

Application Note AN-EC-031

Monitoraggio dell'ossidazione del ferrocianuro utilizzando le tecniche combinate EC-Raman

L'esecuzione della spettroscopia Raman sulla superficie di un elettrodo durante le misurazioni elettrochimiche (ad esempio, voltammetria a scansione ciclica o lineare e cronoamperometria) può fornire ulteriori informazioni molecolari o strutturali sul processo redox. La sillabazione delle tecniche analitiche sincronizza sia l'acquisizione degli spettri Raman che la misurazione elettrochimica, consentendo ai ricercatori di correlare i processi elettrochimici (EC) ai cambiamenti negli spettri Raman. Questa sillabazione EC-Raman aiuta quindi a

identificare i cambiamenti molecolari indotti dal trasferimento di elettroni.

Questa Application Note mette in evidenza l'uso delle soluzioni combinate Metrohm EC-Raman per monitorare l'ossidazione reversibile del ferrocianuro su un elettrodo d'oro. Le variazioni delle intensità di banda con il potenziale possono essere utilizzate per tenere traccia dei cambiamenti relativi nel profilo di concentrazione di ferrocianuro e ferricianuro sulla superficie dell'elettrodo durante la voltammetria ciclica (CV).

ANALISI SETUP

È stata utilizzata una soluzione di avvio Metrohm EC-Raman comprendente un sistema i-Raman Plus 532H (B&W Tek) e un PGSTAT204 (Metrohm Autolab). Una cella elettrochimica Raman (Redox.me) è stata utilizzata con un disco d'oro come elettrodo di lavoro, filo di platino come controlettrodo e un elettrodo di riferimento Ag/AgCl. La cella è stata riempita con una soluzione di ferrocianuro 50 mmol/L in 0,1 mol/L NaOH e montata su un sistema di campionamento

del microscopio video (B&W Tek) dotato di un obiettivo 20x. Gli spettri Raman sono stati acquisiti con l'i-Raman Plus 532H controllato dal software BWSpec. Gli spettri EC-Raman sono stati acquisiti con un tempo di integrazione di 5 s e una potenza laser del 100% con BWSpec Timeline durante un voltammogramma ciclico. Il CV è stato eseguito da -0,2 V a +0,65 V a partire da 0 V per un ciclo a 10 mV/s.

RISULTATI

Soluzioni di ferrocianuro ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) e ferricianuro ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) sono stati utilizzati per acquisire spettri di

riferimento (Figura 1).

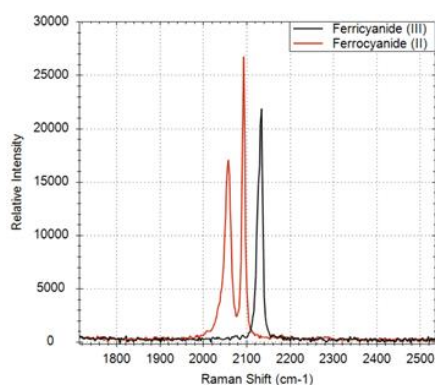


Figure 1. Spettri Raman corrispondenti a soluzioni di ferricianuro (Fe(III), nero) e ferrocianuro (Fe(II), rosso)

Lo spettro del ferrocianuro (Figura 1, rosso) espone due fasce Raman a 2056 cm^{-1} e 2096 cm^{-1} . Le bande sono assegnate a due differenti modalità di vibrazione dei leganti di cianuro (ν_{CN}) con simmetrie diverse (E_g e A_{1g}) [1]. Lo spettro della soluzione di ferricianuro

(Figura 1, nero) presenta un solo picco a 2134 cm^{-1} che è la combinazione di entrambe le modalità di vibrazione del cianuro (E_g e A_{1g}). Tutti i picchi sono riportati in Tabella 1.

Tabella 1. Spostamento Raman e modalità di vibrazione associate del ferrocianuro ([Fe(CN)₆]⁴⁻) e ferricianuro ([Fe(CN)₆]³⁻) ioni come riportato in rif. [1] e nella presente Application Note (grassetto); **: si osserva una sola banda per queste due modalità.

Composto	Turno Raman (cm ⁻¹)	Modalità vibrazione	Etichetta
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	2062 (2056)	$\nu_{\text{CN}} (E_g)$	1
	2098 (2096)	$\nu_{\text{CN}} (UN_{1g})$	2
[Fe(CN) ₆] ³⁻	2129 (2134**)	$\nu_{\text{CN}} (E_g)$	3
	2135 (2134**)	$\nu_{\text{CN}} (UN_{1g})$	

Il voltammogramma ciclico in **figura 2** mostra la forma tipica di un processo reversibile a diffusione limitata: l'ossidazione del ferrocianuro in ferricianuro sulla

scansione in avanti, e quindi la riduzione del ferricianuro formato in ferrocianuro.

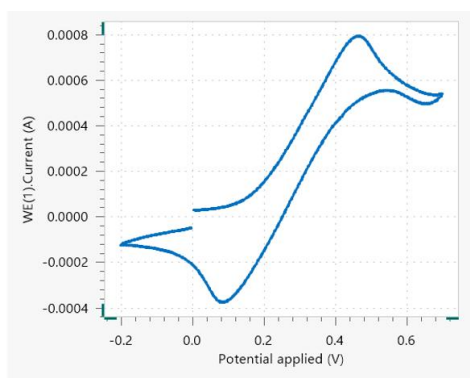


Figure 2. Voltammetria ciclica EC-Raman con trattino: voltammogramma ciclico di una soluzione di ferrocianuro a 10 mV/s.

Vengono visualizzati i 17 spettri individuali acquisiti ogni 100 mV **Figura 3**. I primi tre spettri (da cv_01 a cv_03) mostrano solo i due picchi assegnati allo ione ferrocianuro. Dallo spettro cv_04 in poi (0,3 V contro

Ag/AgCl), il picco 3 appare a 2134 cm⁻¹ e la sua intensità diminuisce fino al termine della misurazione CV (cv_17).

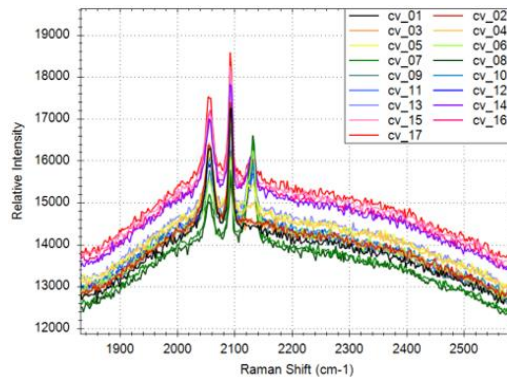


Figure 3. Voltammetria ciclica EC-Raman con trattino: serie di spettri Raman acquisiti circa ogni 100 mV durante il CV (Figura 2). Il numero nel nome dello spettro nella legenda è l'indice dello spettro.

Per gli spettri Raman, l'area del picco è direttamente correlata alla concentrazione di analiti presenti. I picchi dentro la **Figura 3** sono stati integrati utilizzando strumenti di analisi nel software BWSpec e tracciati rispetto al potenziale (**Figura 4**). Questo grafico riflette qualitativamente le quantità relative di analiti nel volume del campione studiato dal laser vicino alla superficie dell'elettrodo rilevata anche dal laser. Nella **Figura 4**, le aree del picco 1 a 2056 cm^{-1} (P1, rosso) e di picco 2 a 2096 cm^{-1} (P2, rosso scuro) sono indicativi della concentrazione di ferrocianuro all'interfaccia tra elettrodo ed elettrolita. L'area del picco 3 (P3, nero) indica la presenza di ferricianuro all'interfaccia elettrodo/elettrolita. Le aree di P1 e P2 diminuiscono durante la scansione anodica e aumentano nuovamente durante la scansione

catodica suggerendo che la concentrazione di ferrocianuro nello strato di diffusione diminuisce durante la sua ossidazione e viene ripristinata al suo livello iniziale alla fine del CV. La variazione dell'area P3 suggerisce che la concentrazione di ferricianuro segue l'andamento opposto. La concentrazione massima di ferricianuro in questo esperimento si osserva intorno a 0,6 V durante la scansione in avanti mentre la concentrazione di ferrocianuro raggiunge il suo minimo allo stesso potenziale, dopo il picco anodico nel CV, prima che la scansione venga invertita. Questa parte del CV corrisponde alla regione di diffusione limitata dove la concentrazione di reagente è minima e la concentrazione di prodotti raggiunge un massimo nello strato di diffusione [2].

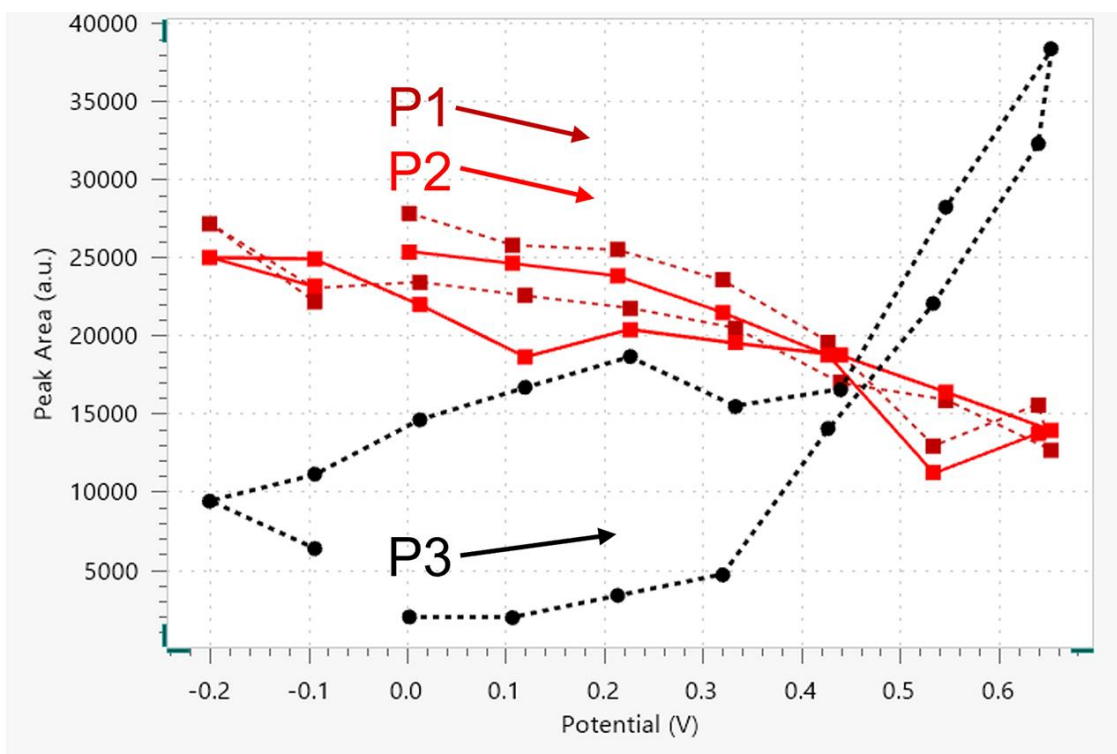


Figure 4. Aree di picco Raman riportate rispetto a E (V vs. Ag/AgCl) durante un CV per ferrocianuro (P1, rosso scuro; P2, rosso) e ferricianuro (P3, nero). Gli spettri corrispondenti sono visibili nella Figura 3. Le frecce indicano la direzione della scansione durante il CV.

CONCLUSIONE

In questa Application Note è stata utilizzata la tecnica combinata EC-Raman per monitorare i cambiamenti di concentrazione nello strato di diffusione durante l'ossidazione reversibile di una soluzione di ferrocianuro. La variazione dell'intensità delle bande

Raman potrebbe essere correlata alle variazioni di concentrazione che si verificano all'elettrodo di lavoro durante un voltammogramma ciclico di una specie in soluzione.

RIFERIMENTI

1. Robinson, J.; Fleischmann, M.; Graves, p. R. La spettroscopia Raman del sistema ferricianuro/ferrocianuro con elettrodi in oro, β -palladio e platino. *J. elettroanale. Chimica. Elettrochimica interfacciale*. **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. Una guida pratica per principianti alla voltammetria ciclica. *J. Chimica. educ.* **2018**, *95* (2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Spettrometro Raman portatile i-Raman Plus 532H

i-Raman[®] Plus 532H fa parte della nostra serie di spettrometri Raman portatili insignita di premi ed è dotata della nostra innovativa tecnologia spettrometrica intelligente. Questo spettrometro Raman portatile utilizza un sensore con array CCD ad elevata efficienza quantica, il raffreddamento termoelettrico e un intervallo dinamico elevato per garantire prestazioni eccezionali con il minimo rumore, anche in caso di tempi di integrazione che arrivano fino a 30 minuti. In questo modo è possibile misurare anche segnali Raman deboli.

Lo strumento i-Raman Plus 532H si caratterizza per la combinazione unica di ampia gamma spettrale ed elevata risoluzione con configurazioni che consentono di effettuare misure da 65 cm^{-1} a 3.400 cm^{-1} . La base piccola, la leggerezza e il consumo ridotto di energia permettono di eseguire analisi Raman dappertutto, a livello di ricerca. i-Raman Plus è dotato di sonda a fibra ottica per un campionamento facile ed è utilizzabile con un supporto per cuvette, un videomicroscopio, un tavolo scorrevole XYZ con supporto per sonda, nonché con il nostro software per l'analisi multivariata BWIQ[®] e il software per l'identificazione BWID[®]. Con lo strumento i-Raman Plus, avrete sempre una soluzione Raman ad alta precisione per l'analisi qualitativa e quantitativa.



Autolab PGSTAT204

Il PGSTAT204 combina il minimo ingombro con un design modulare. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A in combinazione con il BOOSTER10A. Il potenziostato può essere ampliato in qualsiasi momento con un modulo aggiuntivo, per esempio il modulo per la spettroscopia di impedenza elettrochimica FRA32M (EIS).

Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente software NOVA può essere utilizzato per la maggior parte delle tecniche elettrochimiche standard.