



Application Note AN-EC-027

Medición del potencial en el contraelectrodo con VIONIC impulsado por INTELLO

Un estudio de caso sobre platino redox en medios ácidos

El uso de celdas de dos, tres o cuatro electrodos en la investigación permite muchas configuraciones diferentes. Dependiendo de los requisitos experimentales, se puede preferir una configuración sobre otra. Por lo tanto, en esta Application Note se definen las disposiciones de electrodos adecuadas para estas tres situaciones.

Como ejemplo, el potencial en el contraelectrodo se mide durante la oxidación del platino en medios ácidos, con la segunda medida de tensión de Second Sense (S2) de VIONIC powered by INTELLO. Dado que el Pt disuelto en la solución podría sesgar los resultados, es importante poder controlar el potencial del contraelectrodo.

INTRODUCCIÓN

Cuando se utiliza un conjunto PGSTAT en modo potenciostático, el potencial deseado se aplica entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo. En el electrodo de trabajo, también se mide la corriente. El potencial se mide como la diferencia entre el potencial en los cables de detección (S) y de referencia (RE), $S - RE$.

Para algunos experimentos, medir solo un potencial en una celda electroquímica no es suficiente para formar una imagen completa de los fenómenos que ocurren.

Como estándar, VIONIC impulsado por INTELLO (Figura 1) está equipado con dos cables de detección.

La caja buffer del Pure Signal Bridge contiene las conexiones para la tierra EARTH y para los Cables Adaptativos del sentido (S), referencia (RE) y segundo sentido (S2), Figura 2.

Si el potencial se mide con S2, el valor es calculada como la diferencia de potencial medido en la referencia y S2, $S2 - RE$.

En una celda de cuatro electrodos, el cable de referencia se conecta a un electrodo de referencia y el cable sensor generalmente se conecta a un electrodo de platino. El S2 suele estar conectado al contraelectrodo (figura 3).

De esta forma, se mide y controla la diferencia de potencial entre los electrodos de referencia y sensor, mientras que solo se mide el potencial entre los electrodos de referencia y contraelectrodo.



Figure 1. VIONIC impulsado por INTELLO.



Figure 2. Aquí se muestra la caja de búfer (parte del Pure Signal Bridge) con conexiones para la tierra EARTH, así como los cables adaptativos del sentido (S), referencia (RE) y segundo sentido (S2).

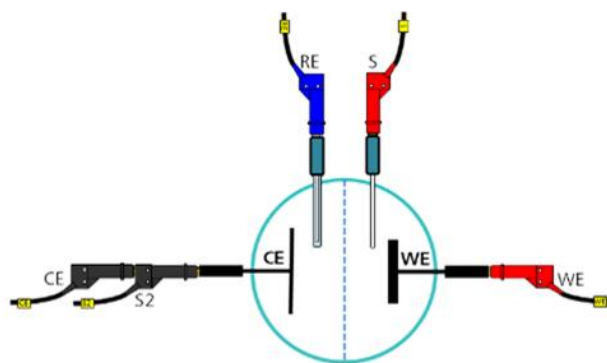


Figure 3. Disposición de electrodos en el caso de utilizar una celda de cuatro electrodos.

En una configuración de celda de tres electrodos, el cable de referencia está conectado al RE, mientras que el cable de detección está conectado al electrodo de trabajo. El S2 está conectado al contraelectrodo (Figura 4).

Con esta configuración, la diferencia de potencial entre los electrodos de referencia y de detección se mide y controla, mientras que solo se mide el potencial entre los electrodos de referencia y los contraelectrodos.

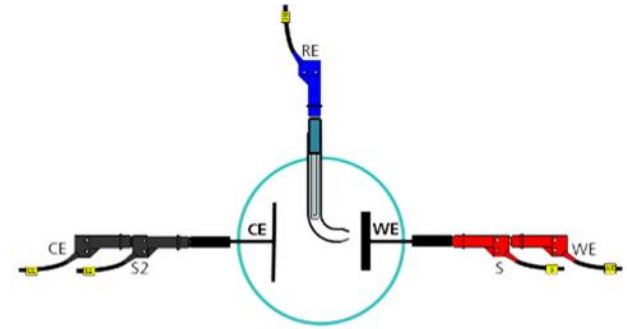


Figure 4. Disposición de electrodos en el caso de utilizar una celda de tres electrodos.

Cuando se utiliza una celda de dos electrodos, el cable del electrodo de referencia se conecta al contraelectrodo (CE), mientras que el cable de detección se conecta al electrodo de trabajo (Figura 5).

Aquí, la diferencia de potencial entre los dos electrodos se mide entre los cables RE y S. Como se muestra en la Figura 5, es posible conectar el cable S2 al contraelectrodo, junto con el cable de referencia. Sin embargo, el PGSTAT medirá un potencial de 0 V, ya que la diferencia de potencial entre dos cables conectados entre sí es de 0 V.

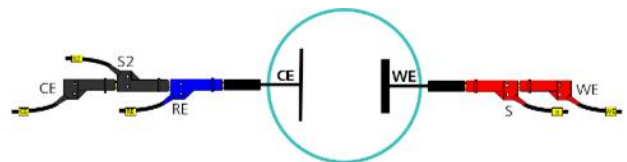


Figure 5. Disposición de electrodos en el caso de utilizar una celda de dos electrodos.

EJEMPLO DE APLICACIÓN: ELECTROCATÁLISIS

La electrocatálisis es solo una de las aplicaciones en las que es necesario medir un segundo potencial. El potencial de un contraelectrodo de platino se mide junto con el potencial de un electrodo de trabajo de platino durante la voltamperometría cíclica (CV) de un electrodo de trabajo de Pt en medio ácido.

Aquí, puede ocurrir que el potencial en el contraelectrodo sea lo suficientemente alto como

para permitir la electrodisolución del platino. El platino disuelto en solución podría interferir con el proceso que ocurre en el WE y sesgar los resultados. Por lo tanto, es importante poder monitorear el potencial del contraelectrodo.1].

En esta nota de aplicación, el potencial en el contraelectrodo se mide junto con el potencial en el electrodo de trabajo y se comparan los resultados.

CONFIGURACIÓN EXPERIMENTAL

Los experimentos se llevaron a cabo con un Metrohm Autolab VIONIC alimentado por INTELLO. El instrumento VIONIC está equipado con un generador de exploración lineal como estándar, lo que permite la posibilidad de realizar barridos lineales y voltamperometrías cíclicas lineales (CV).

Se utilizó un alambre de Pt Metrohm como electrodo de trabajo y un electrodo de lámina de Pt Metrohm como contraelectrodo. Se utilizó un Metrohm Ag/AgCl 3mol/L KCl como electrodo de referencia. Se empleó una celda RRDE de electrocatálisis de Autolab y se colocó dentro de una jaula de Metrohm Faraday.

El procedimiento INTELLO comenzó polarizando el electrodo de trabajo a 0,15 V. Después de 3 segundos de tiempo de estabilización, siguió una CV potenciostática lineal. El CV constaba de tres escaneos, comenzando en 0,15 V, escaneando hasta el primer vértice a 1,35 V, luego escaneando hacia abajo hasta el segundo vértice a -0,81 V y finalmente terminando nuevamente en 0,15 V. La velocidad de exploración fue de 500 mV/s y el intervalo de potencial fue de 5 mV, creando un intervalo de muestreo de 10 ms.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En **Figura 6**, se muestran los voltamogramas cíclicos resultantes. Los puntos de datos se muestran en un gradiente de azul, según el escaneo. Los puntos de

datos de color más claro son del primer escaneo, los puntos de color medio son del segundo escaneo y los puntos de color oscuro son del tercer escaneo.

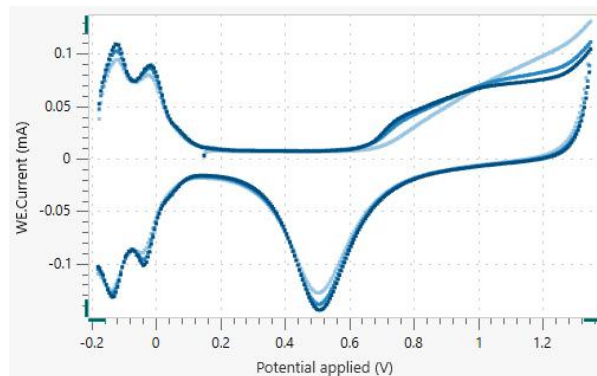


Figure 6. El voltamperograma cíclico del CV lineal en el electrodo de Pt en ácido sulfúrico. El primer escaneo está en azul claro, el segundo escaneo está en azul y el tercer escaneo está en azul oscuro.

Se puede encontrar una discusión sobre el voltamograma cíclico en la nota de aplicación de Metrohm AN-EC-025.

[Nota de aplicación AN-EC-025](#)

En **Figura 7**, se muestra el gráfico de tiempo del

potencial WE en naranja y el potencial CE en azul. Los colores claros (izquierda) corresponden al primer escaneo, los colores intermedios son del segundo escaneo y los colores oscuros (derecha) son del tercer escaneo.

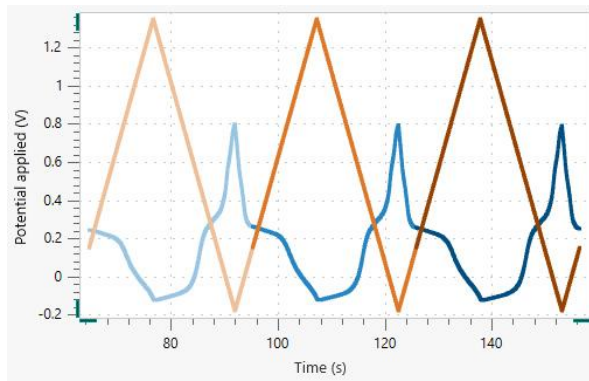


Figure 7. Gráfico de tiempo del potencial WE (naranja) y el potencial CE (azul). Los degradados de color claro (izquierda) son del primer escaneo, los degradados de color intermedios son del segundo escaneo y los degradados de color oscuro (derecha) provienen del tercer escaneo.

Figura 7 muestra que el potencial en el contraelectrodo (azul) alcanza valores superiores a 0,6

V, pero esto no es suficiente para facilitar una disolución sustancial de Pt.

CONCLUSIÓN

En esta nota de aplicación, las capacidades de VIONIC con tecnología INTELLO para medir el potencial en el contraelectrodo junto con el potencial en el electrodo

de trabajo se demostraron mediante el estudio de la oxidación del platino en medios ácidos.

REFERENCIAS

1. I Xing et al., Electrocatálisis (2014) 5:96–112

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



VIONIC

VIONIC es nuestro potenciostato/galvanostato de nueva generación que funciona con el nuevo software **INTELLO** de Autolab.

VIONIC ofrece las **especificaciones combinadas más versátiles de cualquier aparato individual** actualmente en el mercado.

- Tensión disponible: ± 50 V
- Corriente estándar: ± 6 A
- Frecuencia EIS: hasta 10 MHz
- Intervalo de muestreo: hasta 1 μ s

También se incluyen en el precio de VIONIC características que normalmente tendrían un coste adicional con la mayoría de los demás aparatos, como:

- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)
- Modo flotante seleccionable
- Second Sense (S2)
- Escaneo analógico