



Application Note AN-EC-037

Spettrometria di massa elettrochimica differenziale

Integrazione dei potenziostati Metrohm Autolab con gli spettrometri di massa Hiden

La spettrometria di massa elettrochimica differenziale (DEMS) è una tecnica analitica avanzata che integra un esperimento elettrochimico con la spettrometria di massa. Questo metodo consente l'analisi in situ e in tempo reale di reagenti, intermedi e prodotti elettrochimici gassosi e volatili. La DEMS è particolarmente utile per studiare i meccanismi e le cinetiche di reazione nelle applicazioni di conversione

e accumulo di energia, come celle a combustibile, batterie e processi elettrocatalitici.

Questa nota applicativa evidenzia sia la tecnica DEMS stessa sia la combinazione di uno spettrometro di massa Hiden con un VIONIC utilizzato per rilevare e quantificare la produzione di idrogeno durante un voltammogramma ciclico (CV).

La conversione e l'accumulo di energia sono diventati la principale applicazione dell'elettrochimica. Il suo campo di applicazione è ampio e comprende rami dell'elettrocatalisi, delle celle a combustibile e dell'elettrolisi.

Nell'elettrocatalisi, quando si confrontano nuovi elettrocatalizzatori per la riduzione di CO_2 è importante quantificare parametri come il tasso di turnover, ovvero la quantità di materiale prodotta in un dato intervallo di tempo. Esistono molti approcci per determinare il tasso di turnover. La spettrometria di massa elettrochimica differenziale (DEMS) offre un metodo semplice e *in situ* per farlo. La DEMS può anche essere estesa alla OEMS (spettrometria di massa elettrochimica online).

Una tipica configurazione DEMS include una semicella, una membrana nanoporosa e uno

spettrometro di massa a quadrupolo. Nella scienza dei materiali (in particolare negli studi sui catodi), le semicelle elettrochimiche, che utilizzano un singolo elettrodo in una soluzione elettrolitica, sono comuni e convenienti per lo screening rapido di nuovi materiali. Tuttavia, forniscono informazioni limitate sulla reazione *in situ*. DEMS migliora queste informazioni analizzando l'esperimento della semicella con spettrometria di massa, identificando quantitativamente i prodotti gassosi o volatili, inclusi reagenti e intermedi. Come altre tecniche ibride (ad esempio, la spettroelettrochimica), DEMS correla un secondo segnale (in questo caso le correnti ioniche di massa del flusso elettrolitico) con la corrente faradica dell'elettrodo, offrendo osservazioni affidabili e risolte in massa delle reazioni elettrochimiche.

ANALISI

L'impianto è costituito da una cella DEMS, una pompa peristaltica e un serbatoio elettrolitico. L'elettrolita è 1 mol/L di NaOH. L'elettrodo di riferimento è platino, l'elettrodo di riferimento è oro spruzzato su una membrana in PTFE e l'elettrodo di riferimento è Ag/AgCl. Ulteriori informazioni sulla cella e sull'impianto sono disponibili nel riferimento bibliografico fornito [1]. L'analisi di spettrometria di massa viene condotta con il sistema HPR-40 OEMS per spettrometria di massa online. L'elettrochimica è gestita da VIONIC powered by INTELLO. La procedura utilizzata in INTELLO è mostrata in **Figure 1**.

I segnali di tensione e corrente misurati da VIONIC vengono inviati al software dello spettrometro di massa utilizzando la funzionalità di monitoraggio I ed E- di INTELLO (**Figure 2**). Il segnale di corrente viene inviato al software Hiden collegando l'uscita iout del cavo Hiden alla porta A-OUT1 di VIONIC. Il segnale di potenziale viene fornito al software collegando l'uscita Eout del cavo Hiden alla porta A-OUT2 di VIONIC. Gli ingressi ausiliari del software Hiden devono essere configurati secondo il documento Hiden HA-131-524.

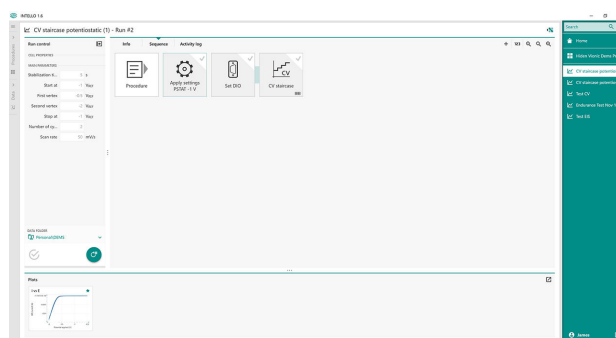


Figure 1. Procedure written in INTELLO.

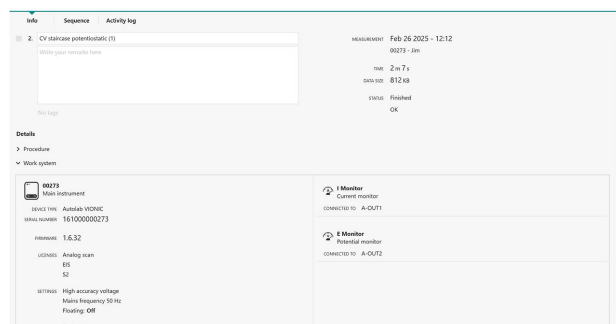


Figure 2. Vista del sistema di lavoro in INTELLO, che mostra le funzionalità dei monitor I ed E.

Anche la regolazione automatica della corrente dovrebbe essere disabilitata per garantire che la corrente trasmessa al software Hiden sia corretta. Utilizzando un cavo di trigger, INTELLO è in grado di attivare lo spettrometro di massa per iniziare la scansione. Il software Hiden utilizza un trigger a fronte di discesa. Lo stato iniziale/finale della porta DIO sul potenziostato (**Figura 3**) prima della misurazione dovrebbe quindi essere impostato su alto (1). Il pin 5 viene utilizzato a questo scopo.

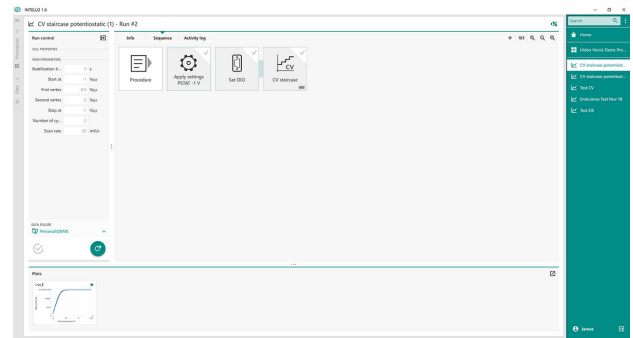


Figure 3. Stato finale dello strumento in INTELLO.

Il cavo su misura utilizzato in questi esperimenti è mostrato in **Figura 4**. Il lato a 25 pin si collega al sistema HPR-40. Il lato a 15 pin è per il VIONIC e sono presenti due connettori BNC rispettivamente per i segnali *I* ed *E*.



Figure 4. In questo sistema vengono utilizzati trigger DIO e cavo BNC.

All'inizio della procedura, lo stato del pin 5 dovrebbe essere modificato in basso (0). Questo viene fatto con un comando Set DIO (**Figura 5**).

Tutti i software Hiden sono in grado di accettare i trigger come eventi di automazione Start/Stop (MASsoft) o nella finestra di trigger (QGA 2). Quando viene ricevuto il segnale di trigger, il file di configurazione selezionato verrà avviato automaticamente.

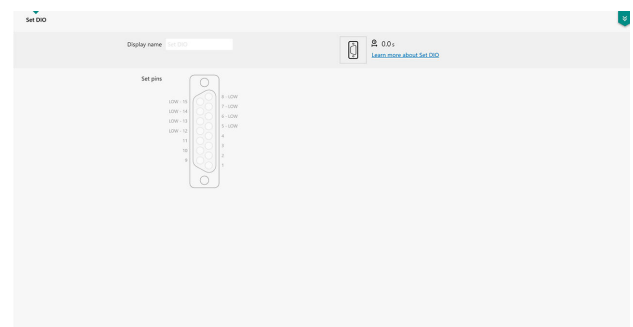


Figure 5. Imposta la vista dettagliata del comando DIO.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La voltammetria ciclica (Figura 6) è stata condotta nell'intervallo compreso tra -0,5 e -2 V, con una tensione di start/stop di -1 V rispetto all'AgCl. La velocità di scansione era di 50 mV/s. Non si osservano caratteristiche evidenti nella CV fino a circa -1,3 V, dove la produzione di idrogeno viene innescata dalla riduzione dell'elettrolita acquoso.

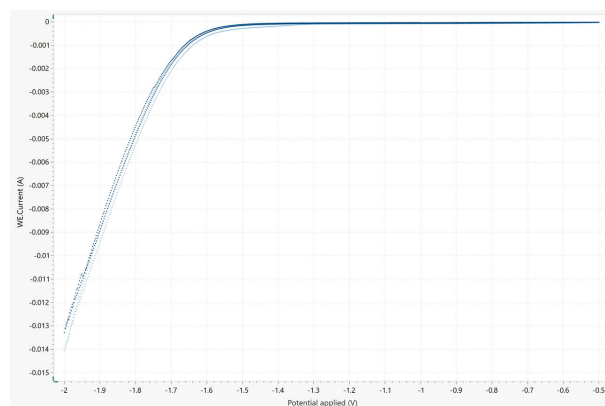


Figure 6. Voltammogramma ciclico di 1 mol/L di NaOH su un elettrodo rivestito di Au.

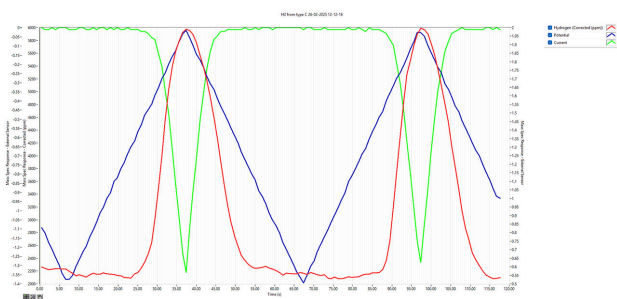


Figure 7. Segnali sincronizzati di massa (rosso), potenziale (blu) e corrente (verde) dal software Hiden.

I segnali sincronizzati di massa, corrente e potenziale in funzione del tempo sono mostrati nella Figura 7. Non si osserva alcuna variazione percettibile nel segnale di massa fino al raggiungimento di -1,3 V. L'aumento del segnale corrisponde (e conferma) alla produzione di idrogeno ai potenziali molto negativi.

RIFERIMENTI

1. Clark, E. L.; Bell, A. T. Direct Observation of the Local Reaction Environment during the Electrochemical Reduction of CO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (22), 7012–7020. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04058>.

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