

Spektroelektrochemische Messungen

Die Spektroelektrochemie ist eine experimentelle Methode, bei der eine elektrochemische Messung mit einer spektroskopischen In-situ-Messung gekoppelt wird. Die spektroskopische Messung kann dabei entweder zur Messung der Transmission oder der Absorption eingesetzt werden. Das von der Lichtquelle ausgestrahlte Licht wird dazu verwendet,

die unmittelbare Umgebung der in der Zelle befindlichen Arbeitselektrode zu untersuchen. Die spektroskopische Messung liefert nützliche ergänzende Informationen während einer elektrochemischen Messung und kann dazu verwendet werden, Reaktionszwischenprodukte oder Produktstrukturen zu identifizieren.

WAHL DES SPEKTROPHOTOMETERS

Für diese Application Note wurde das Autolab-Spektrophotometer verwendet (siehe **Abbildung 1**). Dieses Gerät ist direkt in die NOVA-Software integriert und kann während einer elektrochemischen Messung von Nova über eine USB-Schnittstelle gesteuert werden.

Jedes Mal, wenn der Autolab-Potentiostat einen TTL-Puls über ein spezielles Kabel an das Spektrophotometer sendet, kann dieses ein Spektrum in dem angegebenen Bereich aufnehmen.



Abbildung 1 Das Autolab-Spektrophotometer.

Die in der Application Note beschriebenen Messungen werden im Transmissionsmodus durchgeführt. Das Spektrophotometer ist über Lichtleiter mit einem Küvettenhalter verbunden, der Küvettenhalter wiederum über Lichtleiter mit einer

Autolab-Lichtquelle. Die Lichtquelle deckt einen Bereich von 200 nm bis 2500 nm ab und wird über ein spezielles Kabel an den Autolab-Potentiostaten angeschlossen, so dass der Shutter der Lichtquelle mittels eines TTL-Pulses gesteuert werden kann.

EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

Die elektrochemische Küvette ist mit einer Pt-Netz-Arbeitselektrode und einer Pt-Gegenelektrode ausgestattet. Als Referenzelektrode dient eine kleine Ag/AgCl-Elektrode (mit $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ befüllt), die in den Deckel der Küvette eingesetzt wird. Die optische Weglänge beträgt 1 mm. Die Küvette wird mit 0,05 M

Kaliumferrocyanidlösung ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) befüllt. Diese Lösung hat eine blassgelbe Farbe. Wenn das Kaliumferrocyanid zu Kaliumferricyanid ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) oxidiert wird, färbt sich die Lösung orange. Diese Elektronenübertragungsreaktion kann daher durch Spektroskopie mit sichtbarem Licht verfolgt werden.

Der Messbereich des Spektrophotometers ist in der Software festgelegt, siehe **Abbildung 2**. Die elektrochemischen Messungen wurden mit der Linear-Sweep-Voltammetrie (LSV) durchgeführt. Während der elektrochemischen Messung wird alle 10 Datenpunkte ein Trigger an das Spektrophotometer gesendet und dabei ein einzelnes Spektrum aufgenommen, wobei die in der Software festgelegten Einstellungen verwendet werden (siehe **Abbildung 2**).

Spectrophotometer display

Start wavelength	175	nm
Stop wavelength	1333	nm
Integration time	10	ms
Number of averages	1	
Measurement mode	Continuous	

Start

Abbildung 2. Softwareeinstellungen für die Steuerung des Spektrophotometers.

Zu Beginn der Messung werden zwei zusätzliche Messungen durchgeführt, um das Dunkelspektrum (blaue Linie in **Abbildung 3**) und das

Referenzspektrum (rote Linie in **Abbildung 3**) aufzunehmen.

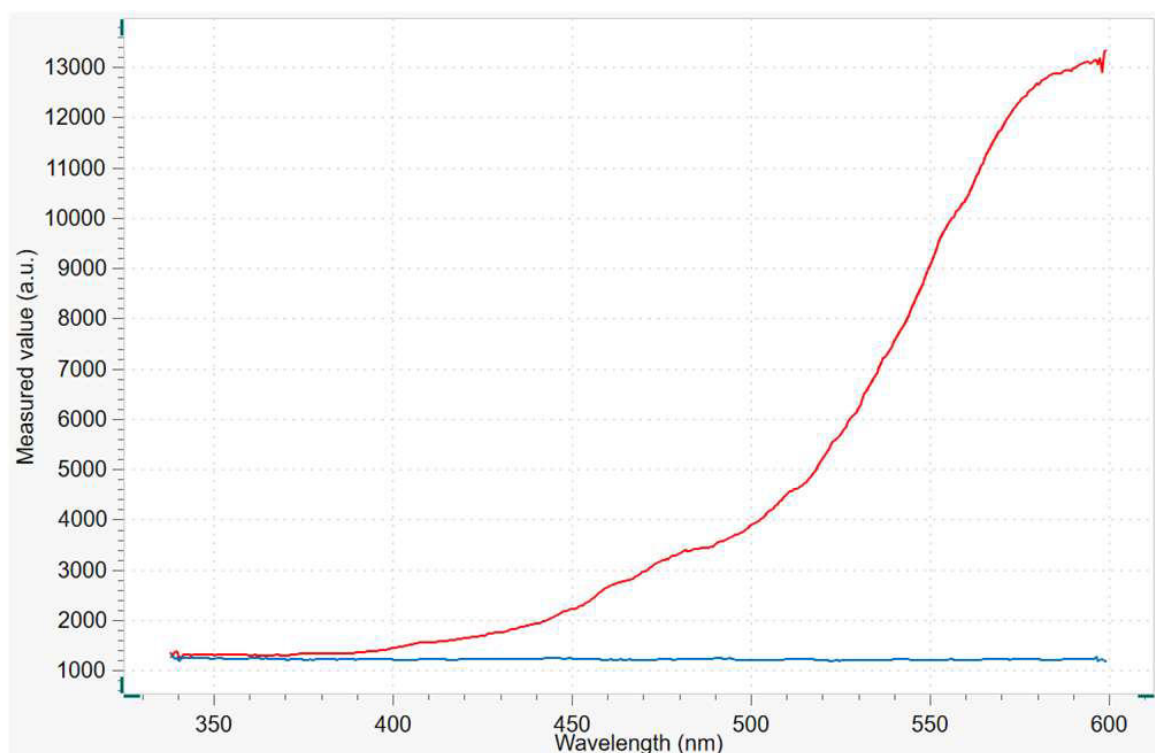


Abbildung 3. Dunkelspektrum (blaue Linie) und Referenzspektrum (rote Linie), aufgenommen zu Beginn der Messung.

Für das gesamte Experiment wird ein einziges Dunkelspektrum und Referenzspektrum aufgezeichnet. Diese Spektren werden beim

Startpotential der Linear-Sweep-Voltammetrie-Messung aufgezeichnet.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Abbildung 4 zeigt eine typische LSV-Messkurve für das System Ferrocyanid/Ferricyanid.

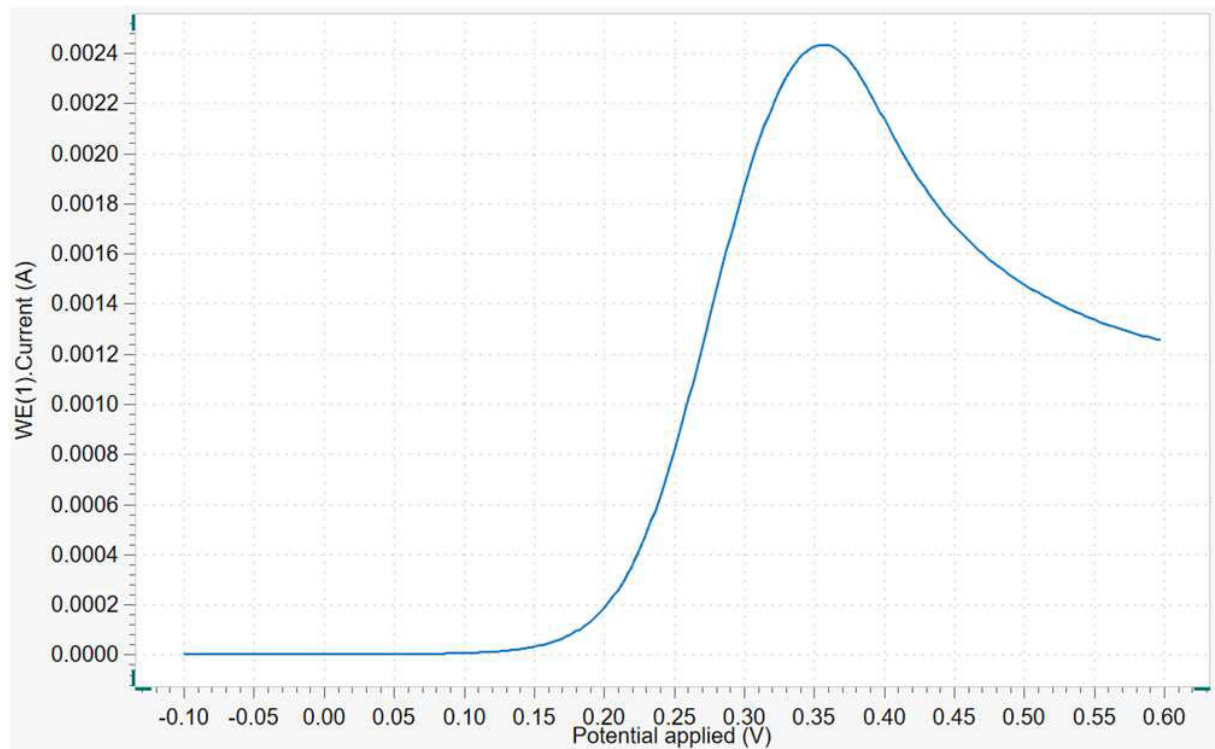


Abbildung 4. Typisches Linear-Sweep-Voltammogramm für die Oxidation von Ferrocyanid.

Am Ende der Linear-Sweep-Voltammetrie-Messung werden die spektroskopischen Daten vom Spektrophotometer abgerufen und mit den

elektrochemischen Messdaten korreliert. Die gemessene Intensität wird anhand der folgenden Gleichung in die Extinktion A umgerechnet:

$$A = -\log\left(\frac{I - I_{Dark}}{I_{Reference} - I_{Dark}}\right) \quad 1$$

Dabei ist I (a. u.) die gemessene Intensität, I_{Dark} (a. u.) die gemessene Intensität des Dunkelspektrums und $I_{\text{Reference}}$ (a. u.) die gemessene Intensität des Referenzspektrums. . **Abbildung 5** zeigt eine Überlagerung von Spektren, die während des Scans in

positive Richtung aufgenommen wurden. Die Spektren zeigen dabei einen Anstieg der Absorption bei 425 nm mit zunehmender Spannung, was der Bildung der oxidierten Form von Ferrocyanid entspricht.

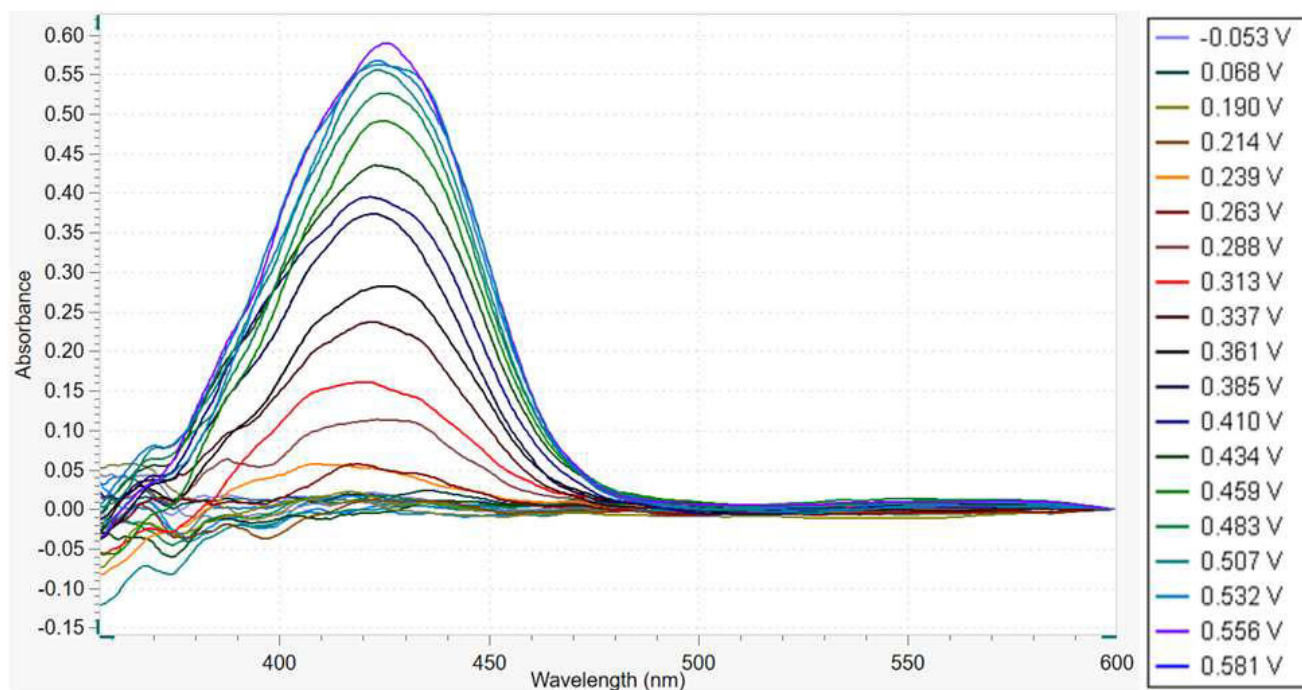


Abbildung 5. Überlagerung der zwischen 360 nm und 600 nm aufgezeichneten Spektren für die in positive Richtung ansteigenden Potentialwerte.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Der Anstieg der Absorption bei 425 nm korreliert mit der Farbverschiebung von gelb nach orange, die bei

der Oxidation des Fe(II)- zu Fe(III)-Komplexes beobachtet wurde.

FAZIT

Die NOVA-Software von Autolab ermöglicht die direkte Integration von Autolab-Spektrophotometern und -Lichtquellen. In Verbindung mit einer geeigneten elektrochemischen Küvette ermöglicht die Kombination dieser Geräte mit einem beliebigen Autolab-Potentiostaten/Galvanostaten die Durchführung spektroelektrochemischer Messungen

mit einer einzigen praktischen Software. Die während der Messung gewonnenen spektroskopischen Daten können direkt mit den elektrochemischen Daten korreliert werden und ermöglichen die Erstellung von 3D-Diagrammen, die die spektroskopischen Daten mit den elektrochemischen Daten kombinieren.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

GERÄTEKONFIGURATION



Autolab PGSTAT204

Der Autolab PGSTAT204 vereint eine kleine Standfläche mit modularer Bauweise. Das Gerät enthält einen Potentiostaten/Galvanostaten mit einer Ausgangsspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 400 mA oder 10 A in Kombination mit dem BOOSTER10A. Der Potentiostat kann jederzeit um ein zusätzliches Modul erweitert werden, z. B. dem FRA32M, einem Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

Der PGSTAT204 ist ein kostengünstiges Gerät, das überall im Labor aufgestellt werden kann. Analoge und digitale Ein- und Ausgänge zum Steuern von Autolab-Zubehör und Peripheriegeräten sind verfügbar. Der PGSTAT204 enthält einen eingebauten Analogintegrator. In Kombination mit der leistungsfähigen Software NOVA kann er für die meisten Standardmessverfahren in der Elektrochemie eingesetzt werden.



Autolab PGSTAT302N

Dieser Hochleistungspotentiostat/Galvanostat mit einer Klemmspannung von 30 V und einer Bandbreite von 1 MHz ist in Verbindung mit unserem FRA32M-Modul speziell für die elektrochemische Impedanzspektroskopie geeignet.

Der PGSTAT302N ist der Nachfolger des beliebten PGSTAT30. Die maximale Stromstärke liegt bei 2 A. Mit dem BOOSTER20A kann der Stromstärkebereich auf 20 A erweitert werden. Die Stromauflösung beträgt 30 fA in einem Stromstärkebereich von 10 nA.



Autolab Spektrophotometer UA

Das Autolab Spektrophotometer UA ist ein kompaktes Gerät für Anwendungen im UV/VIS/NIR-Wellenlängenbereich (von 200 nm bis 1100 nm). Dieses Gerät ist für die Arbeit in Kombination mit allen Autolab Potentiostaten/Galvanostaten vorgesehen und wird von der NOVA-Software unterstützt. Das Spektrophotometer kann manuell bedient oder mit elektrochemischen Messungen synchronisiert werden. Dies gewährt eine genaue Zeitsteuerung bei den Messungen und ermöglicht eine direkte Korrelation von elektrochemischen und spektroskopischen Daten.



Autolab Spektrophotometer UB

Das Autolab Spektrophotometer UB ist ein kompaktes Gerät für Anwendungen im UV/VIS-Wellenlängenbereich (von 200 nm bis 850 nm). Dieses Gerät ist für die Arbeit in Kombination mit allen Autolab Potentiostaten/Galvanostaten vorgesehen und wird von der NOVA-Software unterstützt. Das Spektrophotometer kann manuell bedient oder mit elektrochemischen Messungen synchronisiert werden. Dies gewährt eine genaue Zeitsteuerung bei den Messungen und ermöglicht eine direkte Korrelation von elektrochemischen und spektroskopischen Daten.



Autolab Spektrophotometer-Kit UV/VIS/NIR

Das Spektrophotometer-Kit UV/VIS/NIR von Autolab besteht aus einem UA-Spektrophotometer, einer Lichtquelle, Faserkabeln und zwei verschiedenen DIO-Steuerkabeln.



Autolab Spektrophotometer-Kit UV/VIS

Das Spektrophotometer-Kit UV/VIS von Autolab besteht aus einem UV-Spektrophotometer, einer Lichtquelle, Faserkabeln und zwei verschiedenen DIO-Steuerkabeln.



Moderne Software für die elektrochemische Forschung

NOVA ist das Paket für die Steuerung aller Autolab-Geräte mit USB-Schnittstelle.

Entwickelt von Elektrochemikern für Elektrochemiker auf der Grundlage unserer zwanzigjährigen Erfahrung sowie der neuesten .NET-Software-Technologie, verschafft NOVA Ihrem Autolab-Potentiostat/Galvanostat ein höheres Leistungsvermögen und mehr Flexibilität.

Folgende Merkmale zeichnen die Software aus:

- Leistungsstarker und flexibler Methodeneditor
- Klare Übersicht über relevante Echtzeitdaten
- Leistungsfähige Werkzeuge für Datenanalyse und -darstellung
- Integrierte Steuerung für externe Geräte wie Liquid-Handling-Geräte von Metrohm

Laden Sie die aktuellste Version von NOVA herunter