Application Note AN-EC-037

Espectrometría de masas electroquímica diferencial

Integración de potenciostatos Metrohm Autolab con espectrómetros de masas Hiden.

La espectrometría de masas electroquímica diferencial (DEMS) es una técnica analítica avanzada que integra un experimento electroquímico con la espectrometría de masas. Este método permite el análisis en tiempo real e in situ de reactivos, intermedios y productos electroquímicos gaseosos y volátiles. La DEMS es especialmente valiosa para el estudio de mecanismos y cinética de reacción en aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía, como pilas de combustible, baterías y procesos electrocatalíticos.

Esta nota de aplicación destaca tanto la técnica DEMS como la combinación de un espectrómetro de masas Hiden con un VIONIC para detectar y cuantificar la producción de hidrógeno durante un voltamograma cíclico (CV).

INTRODUCCIÓN

La conversión y el almacenamiento de energía se han consolidado como la principal aplicación de la electroquímica. Su aplicación es amplia e incluye ramas como la electrocatálisis, las pilas de combustible y la electrólisis.

En electrocatálisis, al evaluar nuevos electrocatalizadores para la reducción de CO2, es fundamental cuantificar parámetros como la tasa de recambio, es decir, la cantidad de material producido en un tiempo determinado. Existen diversos métodos para determinar la tasa de recambio. La espectrometría de masas electroquímica diferencial (DEMS) ofrece un método sencillo e in situ para ello. La DEMS también puede extenderse a la espectrometría de masas electroquímica en línea (OEMS).

Un sistema típico de DEMS incluye una semicelda, una membrana nanoporosa y un espectrómetro de masas cuadrupolar. En ciencia de materiales (en particular, en estudios de cátodos), las semiceldas electroquímicas, que utilizan un único electrodo en una solución electrolítica, son comunes y resultan convenientes para la rápida evaluación de nuevos materiales. Sin embargo, proporcionan información limitada sobre la reacción in situ. DEMS mejora este proceso analizando el experimento de semicelda mediante espectrometría de masas, identificando cuantitativamente productos gaseosos o volátiles, incluyendo reactivos e intermedios. Al igual que otras técnicas acopladas (por ejemplo, espectroelectroquímica), DEMS correlaciona una segunda senal (en este caso, las corrientes de iones de masa del flujo del electrolito) con la corriente faradaica del electrodo, ofreciendo observaciones fiables y con resolución de masa de las reacciones electroquímicas.

EXPERIMENTAL

El sistema consta de una celda DEMS, una bomba peristáltica y un depósito de electrolito. El electrolito es NaOH 1 mol/L. El contraelectrodo (CE) es de platino, el electrodo de trabajo (WE) es de oro depositado por pulverización catódica sobre una membrana de PTFE, y el electrodo de referencia es Ag/AgCl. Para obtener más información sobre la celda y el sistema, consulte la referencia [1]. El análisis de espectrometría de masas se realiza con el sistema HPR-40 OEMS para espectrometría de masas en línea. La electroquímica se gestiona mediante VIONIC con tecnología INTELLO. El procedimiento utilizado en INTELLO se muestra en la Figura 1.

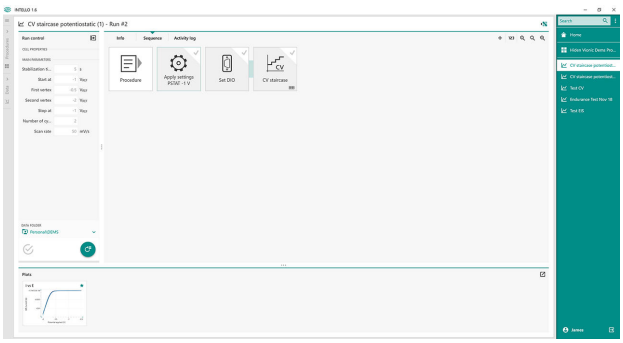


Figura 1. Procedimiento escrito en INTELLO.

Las senales de voltaje y corriente medidas por VIONIC se envían al software del espectrómetro de masas mediante la función de monitorización I y E de INTELLO (Figura 2). La senal de corriente se envía al software Hiden conectando la salida I del cable Hiden al puerto A-OUT1 de VIONIC. La senal de potencial se proporciona al software conectando la salida E del cable Hiden al puerto A-OUT2 de VIONIC. Las entradas auxiliares del software Hiden deben configurarse según el documento HA-131-524 de Hiden.

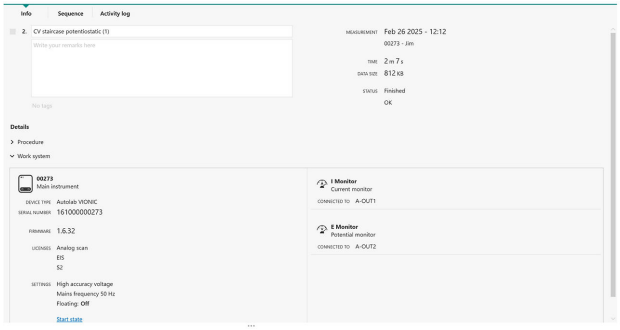


Figure 2. Vista del sistema de trabajo en INTELLO, que muestra la funcionalidad de los monitores I y E.

También se debe desactivar el ajuste automático de la corriente para garantizar que la corriente que se envía al software Hiden sea correcta. Mediante un cable de disparo, INTELLO puede activar el espectrómetro de masas para que comience el escaneo. El software Hiden utiliza un disparador de flanco descendente. Por lo tanto, el estado inicial/final del puerto DIO del potenciostato (Figura 3) antes de la medición debe configurarse en alto (1). Para ello se utiliza el pin 5.

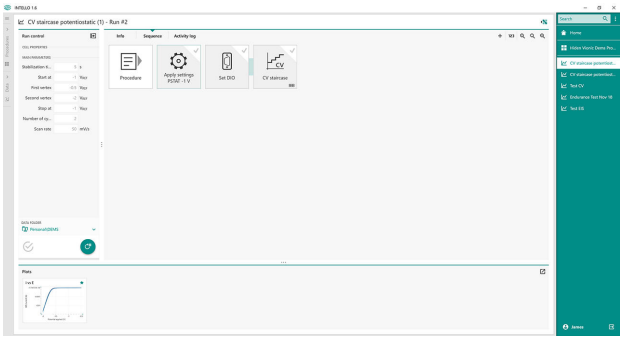


Figura 3. Estado final del instrumento en INTELLO

El cable a medida utilizado en estos experimentos se muestra en la Figura 4. El conector de 25 pines se conecta al sistema HPR-40. El conector de 15 pines es para el VIONIC, y hay dos conectores BNC para las senales I y E, respectivamente.

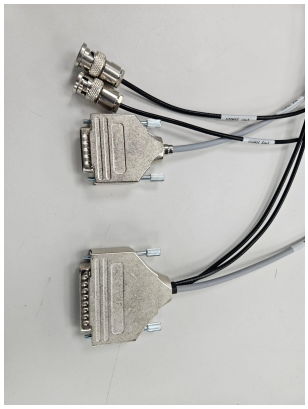


Figura 4. Disparador DIO y cable BNC utilizados en este sistema.

Al inicio del procedimiento, el estado del pin 5 debe cambiarse a bajo (0). Esto se realiza con el comando Set DIO (Figura 5).

Todo el software Hiden permite recibir senales de activación, ya sea como evento de automatización de inicio/parada (MASsoft) o en la ventana de activación (QGA 2). Al recibir la senal de activación, el archivo de configuración seleccionado se iniciará automáticamente.

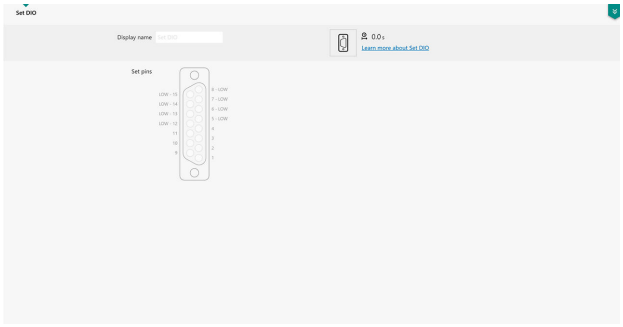


Figura 5. Vista detallada del comando DIO

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó voltametría cíclica (Figura 6) en el rango de -0,5 a -2 V, con un voltaje de inicio/parada de -1 V frente a AgCl. La velocidad de barrido fue de 50 mV/s. No se observan características discernibles en la voltametría cíclica hasta aproximadamente -1,3 V, donde se inicia la producción de hidrógeno mediante la reducción del electrolito acuoso.

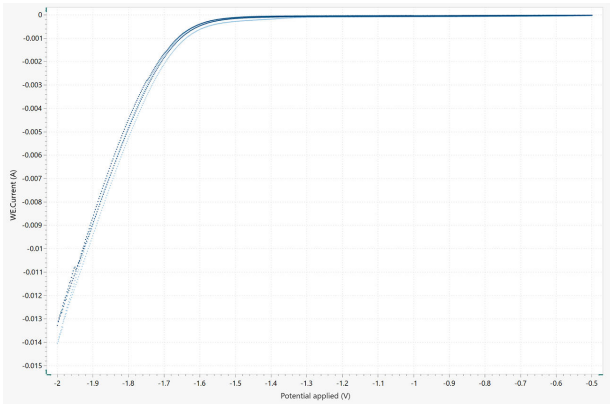


Figura 6. Voltamograma cíclico de NaOH 1 mol/L sobre un electrodo recubierto de oro mediante pulverización catódica.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

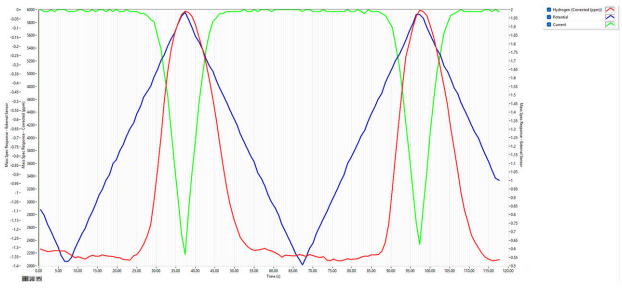


Figure 7. Señales sincronizadas de masa (rojo), potencial (azul) y corriente (verde) del software Hiden.

En la Figura 7 se muestran las senales sincronizadas de masa, corriente y potencial en función del tiempo. No se observa ningún cambio perceptible en la senal de masa hasta alcanzar los -1,3 V. El aumento de la senal corresponde a (y confirma) la producción de hidrógeno a potenciales muy negativos.

REFERENCIA

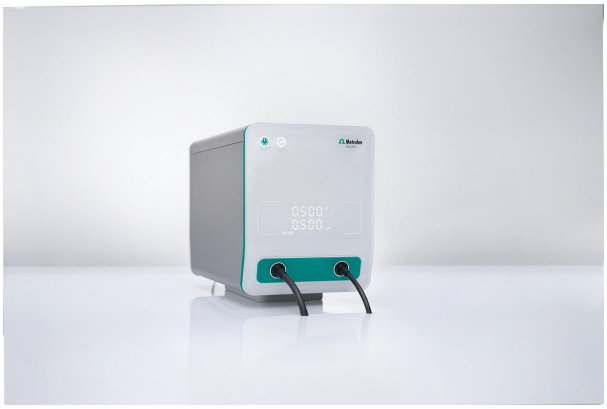
1. Clark, E. L.; Bell, A. T. Observación directa del entorno de reacción local durante la reducción electroquímica de CO2. J. Am. Chem. Soc. 2018, 140 (22), 7012–7020. https://doi.org/10.1021/jacs.8b04058.

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