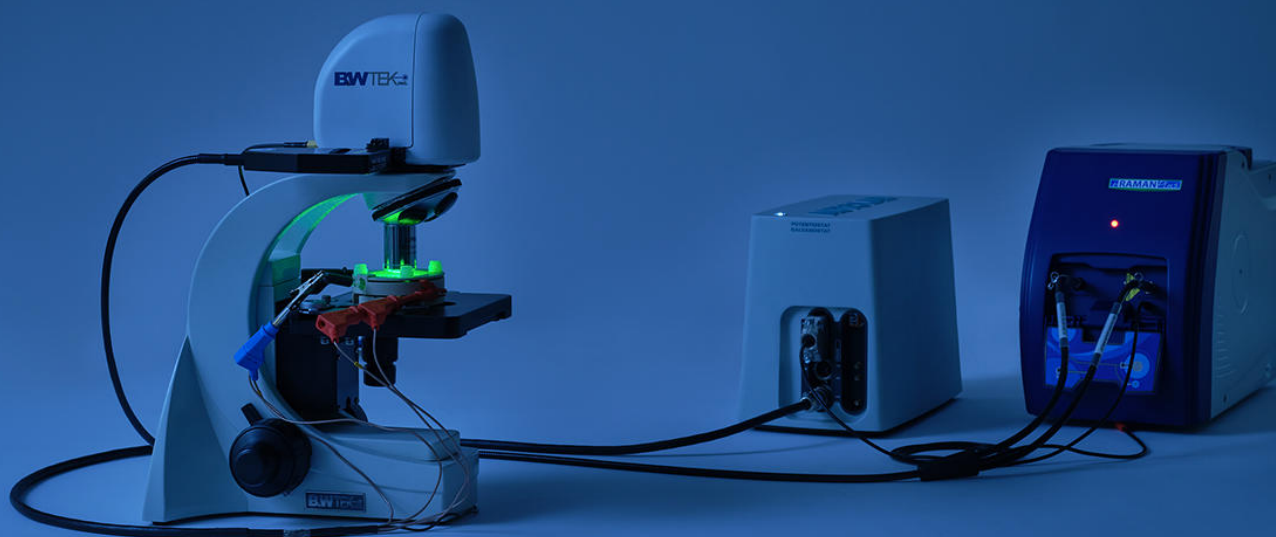




Application Note AN-EC-031

Suivi de l'oxydation du ferrocyanure à l'aide de l'hyphenated EC-Raman

La réalisation de la spectroscopie Raman à la surface d'une électrode pendant les mesures électrochimiques (par exemple, la voltampérométrie à balayage cyclique ou linéaire, et la chronoampérométrie) peut fournir des informations moléculaires ou structurelles supplémentaires sur le processus redox. La liaison entre les techniques d'analyse synchronise l'acquisition des spectres Raman et les mesures électrochimiques, ce qui permet aux chercheurs d'établir une corrélation entre les processus électrochimiques (EC) et les changements dans les spectres Raman. Cette liaison

EC-Raman permet ainsi d'identifier les changements moléculaires induits par le transfert d'électrons.

Cette note d'application met en évidence l'utilisation des solutions Metrohm Hyphenated EC-Raman pour surveiller l'oxydation réversible du ferrocyanure sur une électrode en or. Les variations de l'intensité des bandes en fonction du potentiel peuvent être utilisées pour suivre les changements relatifs du profil de concentration du ferrocyanure et du ferricyanure à la surface de l'électrode pendant la voltamétrie cyclique (CV).

EXPERIMENTAL SETUP

A Metrohm EC-Raman Starter Solution was used comprising an i-Raman Plus 532H system (B&W Tek) and a PGSTAT204 (Metrohm Autolab). A Raman electrochemical cell (Redox.me) was used with a gold disk as working electrode, platinum wire as counter electrode, and an Ag/AgCl reference electrode. The cell was filled with a 50 mmol/L ferrocyanide solution in 0.1 mol/L NaOH and mounted onto a video

microscope sampling system (B&W Tek) equipped with a 20x objective. Raman spectra were acquired with the i-Raman Plus 532H controlled by BWSpec software. EC-Raman spectra were acquired with a 5 s integration time and 100% laser power with BWSpec Timeline during a cyclic voltammogram. The CV was run from -0.2 V to +0.65 V starting at 0 V for one cycle at 10 mV/s.

RESULTS

Solutions of ferrocyanide ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$) and ferricyanide ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$) were used to acquire

reference spectra (Figure 1).

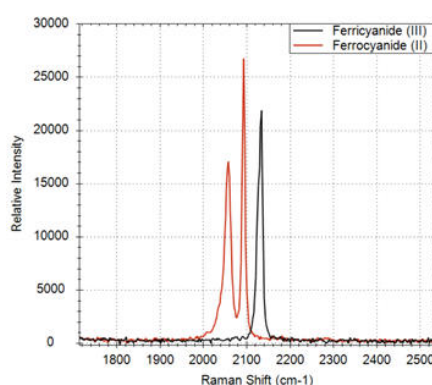


Figure 1. Raman spectra corresponding to solutions of ferricyanide (Fe(III), black) and ferrocyanide (Fe(II), red)

The ferrocyanide spectrum (Figure 1, red) exhibits two Raman bands at 2056 cm^{-1} and 2096 cm^{-1} . The bands are assigned to two different vibration modes of the cyanide ligands (ν_{CN}) with different symmetries (E_g

and A_{1g}) [1]. The spectrum of the ferricyanide solution (Figure 1, black) exhibits only one peak at 2134 cm^{-1} which is the combination of both cyanide vibration modes (E_g and A_{1g}). All peaks are reported in Table 1.

Table 1. Raman shift and associated vibration modes of ferrocyanide ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) and ferricyanide ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) ions as reported in ref. [1] and in this Application Note (bold); **: only one band is observed for these two modes.

Compound	Raman shift (cm^{-1})	Vibration mode	Label
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2062 (2056)	$\nu_{\text{CN}} (\text{E}_g)$	1
	2098 (2096)	$\nu_{\text{CN}} (\text{A}_{1g})$	2
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	2129 (2134**)	$\nu_{\text{CN}} (\text{E}_g)$	3
	2135 (2134**)	$\nu_{\text{CN}} (\text{A}_{1g})$	

The cyclic voltammogram in **Figure 2** shows the typical shape of a reversible diffusion-limited process: the oxidation of ferrocyanide into ferricyanide on the

forward scan, and then the reduction of the formed ferricyanide into ferrocyanide.



Figure 2. Hyphenated EC-Raman cyclic voltammetry: cyclic voltammogram of a ferrocyanide solution at 10 mV/s.

The 17 individual spectra acquired every 100 mV are displayed in **Figure 3**. The first three spectra (cv_01 to cv_03) display only the two peaks assigned to the ferrocyanide ion. From spectrum cv_04 onward (0.3V

vs. Ag/AgCl), peak 3 appears at 2134 cm^{-1} and its intensity decreases until the end of the CV measurement (cv_17).



Figure 3. Hyphenated EC-Raman cyclic voltammetry: series of Raman spectra acquired approximately every 100 mV during the CV (Figure 2). The number in the name of the spectrum in the legend is the index of the spectrum.

For Raman spectra, the peak area is directly related to the concentration of analytes present. The peaks in **Figure 3** were integrated using analytics tools in the BWSpec software and plotted versus potential (**Figure 4**). This plot qualitatively reflects the relative amounts of analytes in the sample volume investigated by the laser near the electrode surface also probed by the laser. In **Figure 4**, the areas of peak 1 at 2056 cm^{-1} (P1, red) and of peak 2 at 2096 cm^{-1} (P2, dark red) are indicative of the ferrocyanide concentration at the interface of electrode and electrolyte. The area of peak 3 (P3, black) indicates the presence of ferricyanide at the electrode/electrolyte interface. The areas of P1 and P2 decrease during the anodic scan and increase again during the cathodic scan

suggesting that the concentration of ferrocyanide in the diffusion layer decreases during its oxidation and is restored to its initial level at the end of the CV. The change in P3 area suggests that the concentration of ferricyanide follows the opposite trend. The maximum concentration of ferricyanide in this experiment is observed around 0.6 V during the forward scan while the ferrocyanide concentration reaches its minimum at the same potential, after the anodic peak in the CV, before the scan is reversed. This part of the CV corresponds to the diffusion-limited region where the concentration of reactant is minimal and the concentration of products reaches a maximum in the diffusion layer [2].



Figure 4. Raman peak areas reported vs. E (V vs. Ag/AgCl) during a CV for ferrocyanide (P1, dark red; P2, red) and ferricyanide (P3, black). The corresponding spectra are visible in Figure 3. The arrows indicate the direction of the scan during the CV.

CONCLUSION

Hyphenated EC-Raman spectroscopy was used in this Application Note to monitor concentration changes in the diffusion layer during the reversible oxidation of a ferrocyanide solution. The change in the intensity of

Raman bands could be correlated to the concentration variations occurring at the working electrode during a cyclic voltammogram of a species in solution.

REFERENCES

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](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 Suisse SA
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

CONFIGURATION



Spectromètre Raman portable i-Raman Plus 532H

L'i-Raman® Plus 532H appartient à notre série primée de spectromètres Raman portables « i-Raman », équipée de notre technologie de spectrométrie intelligente et innovante. Faisant appel à un détecteur à barrette CCD à haute efficacité quantique, avec refroidissement thermoélectrique et une gamme dynamique élevée, ce spectromètre Raman portable fournit des performances exceptionnelles avec un bruit réduit, même avec un temps d'intégration atteignant 30 minutes. Ainsi, les signaux Raman faibles peuvent aussi être mesurés.

Le i-Raman Plus 532H offre la combinaison exclusive d'une large gamme spectrale et d'une haute résolution avec des configurations autorisant des mesures de 65 cm^{-1} à $3\,400 \text{ cm}^{-1}$. Le faible encombrement et la légèreté de structure de ce système peu énergivore lui permettent d'effectuer partout des analyses Raman de qualité recherche. Équipé d'une sonde à fibre optique pour faciliter l'échantillonnage, l'i-Raman Plus peut être utilisé avec un support de cuvette, un microscope vidéo, une table de translation XYZ avec support de sonde ainsi qu'avec notre logiciel d'analyse à variantes multiples BWIQ® et le logiciel d'identification BWID®. Avec le i-Raman Plus, vous avez une solution Raman pérenne de haute fidélité pour l'analyse qualitative et quantitative.



Autolab PGSTAT204

Le PGSTAT204 associe faible encombrement et conception modulaire. Cet appareil comprend un potentiostat/galvanostat de base avec une tension disponible de 20 V et une intensité maximum de 400 mA ou 10 A en association avec le BOOSTER10A. Le potentiostat peut évoluer à tout moment au moyen d'un module complémentaire, comme le module de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) FRA32M.

Le PGSTAT204 est un appareil d'un prix abordable qui trouve toujours une place dans le laboratoire. Il dispose d'entrées et de sorties analogiques et numériques pour contrôler les accessoires Autolab et les appareils externes. Le PGSTAT204 comprend un intégrateur analogique intégré. Associé au logiciel performant NOVA, il peut être utilisé pour la plupart des techniques d'électrochimie standard.