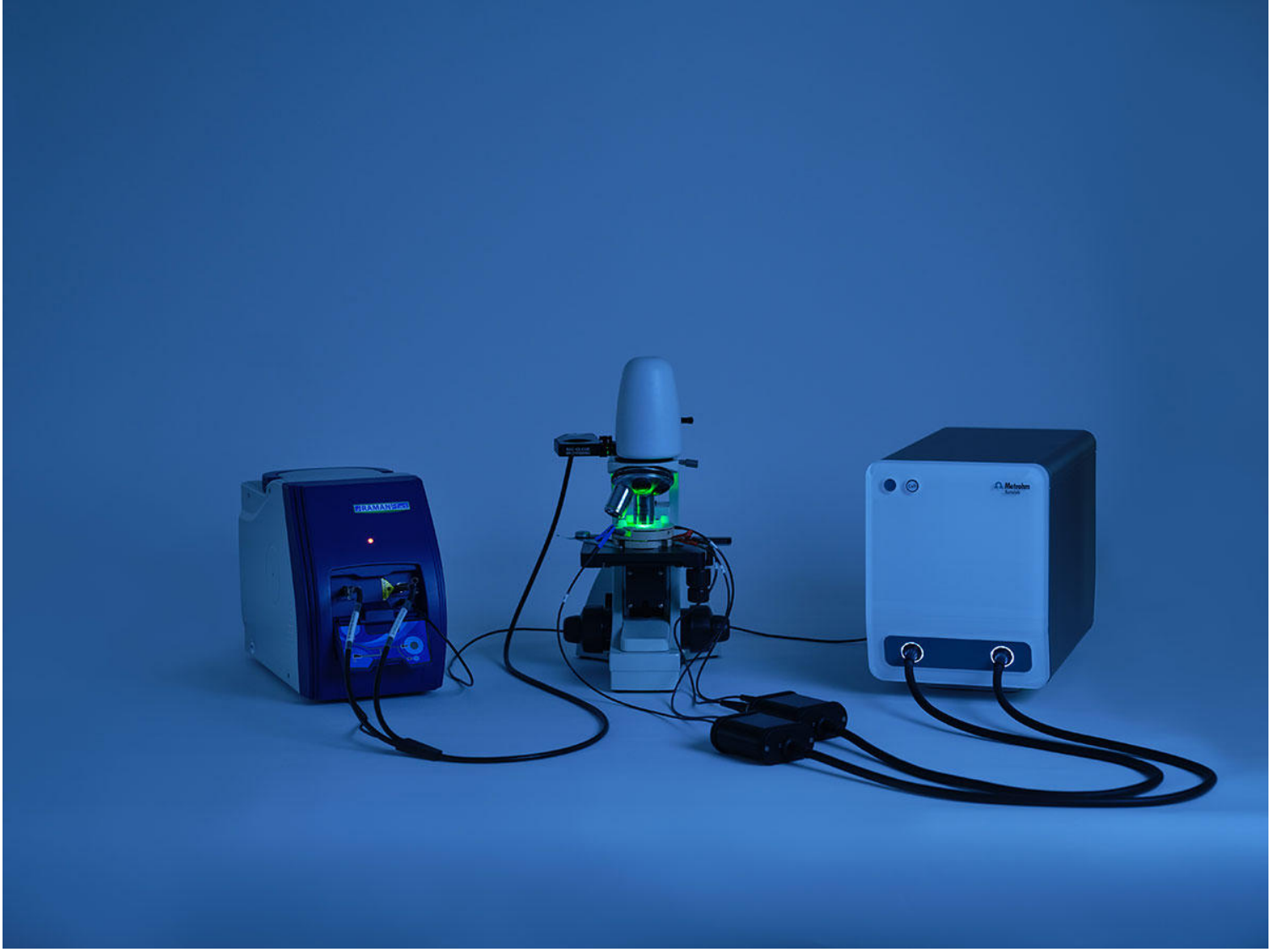


Application Note AN-EC-033

# Verwendung einer EC-Raman-Kombination zur Untersuchung eines Modellsystems

## Beispiel für die Reduktion von 4-Nitrothiophenol

Die Kombination aus Raman-Spektroskopie und Elektrochemie (kurz EC-Raman-Kombination), ist ein leistungsfähiges Tool für Wissenschaftler. Aus dieser Kombination lassen sich mehr Informationen gewinnen, als mit jeder der beiden Techniken allein.

4-Nitrothiophenol (4-NTP) ist ein stark Raman-aktives Molekül, das auch elektrochemisch aktiv ist. Bei leicht kathodischen Potentialen wird 4-NTP durch eine Protonen-gekoppelte Sechs-Elektronen-Reduktion zu 4-Aminothiophenol (4-ATP) umgesetzt. Die Reduktion kann somit gut mithilfe herkömmlicher elektrochemischer Techniken (z. B. zyklische Voltammetrie), aber auch durch die Veränderungen des Raman-Spektrums, überwacht werden. 4-NTP diente in der Vergangenheit als Modellsystem zur Untersuchung des SERS-Effekts (surface-enhanced Raman spectroscopy, oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie) und ist bspw. für Anwendungen im Bereich der Korrosion [1] und der Elektrokatalyse [2] von Bedeutung.

In dieser Application Note wird die Durchführung eines kombinierten EC-Raman-Experiments mit 4-NTP beschrieben.

## VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Es wurde eine EC-Raman-Kombination von Metrohm verwendet, bestehend aus einem VIONIC-Potentiostaten und einem i-Raman Plus 532H-System (B&W TEK). Zudem wurde eine spezielle Zelle für den EC-Raman-Versuch eingesetzt (RAMAN ECFC, RedoxMe). Die Zelle enthält drei Elektroden: eine Ag/AgCl-Referenzelektrode, eine Pt-Draht-Gegenelektrode und eine Au-Scheiben-Arbeitselektrode.

Ein SERS-Substrat wurde in-situ durch elektrochemisches Aufrauen der Oberfläche der Au-Scheibenelektrode hergestellt. Das 4-NTP wurde in einer Oberflächenmonoschicht immobilisiert, das durch Drop-Casting auf dieses elektrochemisch aufgeraute Au-SERS-Substrat hergestellt wurde. Die Oberfläche wurde vor der Verwendung gründlich mit Ethanol gespült. Die Zelle wurde mit 0,05 mol/L $H_2SO_4$ gefüllt.

Mit dem Vionic-Messsystem wurde ein Potentialstufenexperiment durchgeführt, bei dem das Potential alle 40 Sekunden in 0,05-V-Schritten von 0,2 V auf -0,55 V verändert wurde. Bei jedem Potentialschritt wurden Raman-Spektren mit einem i-Raman Plus 532H aufgenommen, das von der BWSpec-Software gesteuert wurde. Die Raman-Spektren wurden bei 100 % Laserleistung mit einer Integrationszeit von 10 s aufgenommen und mit dem BWSpec Timeline-Plugin dreimal gemittelt.

## ERGEBNISSE

Das zyklische Voltammogramm (CV) der 4-NTP-Monoschicht ist in Abbildung 1 dargestellt. Dieses gibt Aufschluss darüber, welche Potentiale später im Potentialstufen-Experiment benötigt werden.

Das CV zeigt außerdem einen einzelnen, irreversiblen kathodischen Peak bei ungefähr –0,3 V gegenüber Ag/AgCl. Dieser Peak entspricht der vollständigen Reduktion von 4-NTP zu 4-ATP (Abbildung 1, mit eingefügtem Bild des Reaktionsmechanismus).

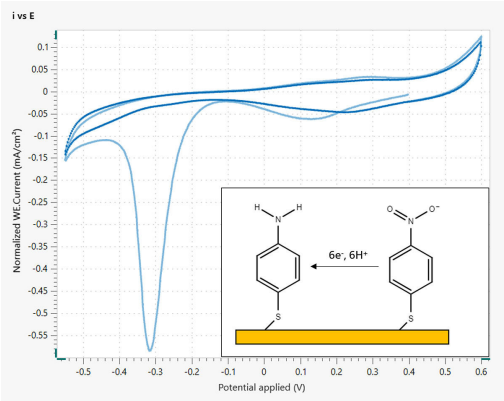



**Abbildung 1.** Zyklisches Voltammogramm von 4-NTP, adsorbiert auf einer aufgerauten Au-Oberfläche in 0,05 mol/L Schwefelsäure.

Die während des Potentialschritt-Experiments aufgezeichnete elektrochemische Reaktion ist in Abbildung 2 dargestellt. VIONIC sendet TTL-Impulse an das i-Raman-plus-System, das zu Beginn jedes Spannungsschritts die Messung eines neuen Spektrums auslöst.
Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in Abbildung 3 nur das erste und das letzte aufgezeichnete Raman-Spektrum (entspricht 0,2 V bzw. -0,55 V) dargestellt.

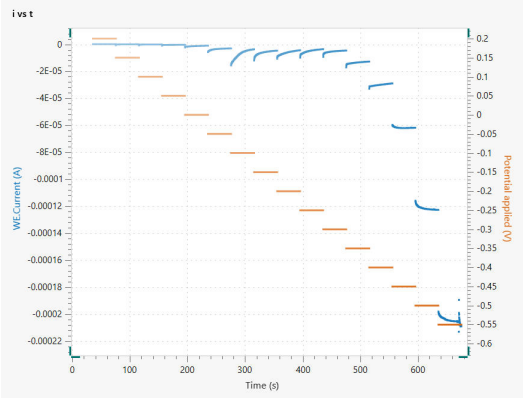



**Abbildung 2.** Die elektrochemische Reaktion der 4-NTP-Monoschicht, aufgezeichnet während des Potentialstufen-Experiments in 0,05 mol/L Schwefelsäure.

Die Umwandlung von 4-NTP in 4-ATP ist am einfachsten am Verlust des NO2 -Streckmodus bei 1337 cm-1 zu erkennen. Der C-C-Streckmodus bei 1572 $cm^{-1}$ in 4-NTP verschiebt sich zudem zu höheren Wellenzahlen in 4-ATP (1578 $cm^{-1}$). Eine vollständige Zuordnung der beobachteten Banden finden Sie in Tabelle 1.

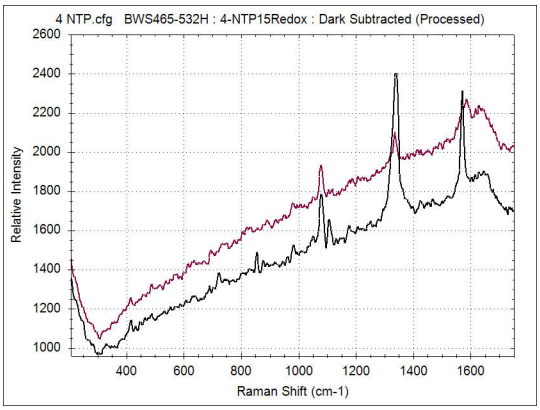



**Abbildung 3.** Raman-Spektren, die beim der ersten und letzten Spannungsschritt während des Potentialstufen-Experiments aufgenommen wurden (Abbildung 2).

**Tabelle 1.** Raman-Verschiebungen und zugehörige Schwingungsmodi [3,4] von 4-NTP und 4-ATP, gemessen während dieses Experiments.

| Verbindung | Raman-Verschiebung ($cm^{-1}$) | Schwingungsmodus |
|---|---|---|
| 4-NTP | 1078 | C-H-Deformation |
| | 1105 | C-H-Deformation |
| | 1337 | $NO_2$ Streckung |
| | 1572 | C-C-Streckung |
| 4-ATP | 1078 | C-H-Deformation |
| | 1578 | C-C-Streckung |

## FAZIT

Es wurde ein Modellexperiments für eine EC-Raman-Kombination am Beispiel von 4-Nitrothiophenol gezeigt. Während das Molekül selbst dazu verwendet werden kann, um neue Materialien auf den SERS-Effekt zu testen, bietet die Kopplung von EC-Raman den Forschern eine bequeme Möglichkeit, die Reduktion des Moleküls zu verfolgen.
Im Allgemeinen bietet die EC-Raman-Kombination ausgezeichnete molekulare Einblicke in Elektronentransferreaktionen in organischen Molekülen.

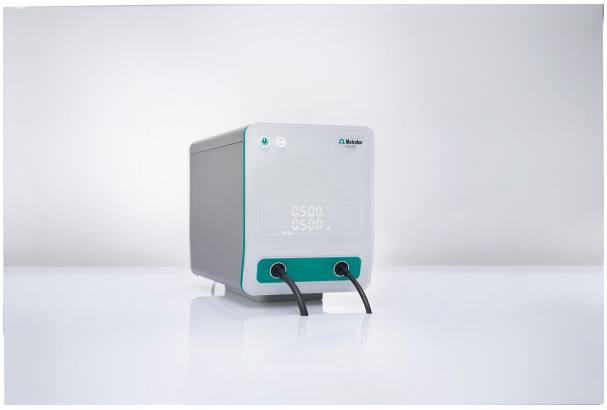
## REFERENZEN


1. Morávková, Z.; Dmitrieva, E. Structural Changes in Polyaniline near the Middle Oxidation Peak Studied by in Situ Raman Spectroelectrochemistry. *Journal of Raman Spectroscopy* **2017**, *48* (9), 1229–1234. https://doi.org/10.1002/jrs.5197.
2. Dong, J.-C.; Zhang, X.-G.; Briega-Martos, V.; et al. In Situ Raman Spectroscopic Evidence for Oxygen Reduction Reaction Intermediates at Platinum Single-Crystal Surfaces. *Nat Energy* **2019**, 4 (1), 60–67. https://doi.org/10.1038/s41560-018-0292-z.
3. Lopez-Ramirez, M. R.; Aranda Ruiz, D.; Avila Ferrer, F. J.; et al. Analysis of the Potential Dependent Surface-Enhanced Raman Scattering of p-Aminothiophenol on the Basis of MS-CASPT2 Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (34), 19322–19328. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05891.
4. Tabatabaei, M.; Sangar, A.; Kazemi-Zanjani, N.; et al. Optical Properties of Silver and Gold Tetrahedral Nanopyramid Arrays Prepared by Nanosphere Lithography. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117* (28), 14778–14786. https://doi.org/10.1021/jp405125c.


## CONTACT


Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at

## KONFIGURATION



VIONIC

VIONIC ist unser Potentiostat/Galvanostat der neuesten Generation, der mit der neuen Software INTELLO von Autolab ausgestattet ist.

VIONIC bietet die **am vielseitigsten kombinierten Spezifikationen aller Einzelgeräte**, die derzeit auf dem Markt sind.

- Ausgangsspannung: ±50 V
- Standardstrom: ±6 A
- EIS-Frequenz: bis zu 10 MHz
- Probennahmeintervall: bis zu 1 µs

Im Preis für den VIONIC sind auch Funktionen enthalten, die bei den meisten anderen Geräten normalerweise mit zusätzlichen Kosten verbunden sind:

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- 4 Floating Modi (bei geerdeten Proben oder Messzellen)
- Zweite Messelektrode (S2)
- Analoger Scan



## 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.