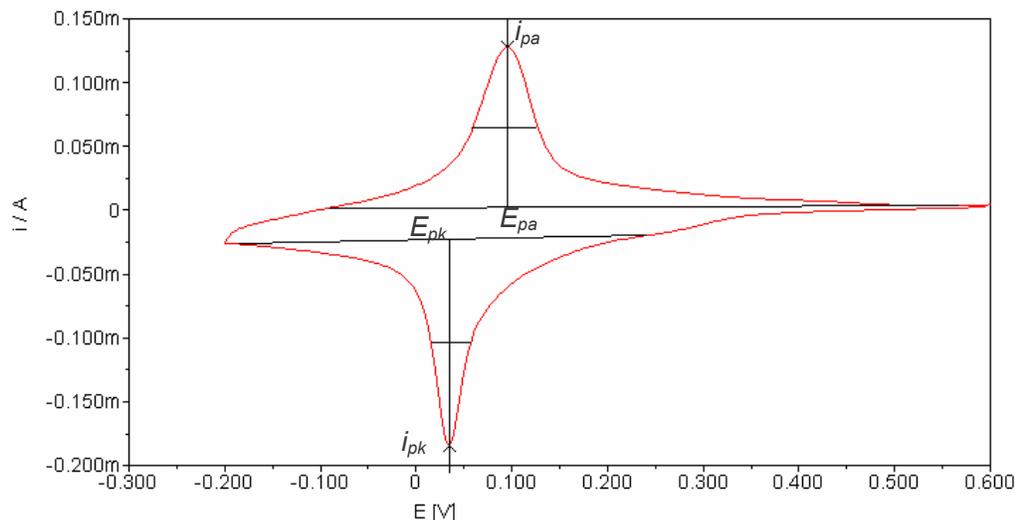
W tym przypadku atom żelaza skoordynowany w sieci struktury kubicznej przez atomy azotu zmienia swój stopień utlenienia.

Polaryzacja elektrody w kierunku anodowym do wartości $E > 0.7V$ prowadzi do utlenienia BP do zieleni berlińskiej zgodnie z reakcją:

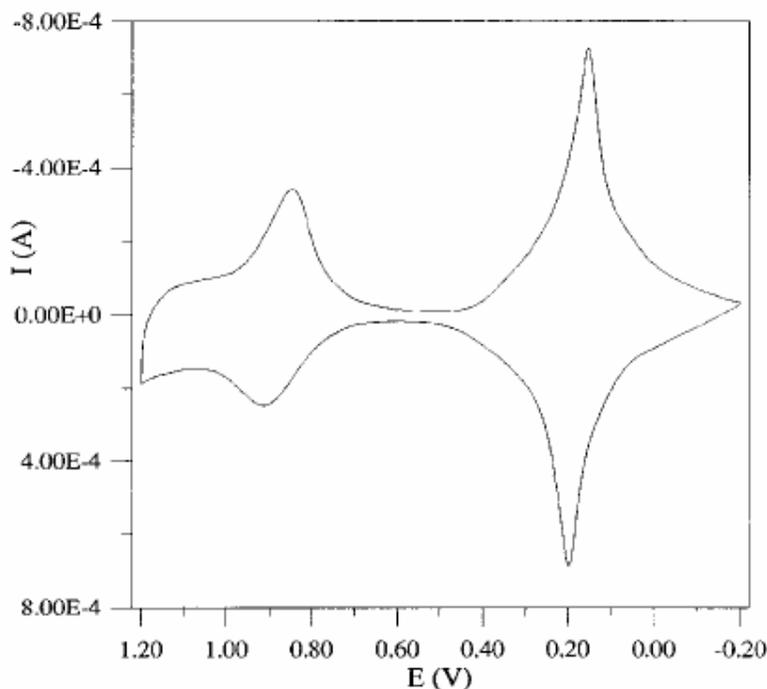


W celu przeprowadzenia BP w ZB należy dokonać polaryzacji elektrody do $E \sim 1V$. Na krzywej cv pojawiają się kolejne piki pary redoks Fe^{II}/III drugiego centrum redoks, które stanowią atomy żelaza otoczone przez atomy węgla grupy CN , rys. 3.

Obliczenia:



Rys. 2. Typowa krzywa cv otrzymana dla elektrody pokrytej warstwą BP. Schematycznie przedstawione zostały pomiary różnych wielkości: E_p potencjał piku, i_p prąd piku. Indeksy a i k odpowiadają odpowiednio pikom anodowym oraz katodowym.



Rys. 3. Krzywa cv elektrody ITO otrzymana w 0.1M KCl, szybkość polaryzacji 20mV/s, widoczne są przemiany obu centrów aktywności redoks Fe(II/III). Potencjał elektrody mierzony względem elektrody Ag/AgCl (0.1M KCl).

Wyznaczyć potencjał formalny (E_f) reakcji Fe(II/III) z równania:

$$E_f = \frac{E_{pk} + E_{pa}}{2}$$

gdzie E_{pk} oznacza potencjał piku katodowego, E_{pa} oznacza potencjał piku anodowego.

Określić wydajność prądową reakcji elektrodowej FeII /FeIII wyznaczając stosunek ładunku anodowego do katodowego. Ładunek reakcji anodowej jest identyczny z ładunkiem reakcji katodowej dla reakcji przebiegających z tzw. wydajnością prądową 100%, wówczas:

$$\frac{Q_a}{Q_k} = 1$$

gdzie Q_k oznacza ładunek reakcji katodowej, Q_a oznacza ładunek procesu anodowego. Wydajność prądowa W% dana jest wzorem: $W\% = \frac{Q_a}{Q_k} \times 100\%$

Grubość filmu (δ) można obliczyć z zależności [1]:

$$\delta = \frac{Q}{FA} \cdot \frac{l_0^3 N_A}{4}$$

l_0 długość komórki elementarnej Błękitu Pruskiego (10Å), N_A stała Avogadro [mol⁻¹], A powierzchnia elektrody [cm²], F stała Faradaya [C/mol] Q ładunek osadzania filmu na ITO w zależności od czasu polaryzacji (t_p)

$$Q = 40 \mu A / cm^2 * A [cm^2] * t_p [s]$$

[1] J. J. García-Jareño, D. Benito, J. Navarro-Laboulais, and F. Vicente*J. Chemical Education, 75 (7) 1998