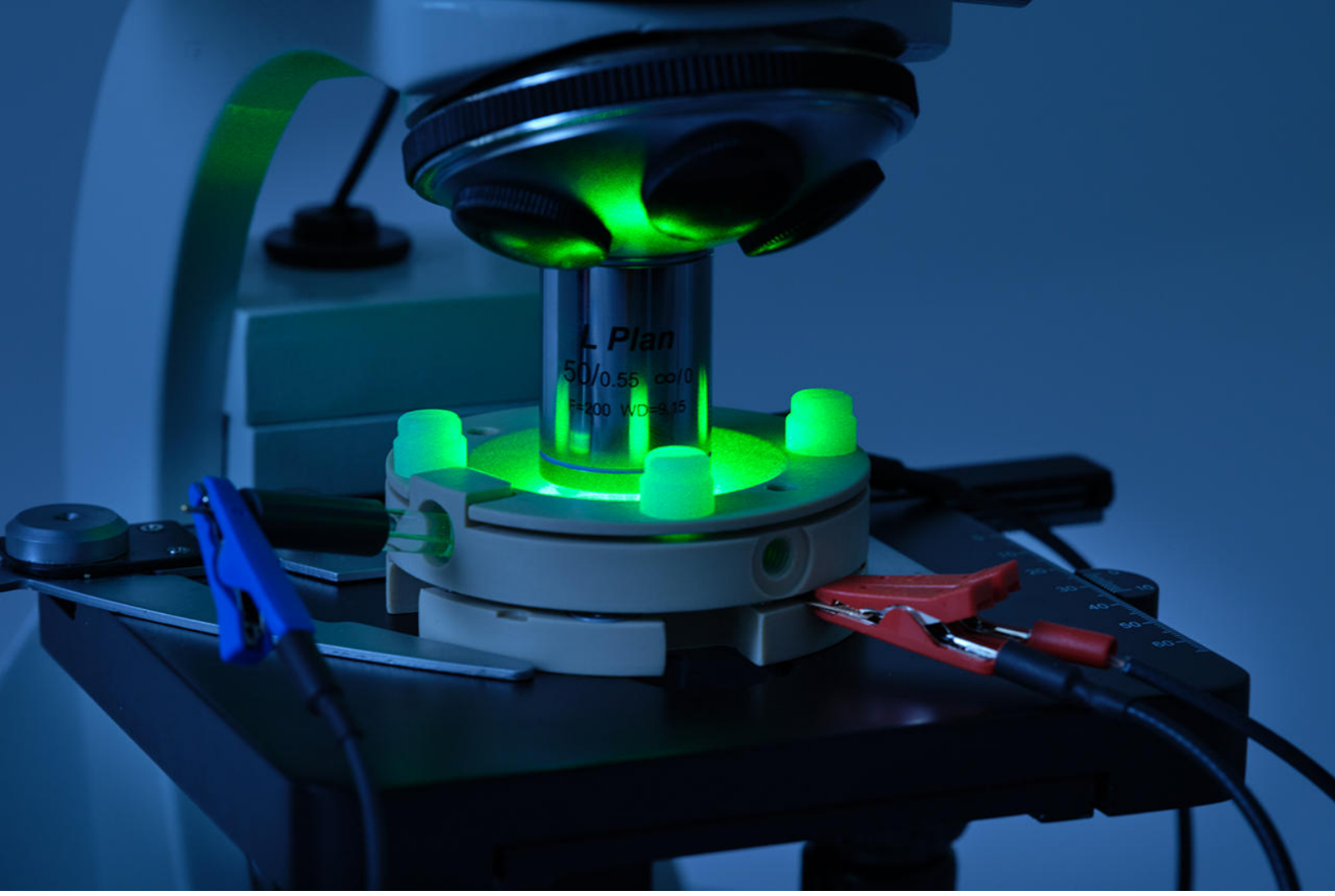


Application Note AN-EC-031

Supervisión de la oxidación de ferrocianuro combinando la electroquímica con la espectroscopia Raman EC-Raman

La espectroscopia Raman en la superficie de un electrodo durante las mediciones electroquímicas (p. ej., voltamperometría de barrido cíclico o lineal y cronoamperometría) puede proporcionar información molecular o estructural adicional sobre el proceso redox. La división de las técnicas analíticas sincroniza tanto la adquisición de espectros Raman como la medición electroquímica, lo que permite a los investigadores correlacionar los procesos electroquímicos (EC) con los cambios en los espectros Raman. Esta combinación EC-Raman ayuda a identificar los cambios moleculares inducidos por la transferencia de electrones.

Esta nota de aplicación destaca el uso de las soluciones EC-Raman de Metrohm para controlar la oxidación reversible del ferrocianuro en un electrodo de oro. Las variaciones de las intensidades de la banda con el potencial se pueden usar para rastrear cambios relativos en el perfil de concentración de ferrocianuro y ferricianuro en la superficie del electrodo durante la voltamperometría cíclica (CV).

CONFIGURACION DE LA PRÁCTICA

Se utilizó una solución de arranque Metrohm EC-Raman que comprende un sistema i-Raman Plus 532H y un PGSTAT204 (Metrohm Autolab). Se utilizó una celda electroquímica Raman (Redox.me) con un disco de oro como electrodo de trabajo, alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de referencia Ag/AgCl. La celda se llenó con una solución de ferrocianuro de 50 mmol/L en NaOH de 0,1 mol/L y se montó en un sistema de muestreo de microscopio de video equipado con un objetivo de 20x. Los espectros Raman se adquirieron con el i-Raman Plus 532H controlado por el software SpecSuite. Los espectros EC-Raman se adquirieron con un tiempo de integración de 5 s y una potencia láser del 100 % con SpecSuite durante un voltamograma cíclico. El CV se ejecutó desde -0,2 V hasta +0,65 V comenzando en 0 V durante un ciclo a 10 mV/s.

RESULTADOS

Soluciones de ferrocianuro ($[Fe(CN)_6]^{-4}$) y ferricianuro ($[Fe(CN)_6]^{-3}$) se utilizaron para adquirir espectros de referencia (Figura 1).

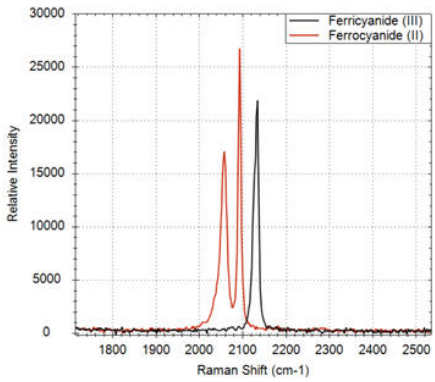


Figure 1. Espectros raman correspondientes a soluciones de ferricianuro (Fe(III), negro) y ferrocianuro (Fe(II), rojo)

El espectro del ferrocianuro (Figura 1, rojo) exhibe dos bandas Raman a 2056 cm^{-1} y 2096cm^{-1}. Las bandas se asignan a dos modos de vibración diferentes de los ligandos de cianuro (v_{CN}) con diferentes simetrías (E_g y A_{1g}) [1]. El espectro de la solución de ferricianuro (Figura 1, negro) exhibe solo un pico a 2134 cm^{-1} que es la combinación de ambos modos de vibración del cianuro (E_g y A_{1g}). Todos los picos se reportan en Tabla 1.

Tabla 1. Desplazamiento Raman y modos de vibración asociados del ferrocianuro ([Fe(CN)6]-4) y ferricianuro ([Fe(CN)6]-3) iones como se informa en la ref. [1] y en esta nota de aplicación (audaz); **: solo se observa una banda para estos dos modos.

Compuesto	Desplazamiento raman (cm^{-1})	Modo de vibración	Etiqueta
$[Fe(CN)_6]^{-4}$	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})	

El voltamperograma cíclico en Figura 2 muestra la forma típica de un proceso limitado por difusión reversible: la oxidación del ferrocianuro en ferricianuro en la exploración directa y luego la reducción del ferricianuro formado en ferrocianuro.

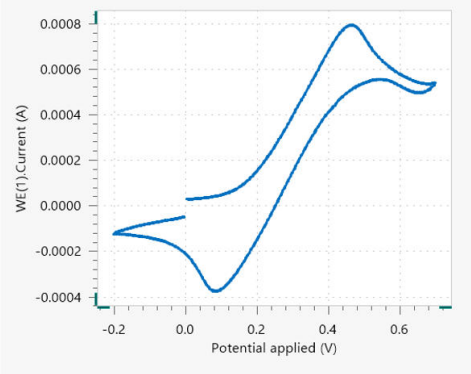


Figure 2. Voltamperometría cíclica EC-Raman: voltamperograma cíclico de una solución de ferrocianuro a 10 mV/s.

Los 17 espectros individuales adquiridos cada 100 mV se muestran en figura 3. Los primeros tres espectros (cv_01 a cv_03) muestran solo los dos picos asignados al ion ferrocianuro. A partir del espectro cv_04 en adelante (0.3 V frente a Ag/AgCl), el pico 3 aparece a 2134 cm^{-1} y su intensidad disminuye hasta el final de la medida de CV (cv_17).

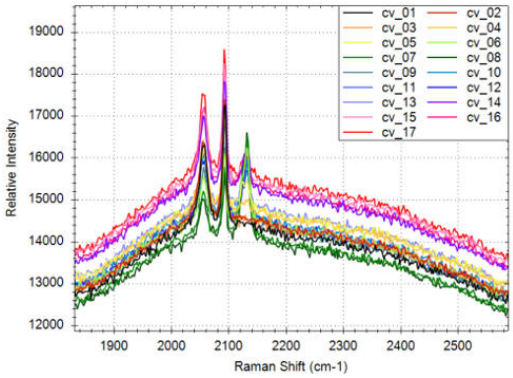


Figure 3. Voltamperometría cíclica EC-Raman con guión: serie de espectros Raman adquiridos aproximadamente cada 100 mV durante la CV (Figura 2). El número en el nombre del espectro en la leyenda es el índice del espectro.

Para los espectros Raman, el área del pico está directamente relacionada con la concentración de analitos presentes. Los picos en figura 3 se integraron utilizando herramientas de análisis en el software SpecSuite y se representaron frente al potencial (Figura 4). Este gráfico refleja cualitativamente las cantidades relativas de analitos en el volumen de muestra investigado por el láser cerca de la superficie del electrodo también sondeado por el láser. En Figura 4, las áreas del pico 1 a 2056 cm^{-1} (P1, rojo) y del pico 2 a 2096 cm^{-1} (P2, rojo oscuro) son indicativos de la concentración de ferrocianuro en la interfaz del electrodo y el electrolito. El área del pico 3 (P3, negro) indica la presencia de ferricianuro en la interfaz electrodo/electrolito. Las áreas de P1 y P2 disminuyen durante la exploración anódica y aumentan nuevamente durante la exploración catódica, lo que sugiere que la concentración de ferrocianuro en la capa de difusión disminuye durante su oxidación y se restaura a su nivel inicial al final de la CV. El cambio en el área P3 sugiere que la concentración de ferricianuro sigue la tendencia opuesta. La concentración máxima de ferricianuro en este experimento se observa alrededor de 0,6 V durante la exploración directa, mientras que la concentración de ferrocianuro alcanza su mínimo al mismo potencial, después del pico anódico en el CV, antes de que se invierta la exploración. Esta parte del CV corresponde a la región de difusión limitada donde la concentración de reactivo es mínima y la concentración de productos alcanza un máximo en la capa de difusión.2].

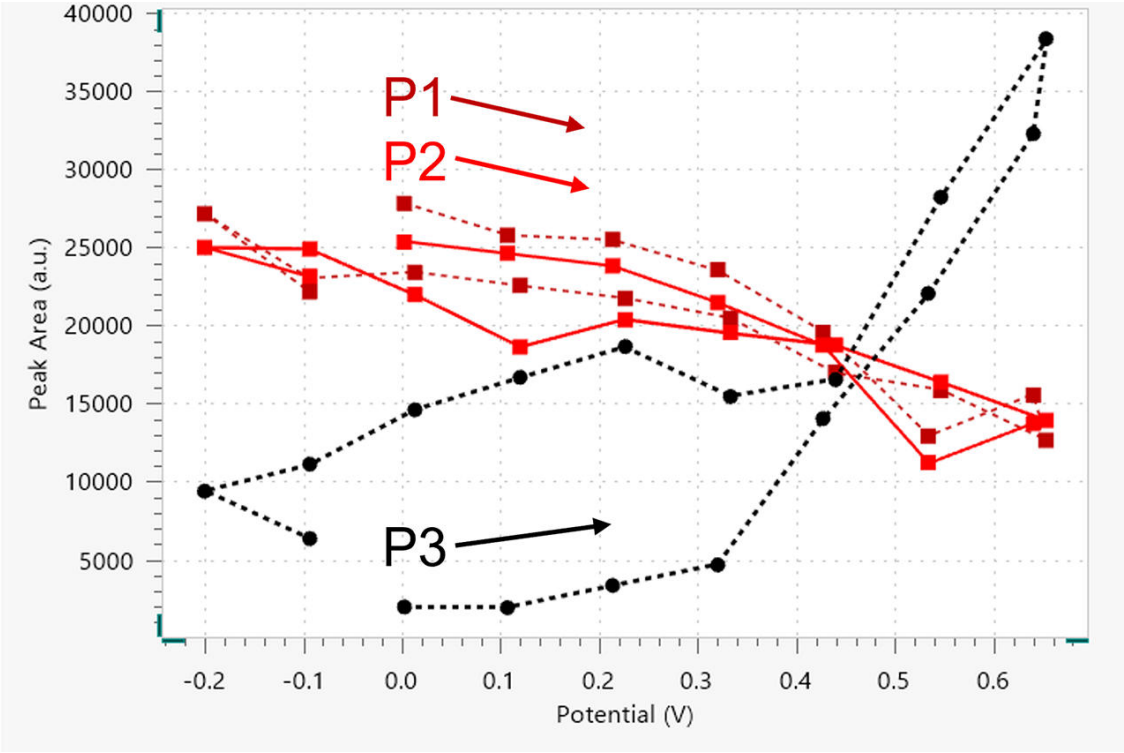


Figura 4. Áreas de pico Raman informadas frente a E (V frente a Ag/AgCl) durante un CV para ferrocianuro (P1, rojo oscuro; P2, rojo) y ferricianuro (P3, negro). Los espectros correspondientes son visibles en la Figura 3. Las flechas indican la dirección de la exploración durante el CV.

CONCLUSIÓN

La espectroscopia EC-Raman se utilizó en esta nota de aplicación para controlar los cambios de concentración en la capa de difusión durante la oxidación reversible de una solución de ferrocianuro. El cambio en la intensidad de las bandas Raman podría correlacionarse con las variaciones de concentración que ocurren en el electrodo de trabajo durante un voltamograma cíclico de una especie en solución.

REFERENCIAS

1. Robinson, J.; Fleischmann, M.; tumbas, p. R. La espectroscopia Raman del sistema ferricianuro/ferrocianuro en electrodos de oro, hidruro de β-paladio y platino. *j Electroanal. química Electroquímica interfacial.* **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. Una guía práctica para principiantes de voltamperometría cíclica. *j química educación.* **2018**, *95* (2), 197–206. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361 .

CONTACT

Metrohm México
Calle. Xicoténcatl #181, Col
Del Carmen, Alcaldía
Coyoacán.
04100. Ciudad de México
México

info@metrohm.mx

CONFIGURACIÓN



Espectrómetro Raman portátil i-Raman Plus 532H

El i-Raman® Plus 532H forma parte de nuestra serie premiada de espectrómetros Raman portátiles i-Raman con nuestra innovadora tecnología de espectrómetro inteligente. Este espectrómetro Raman portátil utiliza un detector equipado con una matriz de CCD con una alta eficiencia cuántica, refrigeración termoeléctrica y elevado rango dinámico, y proporciona un funcionamiento excepcional con poco ruido, incluso con tiempos de integración de hasta 30 minutos. Por lo tanto, también se pueden medir las senales Raman débiles.

El i-Raman Plus 532H ofrece una combinación única de amplio rango espectral y alta resolución con configuraciones que permiten medidas de 65 cm^{-1} a 3400 cm^{-1}. El pequeno tamano del sistema, su diseno ligero y su bajo consumo de energía permiten el análisis Raman en el ámbito de investigación en todas partes. El i-Raman Plus está equipado con una sonda de fibra óptica para facilitar el muestreo y se puede utilizar con un soporte de cubeta, un microscopio de vídeo, un carro de rodillos dobles XYZ con soporte de sonda y nuestro software de análisis multivariado BWIQ® y el software de identificación BWID®. Con el i-Raman Plus, siempre tendrá una solución Raman de alta precisión para el análisis cualitativo y cuantitativo.



Autolab PGSTAT204

El PGSTAT204 combina un pequeno tamano con un diseno modular. El aparato incluye un potenciostato/galvanostato base con una tensión de cumplimiento de 20 V y una corriente máxima de 400 mA o de 10 A cuando se combina con el BOOSTER10A. El potenciostato se puede ampliar en todo momento con un módulo adicional, por ejemplo, el módulo FRA32M para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

EL PGSTAT204 es un aparato asequible que puede colocarse en cualquier lugar del laboratorio. Dispone de entradas y salidas analógicas y digitales para controlar los accesorios de Autolab y los dispositivos externos. El PGSTAT204 incluye un integrador analógico incorporado. Junto con el potente software NOVA, puede usarse para la mayoría de las técnicas electroquímicas estándar.