



Application Note AN-EC-033

Utilizzo della tecnica combinata EC-Raman per studiare un sistema modello

Esempio della riduzione del 4-nitrothiophenol

La combinazione di spettroscopia Raman ed elettrochimica, nota come tecnica combinata EC-Raman, è un potente strumento per i ricercatori. Da questa combinazione è possibile estrarre più informazioni di quelle che si possono ottenere da entrambe le tecniche singolarmente.

4-nitrothiophenol (4-NTP) è una molecola fortemente attiva per Raman che è anche elettrochimicamente attiva. A potenziali leggermente catodici, il 4-NTP subisce una riduzione accoppiata a protoni di sei elettroni a 4-aminothiophenol (4-ATP). Pertanto, la

riduzione può essere facilmente monitorata utilizzando tecniche elettrochimiche tradizionali (ad esempio, voltammetria ciclica) ma anche attraverso le modifiche allo spettro Raman. In passato, 4-NTP è servito come sistema modello per lo studio dell'effetto SERS (spettroscopia Raman potenziata dalla superficie) e ha rilevanza, ad esempio, nelle applicazioni di corrosione [1] ed elettrocatalisi [2].

Questa Application note presenta una procedura dettagliata di un esperimento con la tecnica combinata EC-Raman su 4-NTP.

ANALISI

È stata utilizzata una soluzione Metrohm EC-Raman composta da un potenziostato VIONIC powered by INTELLO e un sistema i-Raman Plus 532H (B&W TEK). È stata impiegata una cella specializzata per EC-Raman (RAMAN ECFC, RedoxMe). La cella è composta da tre elettrodi: un elettrodo di riferimento Ag/AgCl, un Pt wire counter electrode e Au disk working electrode. Un substrato SERS è stato preparato in situ tramite sgrassatura elettrochimica di un elettrodo d'oro. Il 4 ntp è stato immobilizzato come monolayer superficiale, preparato con drop casting sul substrato SERS con oro. L'elettrodo prima dell'utilizzo è stato

lavato con etanolo. Le misure sono condotte in acido solforico 0.05 M.

Tutti gli spettri Raman sono stati acquisiti con un i-Raman Plus 532H controllato dal software BWSpec. È stato eseguito un esperimento a gradini di potenziale in cui il potenziale è stato incrementato da 0,2 V a -0,55 V in incrementi di 0,05 V, di 40 secondi. Gli spettri Raman sono stati acquisiti ad ogni potenziale passaggio. Gli spettri Raman sono stati acquisiti con una potenza laser del 100% con un tempo di integrazione di 10 s e calcolati in media tre volte utilizzando il plug-in BWSpec Timeline.

RISULTATI

Il voltammogramma ciclico (CV) del monostrato 4-NTP è mostrato nella **Figura 1**. Ciò fornisce informazioni su quali potenziali saranno necessari successivamente nell'esperimento della fase potenziale.

Il CV rivela anche un singolo picco catodico irreversibile a circa -0,3 V rispetto ad Ag/AgCl. Questo picco corrisponde alla riduzione completa di 4-NTP a 4-ATP (**Figura 1**, inserto).

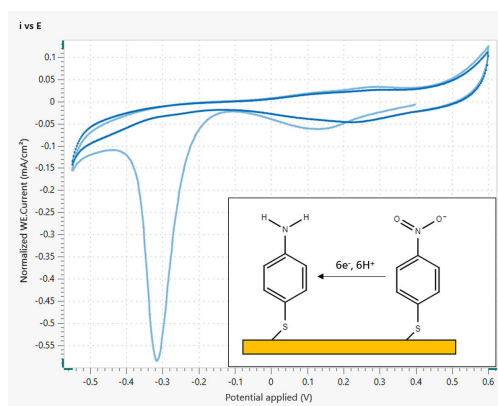


Figure 1. Voltammogramma ciclico di 4-NTP adsorbito su una superficie di Au irruvidita in 0,05 mol/L di acido solforico.

La risposta elettrochimica registrata durante l'esperimento del passo potenziale è mostrata nella **Figura 2**. VIONIC invia impulsi TTL al sistema i-Raman plus che attiva la misurazione di un nuovo spettro all'inizio di ogni passo.

Per motivi di chiarezza, nella **Figura 3** sono mostrati solo il primo e l'ultimo spettro Raman registrato (corrispondenti rispettivamente a 0,2 V e -0,55 V).

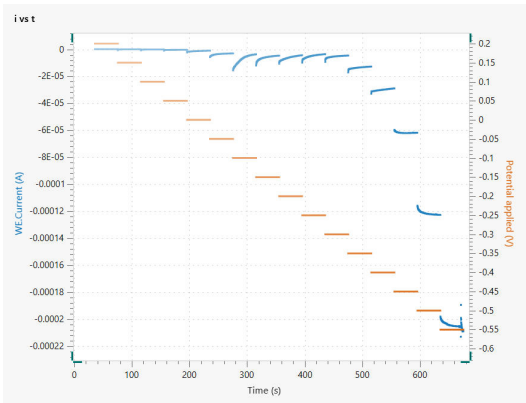


Figure 2. La risposta elettrochimica del monostato 4-NTP registrata durante l'esperimento del potenziale Step in acido solforico 0,05 mol/L.

La trasformazione di 4-NTP in 4-ATP è più facilmente riconoscibile dalla perdita della modalità di stretching di NO₂ a 1337 cm⁻¹. Anche la modalità di allungamento C-C a 1572 cm⁻¹ nel 4-NTP si sposta verso numeri d'onda più alti nel 4-ATP (1578 cm⁻¹). Un'assegnazione completa delle bande osservate è fornita nella **Tabella 1**.

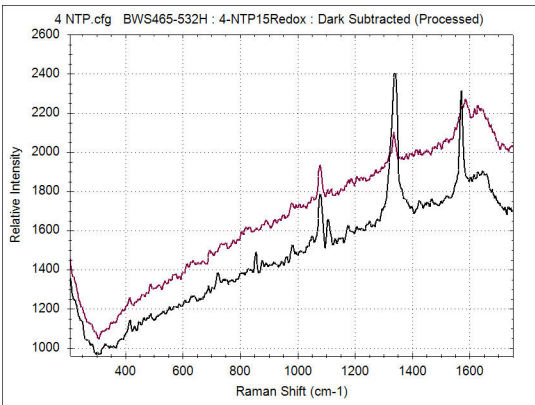


Figure 3. Spettri Raman acquisiti al primo e all'ultimo passaggio potenziale durante l'esperimento del passaggio potenziale (Figura 2).

Tabella 1. Spostamenti Raman e modalità di vibrazione associate [3,4] di 4-NTP e 4-ATP misurati durante questo esperimento.

Compound	Raman Shift (cm ⁻¹)	Vibration Mode
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

CONCLUSIONE

È stata mostrata una procedura dettagliata di un esperimento modello per EC-Raman utilizzando l'esempio del 4-nitrothiophenol. Sebbene la molecola stessa sia utile per testare nuovi materiali per l'effetto SERS, EC-Raman offre ai ricercatori un modo conveniente per monitorare la riduzione della

molecola.

In generale, la tecnica combinata EC-Raman fornisce eccellenti informazioni molecolari sulle reazioni di trasferimento di elettroni che si verificano nelle molecole organiche.

RIFERIMENTI

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

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



VIONIC

VIONIC è il nostro potenziostato/galvanostato di nuova generazione, con il nuovo software di Autolab INTELLO.

VIONIC offre la **combinazione di caratteristiche tecniche più versatile di qualsiasi altro strumento singolo** disponibile al momento sul mercato.

- Tensione conforme: ± 50 V
- Corrente standard ± 6 A
- Frequenza EIS: fino a 10 MHz
- Intervallo di campionatura fino a 1 μ s

Nel prezzo di VIONIC sono incluse anche funzioni che normalmente rappresenterebbero un costo aggiuntivo con la maggior parte degli altri strumenti quali ad esempio:

- Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)
- Modalità flottante selezionabile
- Secondo elettrodo di rilevamento (S2)
- Scansione analogica



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.