

Application Note AN-EC-037

微分电化学质谱

瑞士万通 Autolab 电化学工作站与 Hiden 质谱仪的联用

微分电化学质谱法(DEMS)是一种将电化学实验与质谱法相结合的先进分析技术。该方法可对气态和挥发性电化学反应物、中间体及产物进行实时、原位分析。DEMS 在研究能量转换与存储应用(如燃料电池、电池和电催化过程)中的反应机理和动力学方面具有极高价值。

本应用说明重点介绍了 DEMS 技术本身,以及将 Hiden 质谱仪与 VIONIC 威欧联用,用于在循环伏安法(CV)过程中检测和定量产氢量的组合方案。

引言

能量转换与存储已成为电化学领域的核心应用方向,其应用范围广泛,涵盖电催化、燃料电池和电解等分支。在电催化领域,对用于 CO2还原的新型电催化剂进行性能基准测试时,量化转化频率(turnover rate,即单位时间内生成的物质的量)等参数至关重要。测定转化频率的方法众多,而微分电化学质谱法(DEMS)提供了一种简便的原位分析手段。此外,DEMS 还可拓展为在线电化学质谱法(OEMS,online electrochemical mass spectrometry)。

典型的 DEMS 装置包括半电池、纳米多孔膜和四极杆

质谱仪。在材料科学(尤其是正极材料研究)中,电化学半电池(即电解质溶液中仅使用单一电极)是快速筛选新型材料的常用便捷手段。然而,这类方法提供的原位反应信息较为有限。DEMS 则通过将质谱分析与半电池实验相结合,实现了对气态或挥发性产物(包括反应物和中间体)的定量识别,从而突破了这一局限。与其他联用技术(如光谱电化学)类似,DEMS 将第二种信号(此处为电解质流中的质量离子流)与电极的法拉第电流进行关联,从而为电化学反应提供可靠的、质量分辨的观测结果。

实验部分

实验装置由 DEMS 池、蠕动泵和电解液储液槽组成。电解液为 1 mol/L NaOH 溶液。对电极(CE)为铂电极,工作电极(WE)为溅射在聚四氟乙烯(PTFE)膜上的金电极,参比电极为 Ag/AgCl 电极。关于该电解池及装置的更多信息可参见参考文献 [1]。

质谱分析采用 HPR-40 OEMS 在线质谱系统完成。电化学测试由 VIONIC 威欧执行。INTELLO 中编写的实验步骤如图 1 所示。

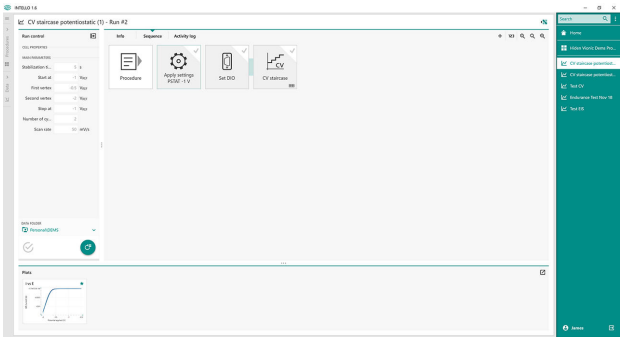


图1. 在 INTELLO 中编写的实验步骤

VIONIC 威欧测得的电压和电流信号,通过电流 - 电压(I- and E-)监测功能发送至质谱仪软件(图 2)。

电流信号通过将 Hiden 电缆的电流输出端(iout)连接至 VIONIC 威欧的 A-OUT1 端口,传输到 Hiden 软件。电位信号则通过将 Hiden 电缆的电位输出端(Eout)连接至 VIONIC 威欧的 A-OUT2 端口提供。Hiden 软件的辅助输入必须按照 Hiden 文档 HA-131-524 进行配置。

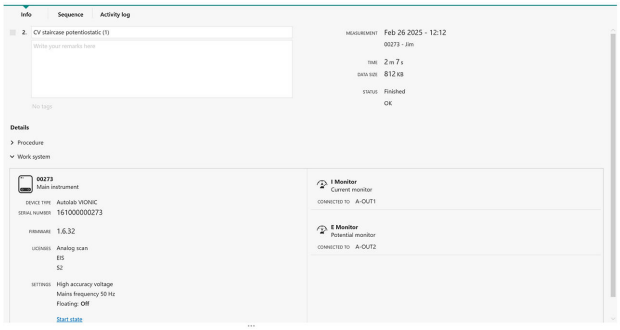


图2. INTELLO 中的工作系统视图，显示 I- and E - 监测功能

同时,应禁用自动电流量程功能,以确保传输至 Hiden 软件的电流信号准确。

通过触发电缆,INTELLO 可触发质谱仪开始扫描。Hiden 软件采用下降沿触发方式。因此,测量前电化学工作站上数字输入输出(DIO)端口的初始 / 结束状态(图 3)应设置为高电平(1),此功能由引脚 5 实现。

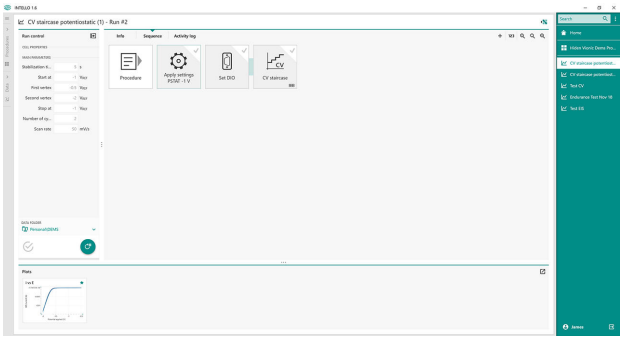


图3. INTELLO 中仪器的结束状态

本实验中使用的定制电缆如图 4 所示。25 针一侧连接至 HPR-40 系统,15 针一侧用于 VIONIC 威欧,另有两个 BNC 连接器分别用于传输电流(I)和电压(E)信号。

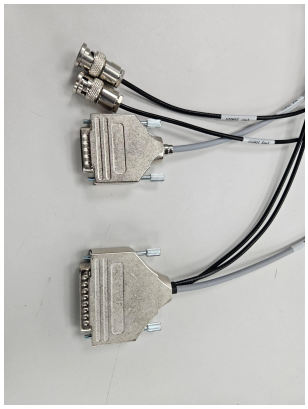


图4. 本系统中使用的 DIO 触发线与 BNC 电缆

在实验程序开始时,应将引脚 5 的状态设置为低电平(0),这一操作通过“设置数字输入输出(Set DIO)”命令完成(图 5)。

所有 Hiden 软件均可接受触发信号,既可作为启动 / 停止自动化事件(MASsoft),也可在触发窗口(QGA 2)中使用。当接收到触发信号时,当前选定的设置文件将自动启动。

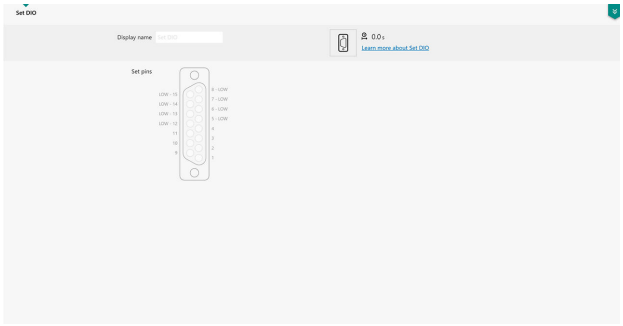


图5. Set DIO 命令详细视图

结果与讨论

在 - 0.5 V 至 - 2 V 的电位区间内进行了循环伏安法(CV)测试(图 6),起始 / 终止电位为 - 1 V(vs AgCl),扫描速率为 50 mV/s。在约 - 1.3 V 之前,CV 曲线无明显特征;当电位达到约 - 1.3 V 时,电解液发生还原反应,触发氢气的产生。

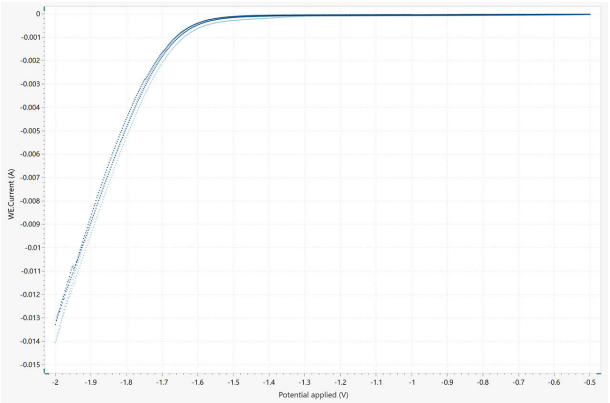


图6 金溅射电极在 1 mol/L NaOH 溶液中的循环伏安曲线

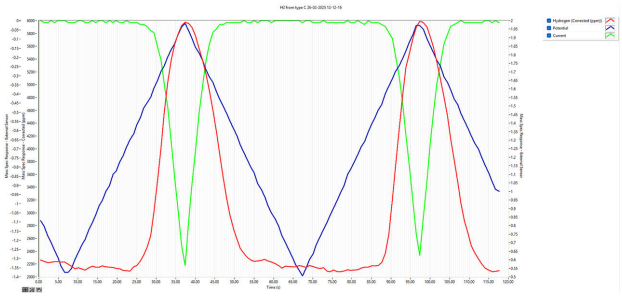


图7 Hiden 软件输出的同步质量（红色）、电位（蓝色）和电流（绿色）信号

同步的质量信号、电流信号和电位 - 时间信号如图 7 所示。在电位达到 - 1.3 V 之前,质量信号无明显变化。信号的上升与极负电位下氢气的产生过程相对应,同时也证实了氢气的生成。

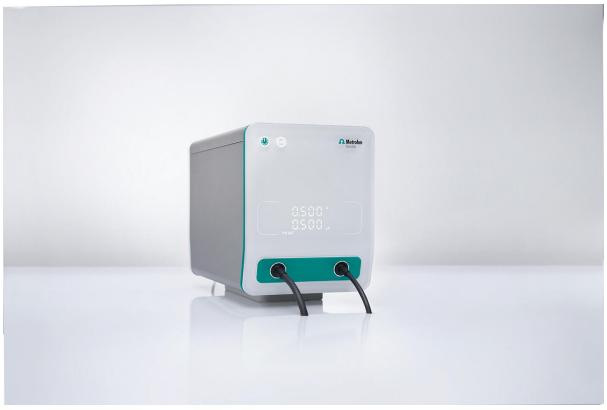
参考信息

1. Clark, E. L.; Bell, A. T. Direct Observation of the Local Reaction Environment during the Electrochemical Reduction of CO_2. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (22), 7012–7020. https://doi.org/10.1021/jacs.8b04058.

CONTACT

Metrohm Taiwan Ltd.
開封街二段 46 號 5 樓
108 台北市
info@metrohm.com.tw

仪器配置



VIONIC

VIONIC 是我们的新一代恒电位仪/恒电流仪,由 Autolab 的新 INTELLO 软件提供动力。

相比目前市场上任何单一仪器,VIONIC 提供了**全面**的组合规格。

- 顺从电压:± 50 V
- 标准电流 ± 6 A
- EIS 频率:达 10 MHz
- 采样间隔:低至 1µs

VIONIC 的价格中通常还包括大多数其他仪器产生的额外费用,例如:

- 电化学阻抗谱 (EIS)
- 可选浮动配件
- 第二测量电极 (S2)
- 模拟扫描