

Fluoreszenz-Spektroelektrochemie von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ bei semi-infiniter Diffusion

Spektroelektrochemische Techniken kombinieren die gleichzeitige Aufzeichnung elektrochemischer und spektroskopischer Daten. Dadurch können Informationen über verschiedene Eigenschaften elektroaktiver Spezies oder elektrochemischer Prozesse erhalten werden. Das besondere Merkmal dieser Techniken ist die Möglichkeit, aus den elektrochemischen Vorgängen zeitaufgelöste spektroskopische Informationen in situ zu gewinnen. Obwohl der häufig verwendete Dünnschicht-Aufbau für einige Anwendungen nützlich sein kann, ist das

damit verbundene Diffusionsverhalten manchmal nicht erwünscht. Ein Zustand mit semi-infiniter Diffusion wäre zur Verfolgung elektrochemischer Reaktionen besser geeignet. In dieser Application Note wird das Metrohm DropSens SPELEC-Gerät zusammen mit dem FLUORESCENCE KIT für die zeitaufgelöste Überwachung elektrochemischer Reaktionen bei semi-infiniter Diffusion verwendet, indem Fluoreszenz-Spektroelektrochemie am Redoxpaar $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ durchgeführt wird.

AUSRÜSTUNG

Das vielseitige und kompakte Messinstrument **SPELEC** wurde für die Durchführung des Lumineszenz-Spektroelektrochemie-Experiments verwendet. Der Rest des Aufbaus besteht aus einer 395 nm-LED (Ref. LEDVIS395) in Kombination mit dem Fluoreszenz-Kit für siebgedruckte Elektroden (Ref. FLKITSPE) - einschließlich eines optischen Hoch- und Tiefpassfilters, einer Reflexionssonde (Ref. RPROBE-

VIS-UV) in naher Position zur Elektrodenoberfläche (Epilumineszenzmodus) und einer spektroelektrochemischen Reflexionszelle für siebgedruckte Elektroden (REFLECELL).

Für die elektrochemischen Reaktionen wurden siebgedruckte Kohlenstoffelektroden (Ref. 110) verwendet.



Abbildung 1. Der SPELEC-Aufbau, der für die Fluoreszenz-Spektroelektrochemie-Messungen verwendet wurde

METHODEN

Für die spektroelektrochemischen Experimente wurden siebgedruckte Elektroden (Ref. DRP-110) und als Messlösung 40 µl einer 2 mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Lösung

(gelöst in 0,1 M KNO_3) verwendet. Die Redox-Prozesse des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ Paares wurden mittels zyklischer Voltammetrie ermittelt.

ERGEBNISSE

Bewertung des semi-infiniten Diffusionsverhaltens

Zunächst wurden Cyclovoltammetrie-Experimente durchgeführt, um zu überprüfen, ob die elektrochemische Reaktion des Redoxpaares $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ dem Prinzip der semi-infiniten Diffusion folgt. Die Abbildung zeigt die zyklischen Voltammogramme bei verschiedenen Scanraten und

die lineare Beziehung zwischen dem anodischen Peakstrom und der Quadratwurzel der Scanrate. Da das System der Randles-Sevcik-Gleichung (Gl. 1) für eine planare Elektrode und reversible Prozesse folgt, ist damit bewiesen, dass semi-infinite Diffusion unter den experimentellen Bedingungen vorliegt.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

wobei i_p der Peakstrom, n die Anzahl der Elektronen, A die elektroaktive Elektrodenfläche, C die

Gesamtkonzentration der Spezies, D der Diffusionskoeffizient und v die Scanrate ist.

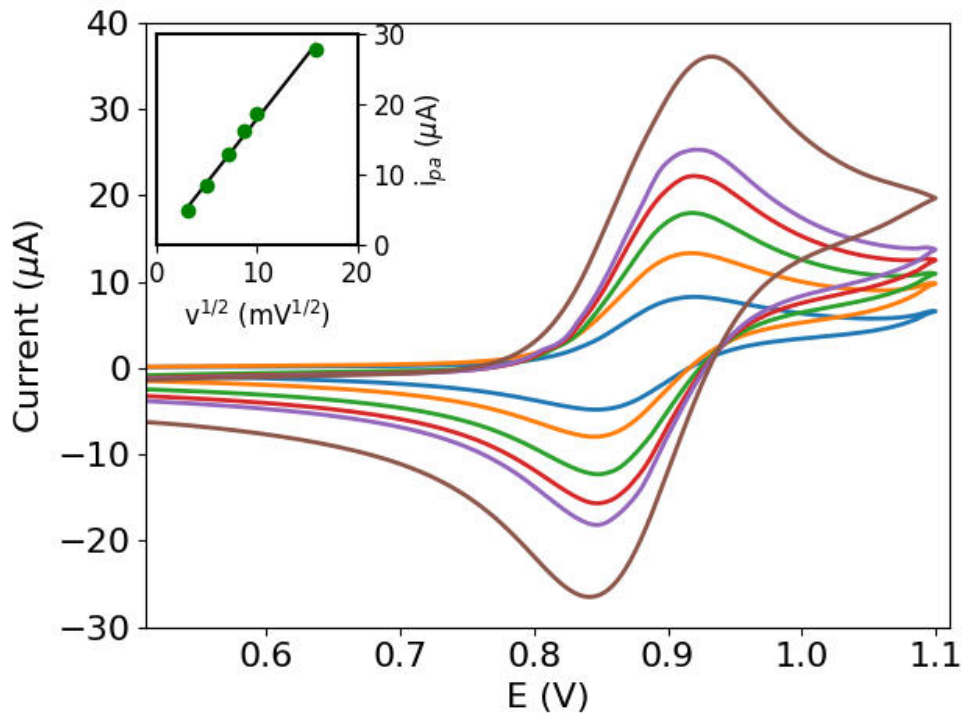


Abbildung 2. Zyklische Voltammogramme bei verschiedenen Scanraten.

Spektroelektrochemische Überwachung der $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ Redoxreaktion

Die elektrochemische Reaktion des Redoxpaares $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ kann durch Lumineszenz-

Spektroelektrochemie überwacht werden, da die reduzierte Spezies lumineszierend, die oxidierte Spezies jedoch nicht lumineszierend wirkt (elektroluminochrome Spezies).



Wie die Abbildung zeigt, nahm die anfängliche Lumineszenzemission nach der Oxidationsreaktion ab und stieg bei der anschließenden Reduktionsreaktion wieder an. Die Entwicklung der Emission wird noch deutlicher, wenn man die Änderung der abgeleiteten

Lumineszenzemission bezogen auf das Potential darstellt. Diese Ergebnisse zeigen die gute Korrelation zwischen den elektrochemischen Reaktionen und der Lumineszenzreaktion während der Experimente.

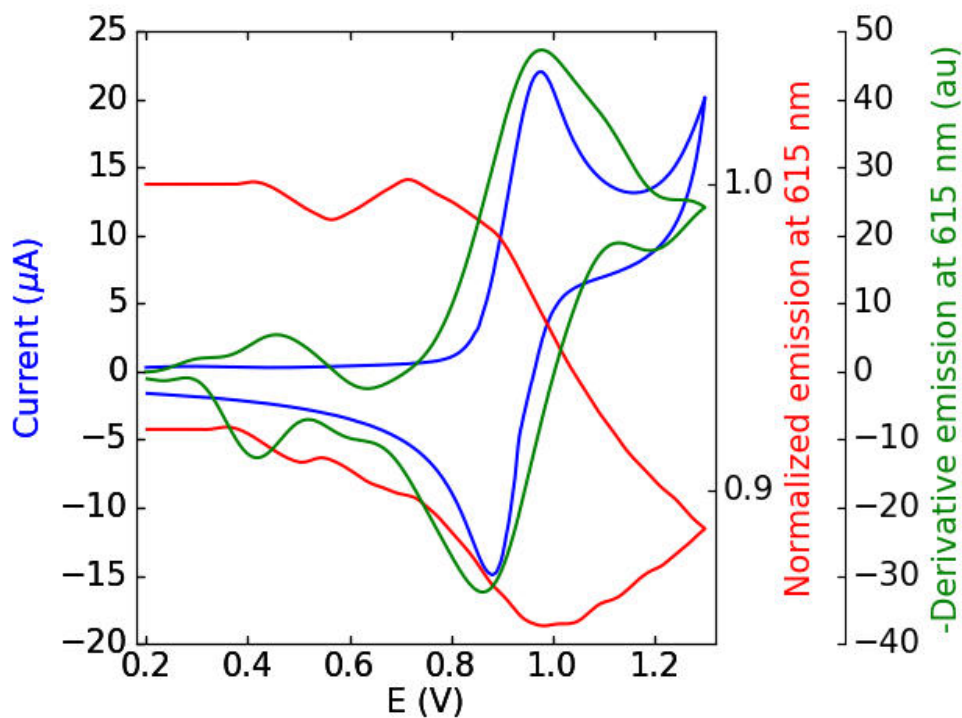


Abbildung 3. Überlagertes zyklisches Voltammogramm (blau), Voltabsorptogramm (grün) und abgeleitetes Voltabsorptogramm (rot).

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

Zugehörige Dokumente

[Broschüre zu LEDVIS395 und FLKITSPE](#)

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

GERÄTEKONFIGURATION



SPELEC UV-VIS-Messgerät (200 - 900 nm)

SPELEC ist ein Messgerät zur Durchführung spektroelektrochemischer Messungen. Es kombiniert in nur einer Box eine Lichtquelle, einen Bipotentiostat/Galvanostat und ein Spektrometer (UV/VIS-Wellenlängenbereich: 200 - 900 nm) mit einer dedizierten spektroelektrochemischen Software, die eine Synchronisation optischer und elektrochemischer Experimente ermöglicht.



Fluoreszenz-Kit

Kit zur Durchführung von Fluoreszenzversuchen bestehend aus 2 kurzen optischen Fasern (600 µm) mit SMA-905-Anschlüssen, 2 optischen Filtern jeweils für eine Wellenlänge von 230-500 nm und 300-750 nm sowie 2

Haltern für die Filter.

Vervollständigen Sie Ihren Aufbau mit dem erforderlichen Anregungslicht je nach zu analysierendem Bereich (Ref. LEDUV275, LEDVIS395 oder LEDRGB).

Für die Durchführung von Fluoreszenzspektroskopie-Versuchen gekoppelt mit Spektroelektrochemie (Ref. SPELEC) mit Dickfilmelektroden benötigen Sie eine geeignete Reflexionssonde (RPROBE) und Reflexionszelle (REFLECELL).



LED-Licht VIS 395 nm

LED-Licht mit einer Wellenlänge von 395 nm



Fluoreszenz-Kit für Dickfilmelektroden

Kit für Forscher, die an der Durchführung von Fluoreszenzspektroskopie-Versuchen mit Dickfilmelektroden interessiert sind (enthält 2 Lichtleiter (600 nm) mit SMA-905-Anschlüssen, 2 Lichtleiter 230 - 500 und 300 - 750 nm, 2 Halter, 1 RPROBE-VIS-UV und 1 REFLECELL).



Dickfilmelektrode aus Kohlenstoff

Dickfilmelektrode aus Kohlenstoff (AUX: C; REF: Ag).. Für das Arbeiten mit Mikrovolumen einsetzbar sowie für dezentrale Analysen oder die Entwicklung spezifischer Sensoren geeignet.