

Application Note AN-EC-033

Utilizando EC-Raman para estudiar un sistema modelo

Ejemplo de reducción de 4-nitrotiofenol

La combinación de espectroscopia Raman y electroquímica, conocida como EC-Raman con guiones, es una herramienta poderosa para los investigadores. Se puede extraer más información de esta combinación que la que se puede obtener con cualquiera de las técnicas por separado.

El 4-nitrotiofenol (4-NTP) es una molécula fuertemente activa en Raman que también es electroquímicamente activa. En potenciales levemente catódicos, el 4-NTP sufre una reducción acoplada a protones de seis electrones a 4-aminotiofenol (4-ATP). Por lo tanto, la reducción se puede controlar fácilmente utilizando técnicas electroquímicas tradicionales (por ejemplo, voltamperometría cíclica), pero también mediante cambios en el espectro Raman. En el pasado, el 4-NTP ha servido como sistema modelo para estudiar el efecto SERS (espectroscopia Raman mejorada en superficie) y tiene relevancia, por ejemplo, en la corrosión.[1] y electrocatálisis [2] aplicaciones.

Esta nota de aplicación presenta un tutorial de un experimento EC-Raman con guiones en 4-NTP.

EXPERIMENTO

Se utilizó una solución Metrohm EC-Raman compuesta por un potenciostato VIONIC impulsado por INTELLO y un sistema i-Raman Plus 532H de Metrohm. Se empleó una celda especializada para EC-Raman (RAMAN ECFC, RedoxMe). La celda consta de tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contraelectrodo de alambre de Pt y un electrodo de trabajo de disco de Au.

Se preparó un sustrato de SERS in situ raspando electroquímicamente el electrodo de disco de Au. El 4-NTP se inmovilizó en una monocapa superficial, preparada mediante fundición por goteo sobre un sustrato Au SERS rugoso electroquímicamente. La superficie se enjuagó minuciosamente con etanol antes de su uso. Luego se llenó la celda con 0,05 mol/L H_2S_{O4}.

Todos los espectros Raman se adquirieron con un i-Raman Plus 532H controlado por el software SpecSuite. Se realizó un experimento de paso de potencial en el que el potencial se incrementó de 0,2 V a -0,55 V en pasos de 0,05 V y 40 segundos. Se adquirieron espectros Raman en cada paso potencial. Los espectros Raman se adquirieron al 100% de la potencia del láser con un tiempo de integración de 10 s y se promediaron tres veces.

RESULTADOS

El voltamograma cíclico (CV) de la monocapa de 4-NTP se muestra en Figura 1. Esto proporciona información sobre qué potenciales se necesitarán más adelante en el experimento del paso de potencial.

El CV también revela un pico catódico único e irreversible a aproximadamente -0,3 V frente a Ag/AgCl. Este pico corresponde a la reducción completa de 4-NTP a 4-ATP (Figura 1, insertar).

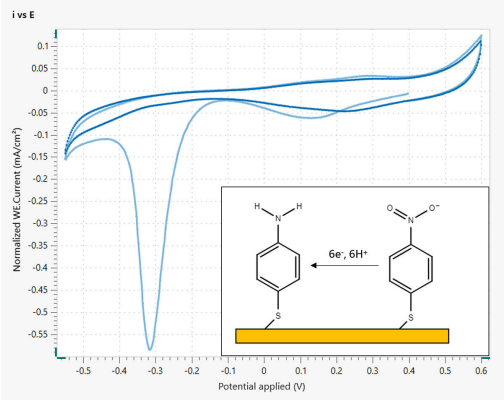


Figure 1. Voltamograma cíclico de 4-NTP adsorbido sobre una superficie rugosa de Au en 0,05 mol/L de ácido sulfúrico.

La respuesta electroquímica registrada durante el experimento de paso potencial se muestra en Figura 2. VIONIC envía pulsos TTL al sistema i-Raman plus que activa la medición de un nuevo espectro al comienzo de cada paso.
Para mayor claridad, en la tabla solo se muestran el primer y el último espectro Raman registrado (correspondiente a 0,2 V y -0,55 V, respectivamente). figura 3.

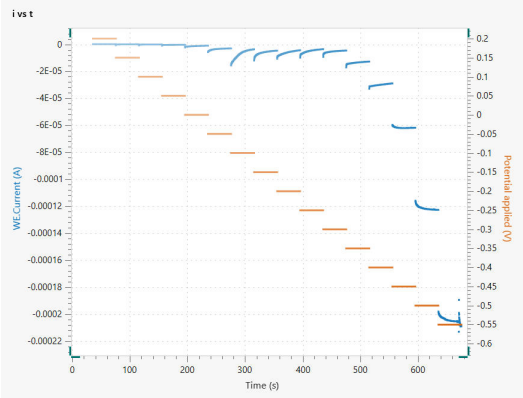


Figure 2. La respuesta electroquímica de la monocapa de 4-NTP registrada durante el experimento de paso potencial en 0,05 mol/L de ácido sulfúrico.

La transformación de 4-NTP en 4-ATP se reconoce más fácilmente por la pérdida del NO_2 modo de estiramiento a 1337 cm^{-1}. El modo de estiramiento CC a 1572 $cm.^{-1}$ en 4-NTP también cambia a números de onda más altos en 4-ATP (1578 cm^{-1}). Se proporciona una asignación completa de las bandas observadas en tabla 1.

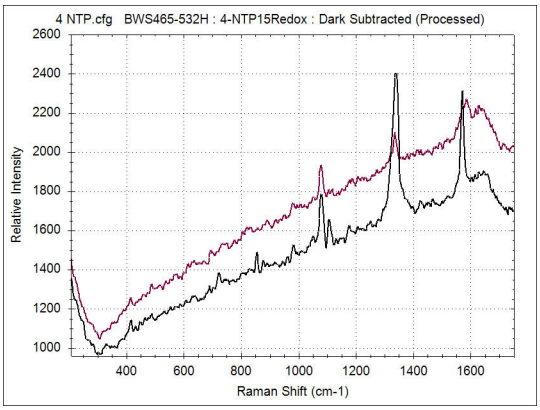


Figure 3. Espectros Raman adquiridos en el primer y último paso potencial durante el experimento del paso potencial (Figura 2).

Tabla 1. Cambios Raman y modos de vibración asociados [3,4] de 4-NTP y 4-ATP medidos durante este experimento.

Compuesto	Raman Shift (cm^{-1})	Modo Vibración
4-NTP	1078	C-H bending
	1105	C-H bending
	1337	NO_2 stretching
	1572	C-C stretching
4-ATP	1078	C-H bending
	1578	C-C stretching

CONCLUSIÓN

Se mostró un recorrido por un experimento modelo para EC-Raman utilizando el ejemplo del 4-nitrotiofenol. Si bien la molécula en sí es útil para probar nuevos materiales para detectar el efecto SERS, EC-Raman presenta a los investigadores una forma conveniente de rastrear la reducción de la molécula.

En general, EC-Raman con guiones brinda excelentes conocimientos moleculares sobre las reacciones de transferencia de electrones que ocurren en las moléculas orgánicas.

REFERENCIAS

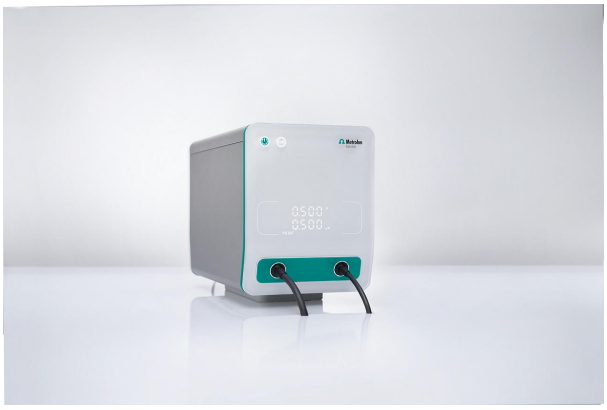
1. Morávková, Z.; Dmitrieva, E. Structural Changes in Polyaniline near the Middle Oxidation Peak Studied by in Situ Raman Spectroelectrochemistry. *Journal of Raman Spectroscopy* **2017**, *48* (9), 1229–1234. https://doi.org/10.1002/jrs.5197.
2. Dong, J.-C.; Zhang, X.-G.; Briega-Martos, V.; et al. In 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 México
Calle. Xicoténcatl #181, Col
Del Carmen, Alcaldía
Coyoacán.
04100. Ciudad de México
México

info@metrohm.mx

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 µs

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



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.