

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/^{3+}$ の半無限拡散領域での蛍光分光電気化学測定

分光電気化学的手法は、電気化学データと分光データを同時に記録することができ、これにより電気活性種や電気化学反応に基づくプロセスのさまざまな特性についての情報を得ることができます。この手法の理想的な特長は、電気化学反応から時間分解された in situ の分光情報を取得できる点にあります。最も一般的に用いられる薄層セルの構成は、特定の応用には有用ですが、同時に薄層電気化学応答を生じさせるため、場合によっては望ましくないことが

あります。そのため、電気化学反応をモニターするには、拡散制限領域(diffusion-limited regime)の方が適している場合があります。

本アプリケーションノートでは、メトローム DropSens の SPELEC 装置を FLUORESCENCE KIT と組み合わせて使用し、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/^{3+}$ の酸化還元カップルの蛍光分光電気化学を行うことで、半無限拡散領域における電気化学反応を時間分解的にモニタリングします。

装置

多用途でコンパクト、かつ統合型の装置である SPELEC を用いて、蛍光分光電気化学実験を行いました。その他の実験系は、395 nm LED(製品番号: LEDVIS395)と、スクリーン印刷電極用フルオレセンスキット(製品番号: FLKITSPE)で構成されています。このキットには、高域通過フィルターおよび低域通過フィルター、電極表面にほぼ垂直な位置(エピ

ルミネッセンスモード)で配置されたリフレクションプローブ(製品番号: RPROBE-VIS-UV)、およびスクリーン印刷電極用リフレクション分光電気化学セル(REFLECELL)が含まれています。

電気化学反応には、スクリーン印刷カーボン電極(110)を使用しました。

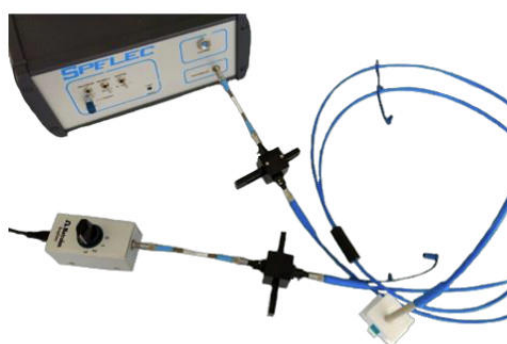


図 1. 蛍光分光電気化学測定用 SPELEC システム

実験方法

分光電気化学実験には、スクリーン印刷電極(DRP-110)を使用し、0.1 M KNO₃ 中の 2 mM [Ru(bpy)₃]²⁺ 溶液を 40 μL 用いました。

[Ru(bpy)₃]^{2+/3+} カップルの酸化還元プロセスを生成するために、サイクリックボルタンメトリーを用いました。

実験結果

半無限拡散挙動の評価

まず、[Ru(bpy)₃]^{2+/3+} カップルの電気化学応答が半無限拡散領域に従うことを確認するために、サイクリックボルタンメトリー実験を行いました。図には、複数のスキャン速度で得られたサイクリックボルタンモグラムと、アノードピーク電流とスキャン

速度の平方根との間の線形関係を示しています。本系が平面電極および可逆プロセスに対する Randles-Sevcik 方程式(式 1)に従うことから、実験条件下で半無限拡散領域が成立していることが確認できます。

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

i_p : ピーク電流強度、 n : 電子数、 A : 電気活性電極面積、 C : 種のバルク濃度、 D : 拡散係数、 v : スキャン速度

ン速度

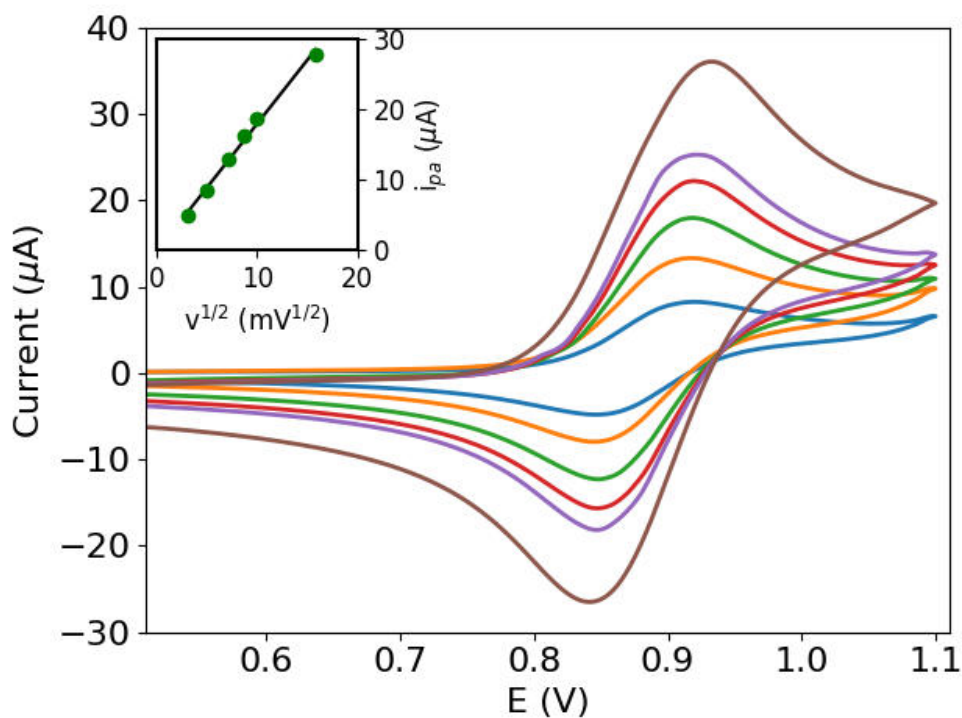


Figure 2. Cyclic voltammograms at different scan rates.

[Ru(bpy)₃]²⁺/³⁺ 酸化還元反応の分光電気化学的モニタリング

[Ru(bpy)₃]²⁺/³⁺ カップルの電気化学反応は、蛍光分光電気化学によりモニターすることができます。

これは、還元型種が蛍光を示す一方で、酸化型種は蛍光を示さない(エレクトロルミノクロミックの一種である)ためです。



図に示すように、初期の蛍光放出は酸化反応後に低下し、その後の還元反応で再び増加しました。放出の変化は、電位に対する蛍光放出の微分変化を表す

ことで、より明確に観察できます。これらの結果は、実験中における電気化学反応と蛍光応答との間に良好な相関があることを示しています。

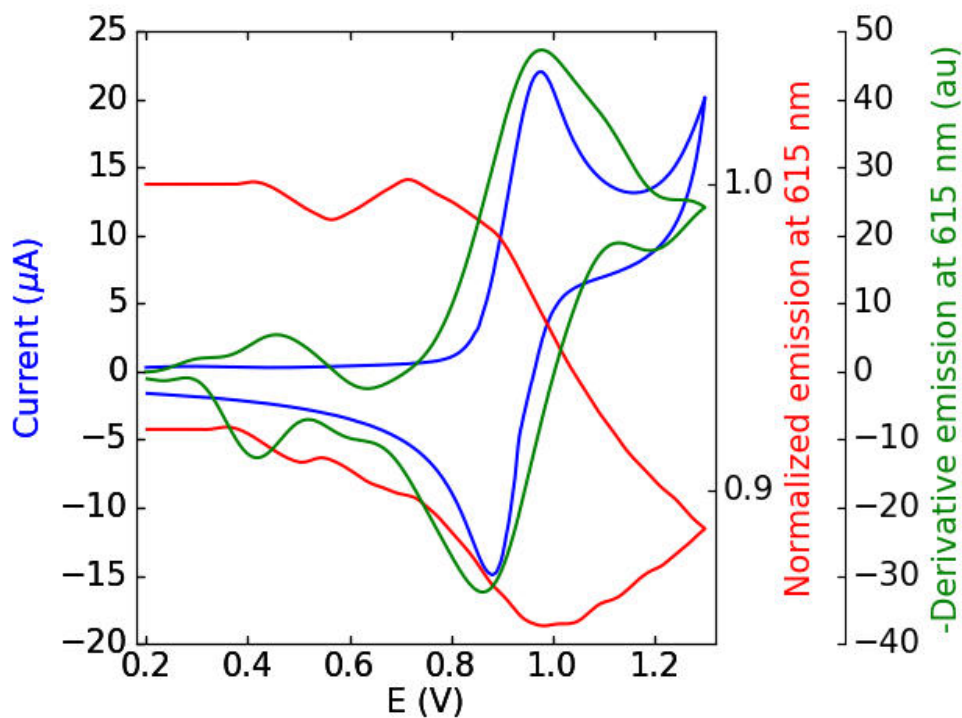


図 3. 重ね合わせたサイクリックボルタンモグラム（青）、ボルタアブゾプトグラム（吸光-電位曲線）（緑）、およびボルタアブゾプトグラム（吸光-電位曲線）の微分（赤）

参考文献

関連ドキュメント

[Brochure on LEDVIS395 and FLKITSPE](#)

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階

metrohm.jp@metrohm.jp

装置構成



SPELEC UV-VIS Instrument (200-900 nm)

SPELEC is an instrument for performing spectroelectrochemical measurements. It combines in only one box a Lightsource, a Bipotentiostat/Galvanostat and a Spectrometer (UV-VIS wavelength range: 200-900 nm) and includes a dedicated spectroelectrochemical software that allows optical and electrochemical experiments synchronization.



Fluorescence kit

Kit for performing fluorescence experiments composed by 2 x short optical fibers (600 μm) ended in SMA 905 connections, 2 x optical filters one of 230-500 nm and other for 300-750 nm wavelength and 2 x holders for the filters. Complete your set up by adding the required excitation light depending on the range of interest (ref. LEDUV275, LEDVIS395 or LEDRGB). For performing fluorescence spectroscopy experiments coupled to spectroelectrochemistry (ref. SPELEC) with SPEs acquire the suitable reflection probe (RPROBE) and reflection cell (REFLECELL).



LED light-VIS 395 nm

LED light of 395 nm wavelength



スクリーンプリント電極を用いた蛍光分光法実験を行う研究者向けに設計されたキット (2 x SMA 905 コネクタ付き光ファイバー (600 μm)、2 x 光学フィルター 230~500 nm および 300~750 nm、2 x ホルダー、1 x RPROBE-VIS-UV、1 x REFLECELL を含みます)。



Screen-Printed Carbon Electrode

Screen-Printed Carbon Electrode (Aux.:C; Ref.:Ag). Suitable for working with microvolumes, for decentralized assays or to develop specific sensors.