

分光電気化学実験からの情報収集

Calculation of electrochemical parameters from data

in-situ^{*} 分光電気化学は、電極表面で起こる酸化還元反応と同時に動的な電気化学的および分光学的情報を提供します。様々な分光電気化学の装置構成を選択することができますが、簡単な方程式で、各実験のためのセットアップについて電気化学と分光学的関連付けを説明します。

この技術資料では、このコンセプトの実証として、分光学的データから電気化学パラメータの定量化(拡散係数)を計算する方法を説明します。

* in-situ: その場

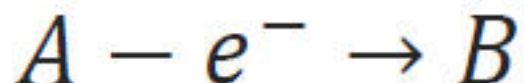
基本概念

ランベルト・ベールの法則は、吸光度 (Abs) をモル吸光係数 (ϵ)、光路長 (b)、および電気活性化合物

濃度 (C) に関連付けます。

$$Abs = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

次のような電気化学反応を考慮に入れています:



通常の透過モデルにおける分光モニタリングプロセスは、入射光が電極表面に到達するまで、各無限小

層(n)を通過することを意味します。

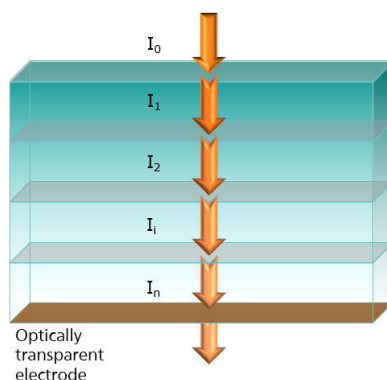


図 1. 通常の光透過モデル

各層は均一な溶液とみなされます (図 1)、吸光度はこれらの層の吸光度の合計として表すことができま

す。

$$Abs = Abs_1 + Abs_2 + \dots + Abs_n = \varepsilon b c_1 + \varepsilon b c_2 + \dots + \varepsilon b c_n$$

$$Abs = \frac{\varepsilon b}{n} \sum_{i=1}^n c_i$$

また、厚さdy、断面積Aの溶液セグメントに一樣に光が照射され、B種のみが光を吸収すると考えると

、このセグメントを光が通過する際に観測される微分吸光度は[1]となります:

$$dAbs = \varepsilon_B C_B(y, t) dy$$

基本概念

そして、全吸光度は次式で与えられます:

$$Abs = \varepsilon_B \int_0^{\infty} C_B(y, t) dy$$

B種が安定であれば、積分は単位面積あたりのB種の総量であり、 Q/nFA に等しくなります。そして吸光

度は次のように計算されます:

$$Abs = \varepsilon_B \frac{Q}{nFA}$$

さらに、電荷 Q が積分されたコットレルの式で与え

られることを考慮します:

$$Q = \frac{2nFAD_A^{1/2} C_A t^{1/2}}{\pi^{1/2}}$$

したがって、全吸光度は次のようになります:

$$Abs = \varepsilon_B C_A \left(\frac{4D_A t}{\pi} \right)^{1/2}$$

分光電気化学実験が通常の反射配置で行われる場合 (図2)、従った方法論はまったく同じになりますが、

この場合は光は電極表面に向かうときと反射して戻ってくる時の2回、往復で溶液を通過します。

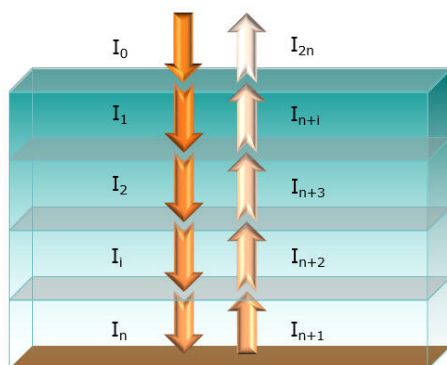


図 2. 通常の光反射モデル

そのため、吸光度の式は次のように表されます:

$$Abs = \varepsilon_B C_A 2 \left(\frac{4D_A t}{\pi} \right)^{1/2}$$

光が電極表面に対して完全に垂直に到達しない場合

は、入射角を考慮しなければならなりません:

$$Abs = \varepsilon_B C_A \frac{2}{\cos\theta} \left(\frac{4D_A t}{\pi} \right)^{1/2}$$

ここで θ は入射角となります。したがって、様々な装置構成での分光電気化学実験により、分析者は

分光データから拡散係数などの電気化学パラメータを計算することができます。

実験：拡散係数の計算

0.1KCl溶液中0.5mmol/Lフェロシアン化物でアンペロメトリック検出実験を行い、+0.80Vを900秒間印加してフェリシアン化物を生成させました。電気化

学反応と同時にUV-Visスペクトルを記録し、実験終了時に420 nmで0.045 a.u.の吸光度を得ました。

結果

フェリシアン化物のモル吸光係数が $1040 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [2]であることを考慮しますと、フェロシア

ン化物の拡散係数は分光情報から簡単に計算できます。

$$0.045 = 1040 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1} \times 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \left(\frac{4 D 900 \text{ s}}{\pi} \right)^{1/2}$$

その結果、フェロシアン化物 $= 6.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ となります。この値は文献 [3,4] と一致します。モル吸光係数が未知のパラメータの場合は、全電解ま

たは異なる試薬濃度で作業することによって得られる吸光度の検量線を使用して計算することができます。

結論

分光電気化学は、電気化学と分光学の両方を組み合わせたマルチレスポンス技術です。一方で、光信号から電気化学的パラメータを計算することで、両技術は関連していることがわかります。本研究では、

紫外可視分光電気化学からフェロシアン化物の拡散係数を計算し、すでに文献で確立されている値を得ました。

参考文献

1. A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods. Fundamentals and applications, 2nd ed., Wiley, New York, 2001.
2. Sigma Aldrich Product Information Sheet of Potassium hexacyanoferrate (III) reagent.
(https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma-Aldrich/Product_Information_Sheet/244023pis.pdf).
3. O.V. Klymenko, R.G. Evans, C. Hardacre, I.B. Svir, R.G. Compton, J Electroanal. Chem. 2004, 571, 211–221.
4. N. P. C. Stevens, M. B. Rooney, A. M. Bond, S. W. Feldberg, J. Phys. Chem. A 2001, 105, 9085–9093.

更に詳細な文献

Related brochures from Metrohm

[Spectroelectrochemical instrument - SPELEC Instrument](#)

[Spectroelectrochemistry within everyone's reach](#)

[- When combining two techniques became the perfect solution for your research](#)

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.