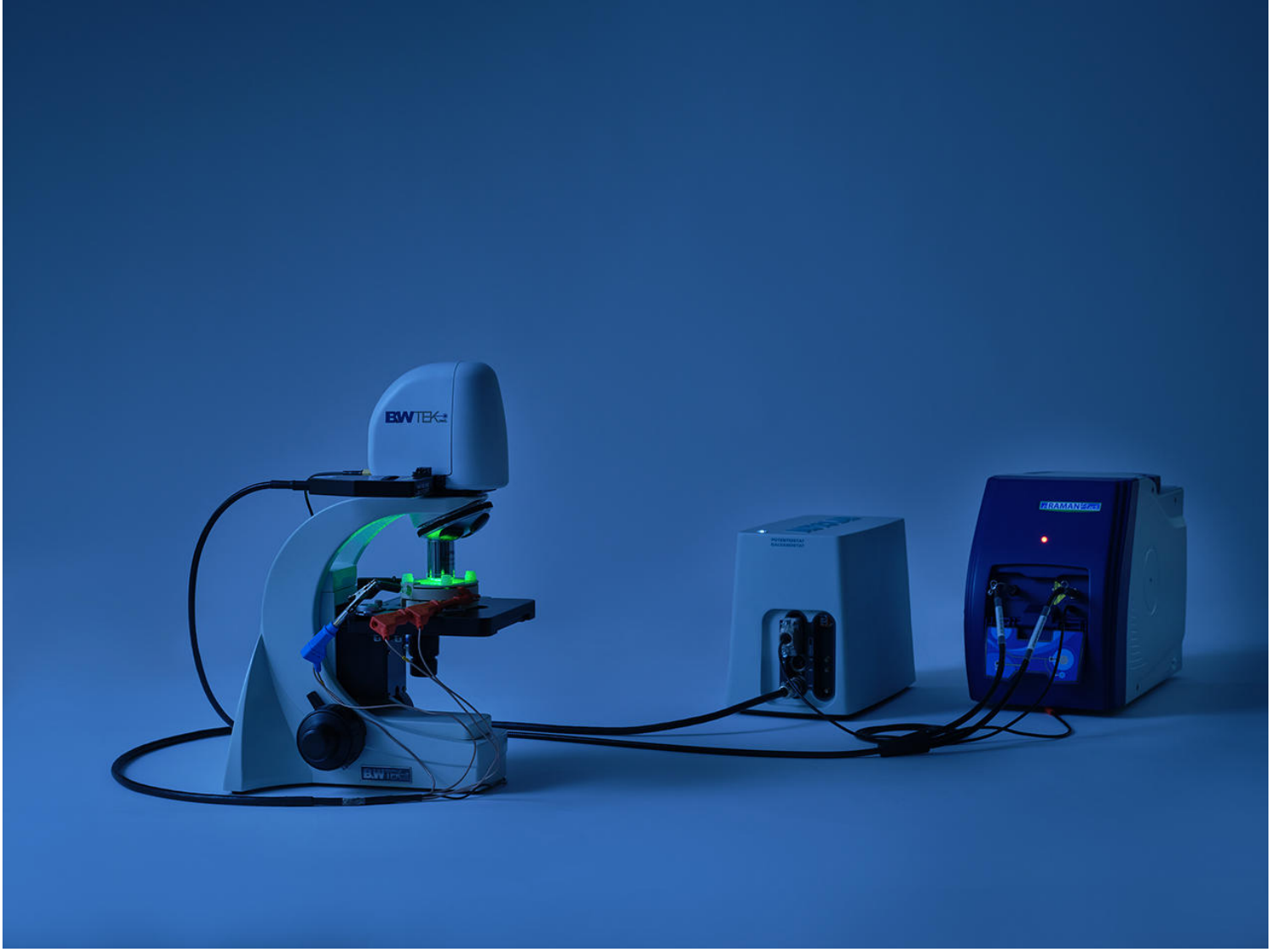


Application Note AN-EC-031

Überwachung der Ferrocyanid-Oxidation mittels kombinierter EC-Raman-Spektroskopie

Die Durchführung der Raman-Spektroskopie an der Oberfläche einer Elektrode während einer elektrochemischen Messungen (z. B. Cyclovoltammetrie oder Linear-Sweep-Voltammetrie und Chronoamperometrie), kann zusätzliche molekulare oder strukturelle Informationen über den Redox-Prozess liefern. Durch die Verknüpfung der Analysetechniken werden sowohl die Aufnahme von Raman-Spektren als auch die elektrochemische Messung synchronisiert, so dass die Forscher elektrochemische (EC) Prozesse mit Veränderungen in den Raman-Spektren korrelieren können. Diese Kopplung von EC und Raman hilft somit, durch Elektronentransfer verursachte molekulare Veränderungen zu identifizieren.

In dieser Application Note wird die Verwendung einer

kombinierten Metrohm-EC-Raman-Lösung zur Überwachung der reversiblen Oxidation von Ferrocyanid an einer Goldelektrode vorgestellt. Variationen der Bandenintensitäten, bezogen auf das Potential, können dazu verwendet werden, um relative Veränderungen im Konzentrationsprofil von Ferrocyanid und Ferricyanid an der Oberfläche der Elektrode während der zyklischen Voltammetrie (CV) zu verfolgen.

EXPERIMENTELLER AUFBAU

Es wurde eine kombinierte EC-Raman-Einstiegslösung von Metrohm verwendet, die aus einem i-Raman Plus 532H-System (B&W Tek) und einem PGSTAT20 (Metrohm Autolab) besteht. Als Messzelle diente eine elektrochemische Raman-Zelle (Redox.me) mit einer Goldscheibe als Arbeitselektrode, einem Platindraht als Gegenelektrode und einer Ag/AgCl-Referenzelektrode. Die Zelle wurde mit einer 50 mmol/L Ferrocyanidlösung (gelöst in 0,1 mol/L NaOH) befüllt und auf ein Raman-Probennahmesystem mit Videomikroskop (B&W Tek) unter Verwendung eines Objektivs mit 20-facher Vergrößerung montiert. Die Raman-Spektren wurden mit dem i-Raman Plus 532H-System aufgenommen, gesteuert durch die BWSpec-Software. Die EC-Raman-Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 5 s und 100 % Laserleistung mittels BWSpec Timeline während eines zyklischen Voltammogramms aufgenommen. Die Cyclovoltammetrie wurde mit einem Zyklus von -0,2 V bis +0,65 V, beginnend bei 0 V mit einer Scanrate von 10 mV/s durchgeführt.

ERGEBNISSE

Es wurden eine Ferrocyanid-Lösung ($[Fe(CN)_6]^{-4}$) und eine Ferricyanid-Lösung ($[Fe(CN))_6]^{-3}$) zur Aufnahme der Referenzspektren verwendet (Abbildung 1).

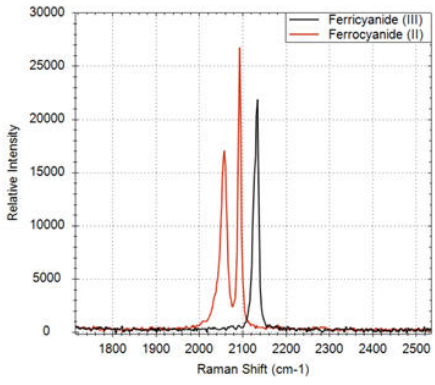


Abbildung 1. Raman-Spektren einer Ferricyanid-Lösung (Fe(III), schwarz) und einer Ferrocyanid-Lösung (Fe(II), rot).

Das Ferrocyanid-Spektrum (Abbildung 1, rot) weist zwei Raman-Banden bei 2056 cm^{-1} und 2096 cm^{-1} auf. Die Banden sind zwei verschiedenen Schwingungsmoden der Cyanid-Liganden (ν_{CN}) mit unterschiedlichen Symmetrien (E_g und A_{1g}) zugeordnet [1]. Das Spektrum der Ferricyanid-Lösung (Abbildung 1, schwarz) weist nur einen Peak bei 2134 cm^{-1} auf, der die Kombination beider Cyanid-Schwingungsmoden ($E_g$und A_{1g}) darstellt. Alle Peaks sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Raman-Verschiebung und zugehörige Schwingungsmoden von Ferrocyanid ([Fe(CN)6]-4) und Ferricyanid ([Fe(CN)6]-3) Ionen, wie in Ref. [1] und in dieser Application Note (fettgedruckt, **) aufgeführt.

Verbindung	Raman-Verschiebung (cm^{-1})	Vibrationsmodus	Bezeichnung
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	2062 (**2056**)	ν_{CN} (E_g)	1
	2098 (**2096**)	ν_{CN} (A_{1g})	2
$[Fe(CN)_6]^{-3}$	2129 (**2134****)	ν_{CN} (E_g)	3
	2135 (**2134****)	ν_{CN} (A_{1g})	

Das zyklische Voltammogramm in **Abbildung 2** zeigt die typische Form eines reversiblen diffusionslimitierten Prozesses: die Oxidation von Ferrocyanid zu Ferricyanid beim Vorwärtsscan und anschließend die Reduktion des gebildeten Ferricyanids zu Ferrocyanid.

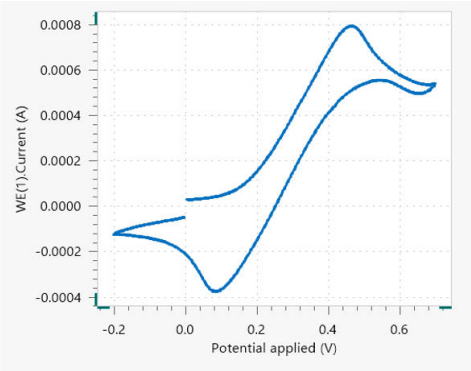


Abbildung 2. Kombinierte EC-Raman-Cyclovoltammetrie: Cyclovoltammogramm einer Ferrocyanidlösung bei einer Scanrate von 10 mV/s.

Die 17 Einzelspektren, die im Abstand von 100 mV aufgenommen wurden, sind in **Abbildung 3** dargestellt. Die ersten drei Spektren (cv_01 bis cv_03) zeigen nur die beiden dem Ferrocyanid-Ion zugeordneten Peaks. Ab dem Spektrum cv_04 (0,3 V gegen Ag/AgCl) erscheint Peak 3 bei 2134 cm^{-1}. Seine Intensität nimmt bis zum Ende der CV-Messung (cv_17) ab.

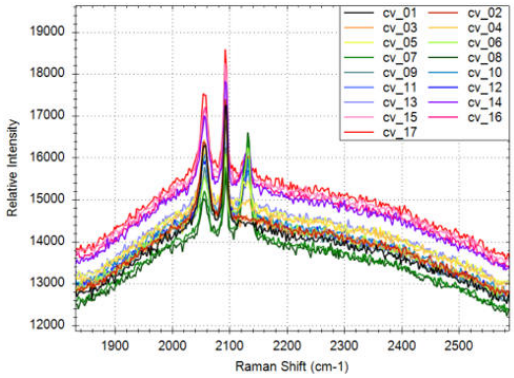


Abbildung 3. Kombinierte EC-Raman-Cyclovoltammetrie: Serie von Raman-Spektren, die etwa alle 100 mV während der CV erfasst werden (Abbildung 2). Die Nummer im Namen des Spektrums in der Legende ist der Index des Spektrums.

Bei Raman-Spektren steht die Peakfläche in direktem Zusammenhang mit der Konzentration der vorhandenen Analyten. Die Peaks in Abbildung 3 wurden mit Hilfe der Analyse-Tools der BWSpec-Software integriert und gegen das Potential aufgetragen (Abbildung 4). Diese Darstellung spiegelt qualitativ die relativen Mengen der Analyten in dem vom Laser untersuchten Probenvolumen in der Nähe der ebenfalls vom Laser untersuchten Elektrodenoberfläche wider. In Abbildung 4 geben die Flächen von Peak 1 bei 2056 cm^{-1} (P1, rot) und von Peak 2 bei 2096 cm^{-1} (P2, dunkelrot) die Ferrocyanid-Konzentration an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt an. Die Fläche von Peak 3 (P3, schwarz) zeigt das Vorhandensein von Ferricyanid an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt an. Die Flächen von P1 und P2 nehmen während des anodischen Scans ab und steigen während des kathodischen Scans wieder an, was darauf hindeutet, dass die Ferrocyanid-Konzentration in der Diffusionsschicht während der Oxidation abnimmt und am Ende der CV wieder auf ihr Ausgangsniveau zurückkehrt. Die Veränderung der P3-Fläche deutet darauf hin, dass die Ferricyanid-Konzentration dem entgegengesetzten Trend folgt. Die maximale Ferricyanid-Konzentration wird in diesem Experiment bei etwa 0,6 V während des Vorwärtsscans beobachtet, während die Ferricyanid-Konzentration ihr Minimum bei demselben Potential nach dem anodischen Peak im CV erreicht, bevor der Scan umgekehrt wird. Dieser Teil des Cyclovoltammogramms entspricht dem diffusionsbegrenzten Bereich, in dem die Konzentration des Reaktanten minimal ist und die Konzentration der Produkte ein Maximum in der Diffusionsschicht erreicht [2].

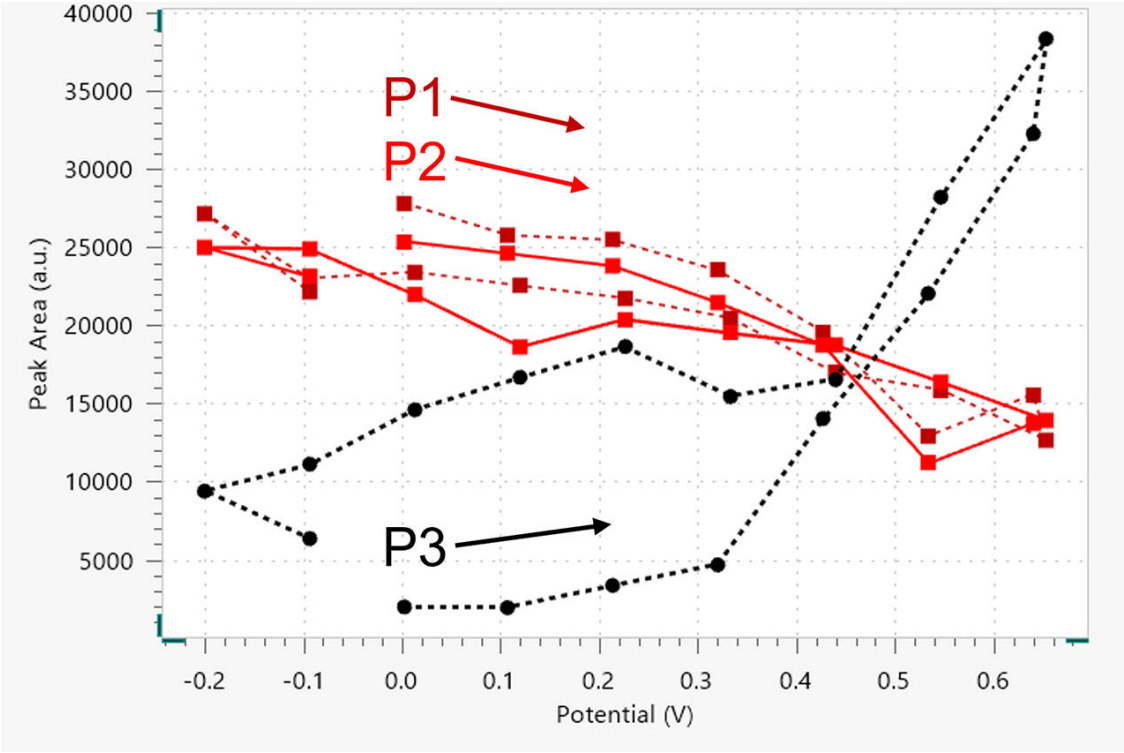


Abbildung 4. Raman-Peakflächen in Abhängigkeit von E (V vs. Ag/AgCl) während eines CVs für Ferrocyanid (P1, dunkelrot; P2, rot) und Ferricyanid (P3, schwarz). Die entsprechenden Spektren sind in Abbildung 3 zu sehen. Die Pfeile zeigen die Richtung des Scans während der CV an.

FAZIT

Die kombinierte EC-Raman-Spektroskopie wurde in dieser Application Note zur Überwachung von Konzentrationsänderungen in der Diffusionsschicht während der reversiblen Oxidation einer Ferrocyanidlösung eingesetzt. Die Änderung der Intensität der Raman-Banden konnte mit den Konzentrationsänderungen korreliert werden, die an der Arbeitselektrode während eines zyklischen Voltammogramms einer Spezies in Lösung auftreten.

REFERENZEN

1. Robinson, J.; Fleischmann, M.; Graves, P. R. The Raman Spectroscopy of the Ferricyanide/Ferrocyanide System at Gold, β-Palladium Hydride and Platinum Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, *182* (1), 12. https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85442-3.
2. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, *95* (2), 197–206. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361 .

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at

KONFIGURATION



i-Raman Plus 532H Tragbares Raman-Spektrometer

Das i-Raman® Plus 532H ist Bestandteil unserer preisgekrönten Serie der i-Raman tragbaren Raman-Spektrometer mit unserer innovativen intelligenten Spektrometertechnologie. Dieses tragbare Raman-Spektrometer nutzt einen CCD-Array-Detektor mit hoher Quanteneffizienz, TE-Kühlung sowie hohem Dynamikbereich und liefert so eine hervorragende Leistung mit geringem Rauschen, selbst bei Integrationszeiten von bis zu 30 Minuten. Somit können auch schwache Raman-Signale gemessen werden.

Das i-Raman Plus 532H verfügt über die einzigartige Kombination aus einem breiten Spektralbereich und einer hohen Auflösung mit Konfigurationen, die Messungen von 65 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1} ermöglichen. Die kleine Grundfläche des Systems, die leichte Bauweise und der geringe Energieverbrauch sorgen überall für die Möglichkeit, Raman-Analysen auf Forschungsniveau durchzuführen. Das i-Raman Plus ist mit einer faseroptischen Sonde zur leichten Probennahme ausgestattet und kann mit einem Küvettenhalter, einem Videomikroskop, einem XYZ-Verschiebetisch mit Sondenhalter sowie unserer unternehmenseigenen multivariaten Analysesoftware BWIQ® und der Identifikationssoftware BWID® verwendet werden. Mit dem i-Raman Plus haben Sie immer eine hochpräzise Raman-Lösung für qualitative und quantitative Analysen zur Hand.



Autolab PGSTAT204

Der Autolab PGSTAT204 vereint eine kleine Standfläche mit modularer Bauweise. Das Gerät enthält einen Potentiostaten/Galvanostaten mit einer Ausgangsspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 400 mA oder 10 A in Kombination mit dem BOOSTER10A. Der Potentiostat kann jederzeit um ein zusätzliches Modul erweitert werden, z. B. dem FRA32M, einem Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

Der PGSTAT204 ist ein kostengünstiges Gerät, das überall im Labor aufgestellt werden kann. Analoge und digitale Ein- und Ausgänge zum Steuern von Autolab-Zubehör und Peripheriegeräten sind verfügbar. Der PGSTAT204 enthält einen eingebauten Analogintegrator. In Kombination mit der leistungsfähigen Software NOVA kann er für die meisten Standardmessverfahren in der Elektrochemie eingesetzt werden.