



Application Note AN-SEC-003

Spektroelektrochemische UV-Vis-Zelle für konventionelle Elektroden

Neuartige Zelle für spektroelektrochemische Untersuchungen in wässrigen und organischen Medien

In dieser Application Note wird eine neuartige spektroelektrochemische UV-Vis-Zelle für konventionelle Elektroden beschrieben. Die Zelle ist so konzipiert, dass das Licht auf die Oberfläche der Arbeitselektrode fokussiert wird, um während des Experiments zusätzlich spektroskopische Informationen zu erhalten, die mit den elektrochemischen Prozessen gekoppelt sind, Das für die Herstellung der Reflexionszelle gewählte

Material ermöglicht genaue spektroelektrochemische Messungen sowohl in wässrigen Lösungen als auch in organischen Lösungsmitteln. Um die hervorragende Leistung der spektroelektrochemischen UV-Vis-Zelle zu demonstrieren, wurde eine Studie mit zwei verschiedenen elektrochemischen Systemen durchgeführt. Die Ergebnisse der Studie werden in dieser Application Note vorgestellt.

INSTRUMENTIERUNG UND SOFTWARE

Die in dieser Studie gezeigten Messungen wurden mit der spektroelektrochemischen UV-Vis-Zelle für konventionelle Elektroden (REFLECELL-C) von Metrohm DropSens durchgeführt. Diese neuartige schwarze Zelle mit einem leicht zu öffnenden und zu schließenden Magnetsystem besteht aus zwei PEEK-Teilen (**Abbildung 1**). Der obere Teil enthält ein

zentrales Loch zum Einführen der optischen Sonde, deren Position in Bezug auf die Arbeitselektrode (WE) dank eines Klemmstücks optimiert ist. Darüber hinaus verfügt es über vier Öffnungen für Gegen- (CE) und Referenzelektroden (RE) sowie für eine Luftzufuhr, die bei Bedarf mit Kappen verschlossen werden können.



Abbildung 1. REFLECELL-C, die UV-Vis-Zelle für konventionelle Elektroden. Innenansicht (L) und komplett montierte Zelle mit WE, CE, RE und Lichtleiter, gehalten mit einem Klemmstück für eine optimale Positionierung (R).

Der obere Teil des Bodenstücks hat ein Fach für die Zugabe von 3 mL Probelösung (**Abbildung 2**). An der Unterseite des Bodenstücks befindet sich eine kleine Aussparung für einen O-Ring, der das Auslaufen der Lösung verhindert. Die Arbeitselektrode wird mit einem Klemmstück fixiert. Abschließend wird eine Halterung verwendet, um die gesamte Zelle zu stabilisieren und die Durchführung der Messungen zu

erleichtern.

Der komplette Aufbau umfasst die REFLECELL-C in Kombination mit einem SPELEC-Gerät (SPELEC) und einer UV-Vis-Reflexionssonde (RPROBE-VIS-UV) (**Abbildung 1**). Die Metrohm-Elektroden aus Platin (6.09395.024), Stahl (6.0343.110) und Ag/AgCl (6.0728.120) wurden als WE, CE bzw. RE verwendet. Das SPELEC wird mit der DropView SPELEC-Software

gesteuert. DropView SPELEC ist eine spezielle Software, die spektroelektrochemische Informationen liefert und eine Vielzahl von Tools zur Bearbeitung

und Analyse der gesammelten Daten enthält.

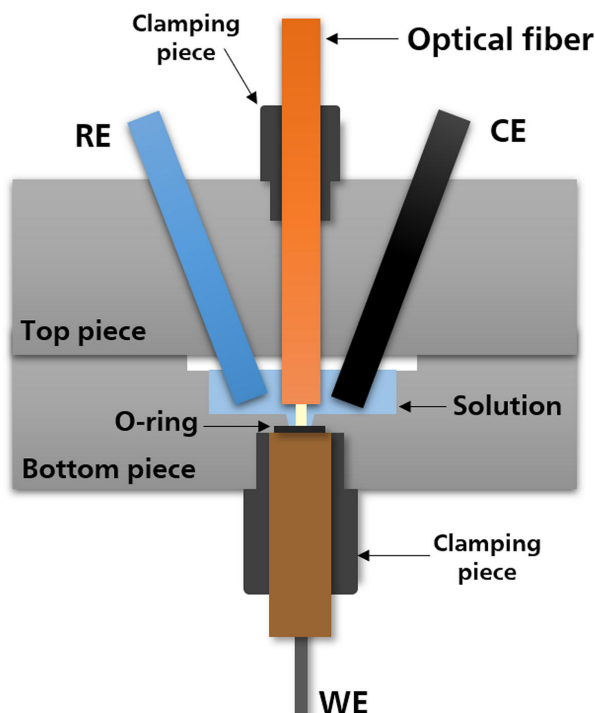


Abbildung 2. Illustrierte Querschnittsansicht der REFLECELL-C für konventionelle Elektroden.

ANWENDUNG: WÄSSRIGE UND ORGANISCHE MEDIEN

Die spektroelektrochemischen Experimente in dieser Studie wurden sowohl in wässrigen Lösungen als auch in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Das Redoxpaar Ferrocyano-[Fe(CN)6]^{4-}/Ferricyano-[Fe(CN)6]^{3-} (ein in der Spektroelektrochemie häufig verwendetes quasireversibles System) wurde zur Validierung der beschriebenen Zelle ausgewählt. Die beiden Redoxformen sind spektroskopisch unterscheidbar. Ferricyano- weist zwei Absorptionsbanden bei 310 und 420 nm auf, während Ferrocyano- keine Banden zeigt.

Für die spektroelektrochemischen Versuche in wässrigen Medien wurden eine Lösung mit 0,1 mol/L KNO₃ und 10 mmol/L Ferrocyano- eingesetzt. Die zyklische Voltammetrie wurde durch Scannen des

Potentials von -0,20 V auf +0,60 V und zurück auf -0,20 V mit einer Scanrate von 0,05 V/s durchgeführt. Die optischen Informationen wurden mit einer Integrationszeit von 10 ms aufgezeichnet (scans to average: 2). **Abbildung 3a** zeigt, die erwarteten Peaks; Ferrocyano- wird während des Vorwärts-Scans (+0,27 V) zu Ferricyano- oxidiert, während die Reduktion des Ferricyano- (das zuvor erzeugt wurde) zu Ferrocyano- im Rückwärts-Scan (+0,15 V) nachgewiesen wird. Obwohl während des gesamten Experiments mehr als 1500 Spektren aufgezeichnet wurden, ist in **Abbildung 3b** lediglich eine Auswahl von sechs Spektren dargestellt, um die optischen Ergebnisse besser zu veranschaulichen. Die Absorptionsbande bei 420 nm ist im Beispiel gut ausgeprägt.

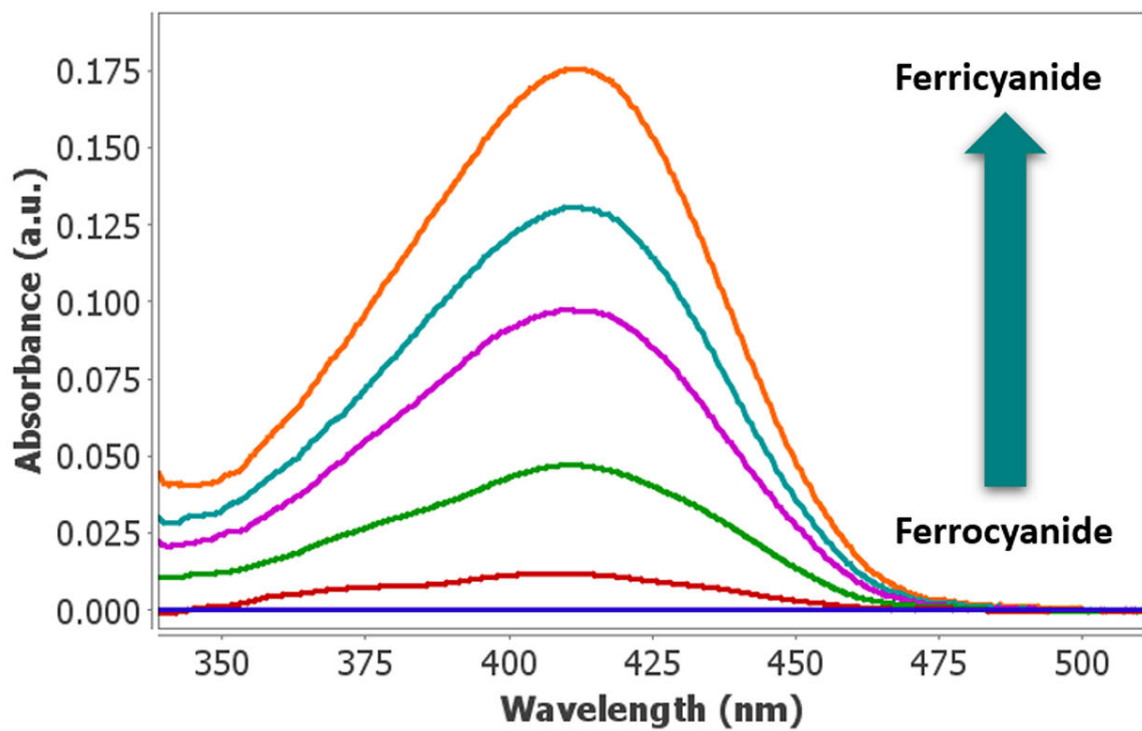
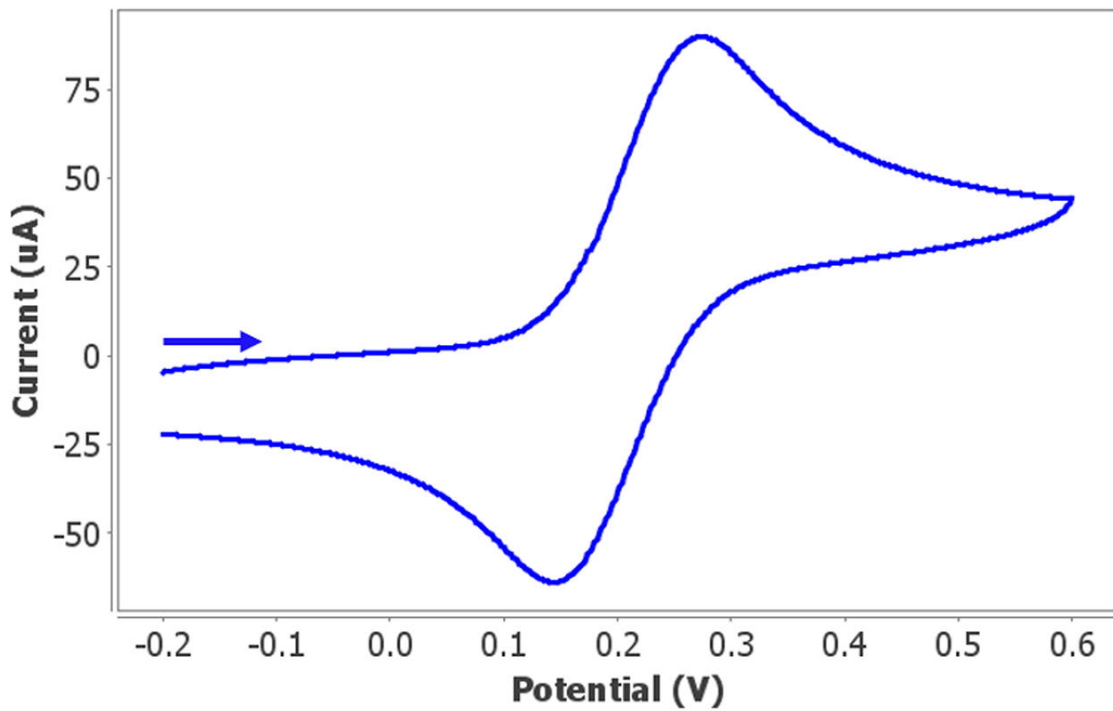
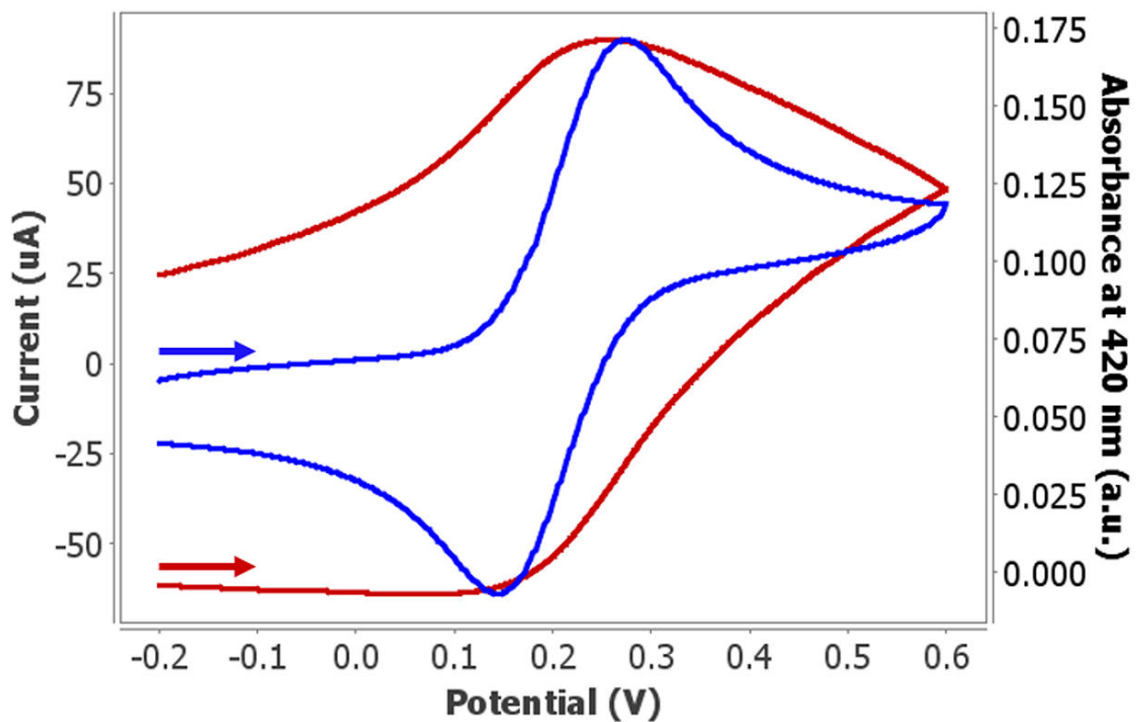


Abbildung 3. (a) Zyklisches Voltammogramm und (b) UV-Vis-Spektren, aufgenommen in einer wässrigen Lösung mit 10 mmol/l Ferrocyanid und 0,1 mol/l Kaliumnitrat. Das Potential wurde von -0,20 V auf +0,60 V und zurück auf -0,20 V bei 0,05 V/s gescannt. Die Integrationszeit betrug 10 ms.

Um das spektroelektrochemische Verhalten zu verstehen, wurde die Entwicklung der Bande bei 420 nm im Bezug zum Potential direkt von der DropView SPELEC-Software berechnet und ist in **Abbildung 4a** in rot dargestellt. Zu Beginn des Experiments von -0,20 V bis +0,12 V werden keine Banden detektiert. Wenn jedoch die Oxidation von Ferrocyanid beginnt (EC-Signal, blaue Linie), erhöht sich die Absorption bei 420 nm während des Vorwärts-Scans, aber auch im Rückwärtssweep bis zu +0,26 V, wenn die Reduktion von Ferricyanid beginnt. Schließlich nimmt die Absorption bei einem Potential von weniger als +0,26

V während der Reduktion von Ferricyanid im kathodischen Scan ab.

Darüber hinaus zeigt die grüne Linie in **Abbildung 4b** das entsprechende abgeleitete Voltabsorptogramm ($dAbs/dt$ vs. Potential) bei 420 nm. Diese abgeleitete Kurve stimmt nahezu perfekt mit dem zyklischen Voltammogramm (blau dargestellt) ein, was verdeutlicht, dass die spektroskopischen Veränderungen nur mit den faradaischen Prozessen zusammenhängen – in diesem Fall mit der Umwandlung zwischen Ferro- und Ferricyanid.



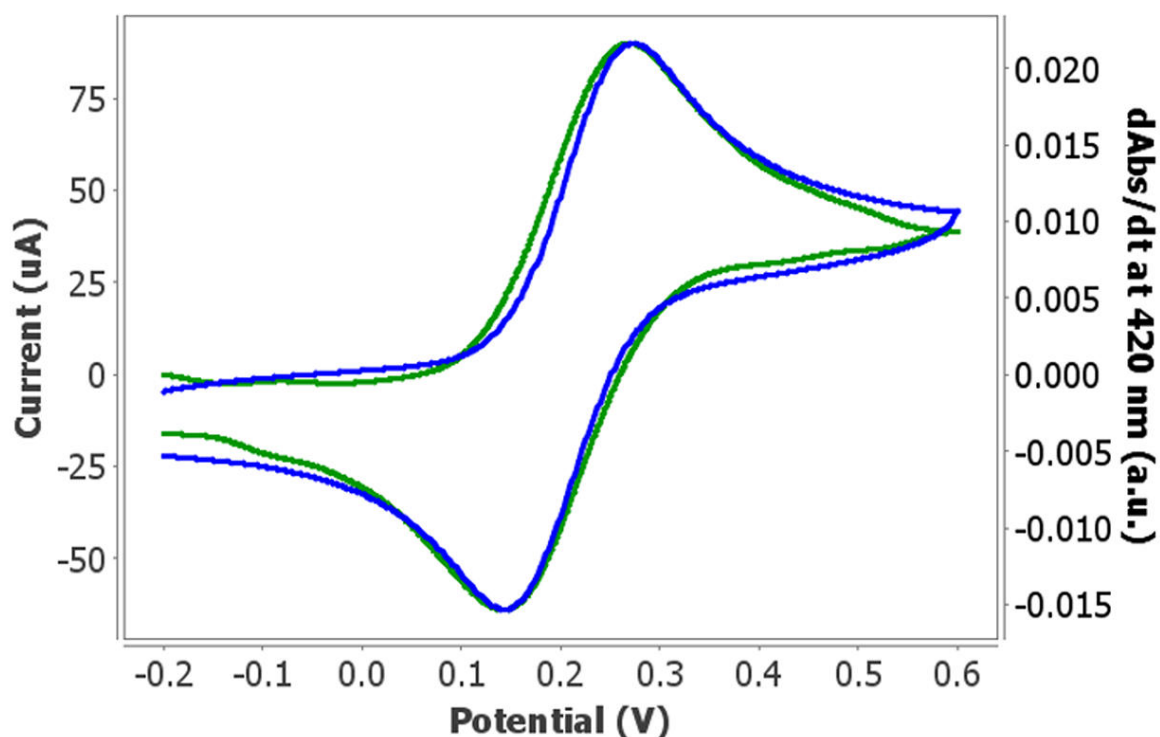


Abbildung 4. (a) Entwicklung der Absorption und (b) das abgeleitete Voltabsorptogramm bei 420 nm bei sich ändernden Potentialen.

Die spektroelektrochemische Zelle wurde auch mit organischen Lösungsmitteln getestet. Für den Proof of Concept wurde Acetonitril als Lösungsmittel gewählt und ein spektroelektrochemisches UV-Vis-Experiment in einer Lösung aus 1 mmol/L Ferrocen und 0,1 mol/L TBA (Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat) in Acetonitril durchgeführt. Mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie wurde das Potential von +0,10 V auf +0,70 V und zurück auf +0,10 V mit einer Scanrate von 0,05 V/s abgefahren. **Abbildung 5a** zeigt die

elektrochemische Oxidation von Ferrocen zum Ferrocenium-Ion bei +0,46 V im Vorwärts-Scan und seine reversible Reduktion bei +0,37 V im Rückwärts-Sweep.

Die in **Abbildung 5b** gezeigten Spektren wurden mit einer Integrationszeit von 5 ms aufgenommen (scans to average: 4). Die zwei charakteristischen Absorptionsbanden bei 275 und 610 nm, die mit dem Ferrocenium-Ion in Verbindung stehen, sind deutlich zu erkennen.

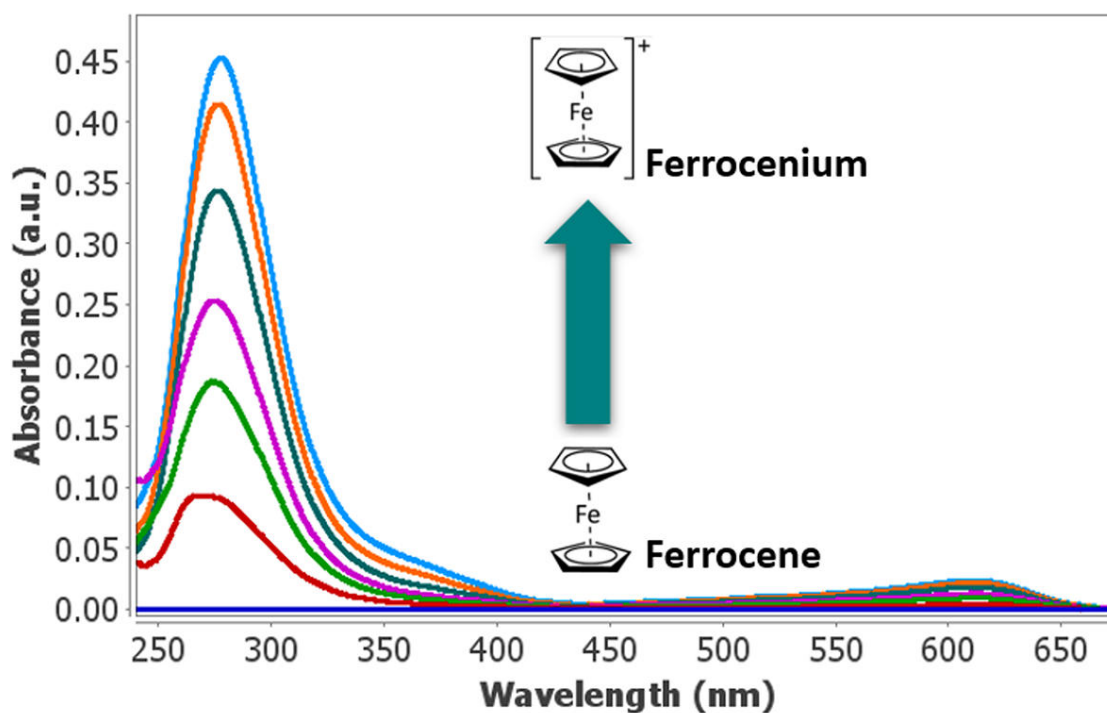
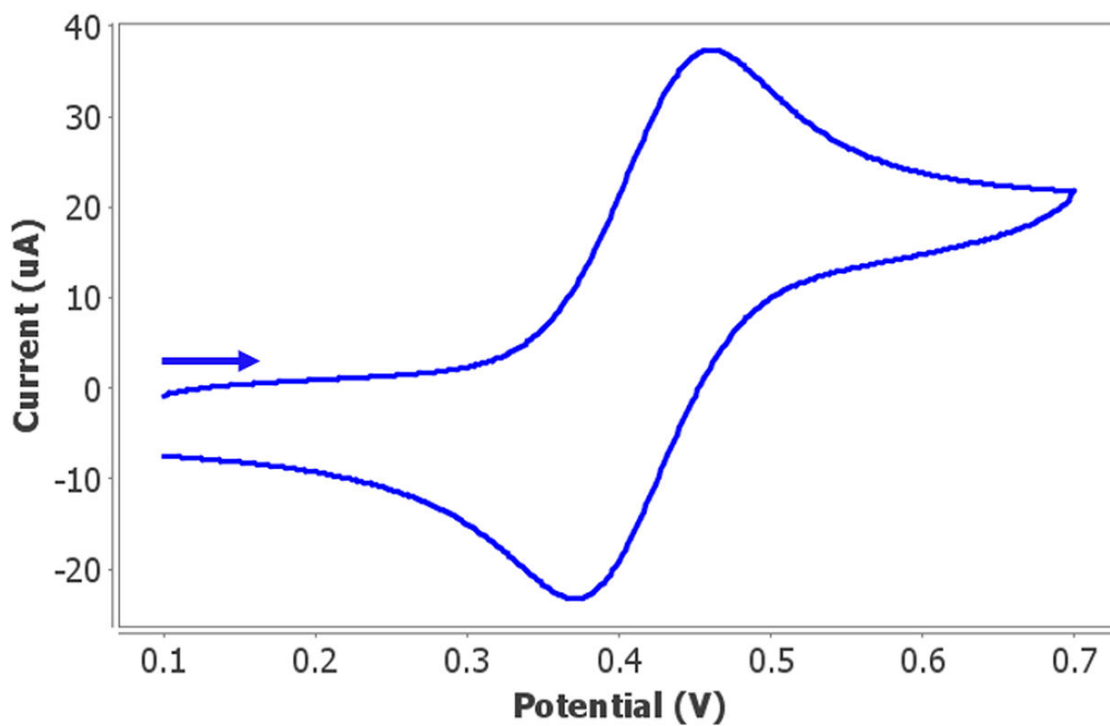
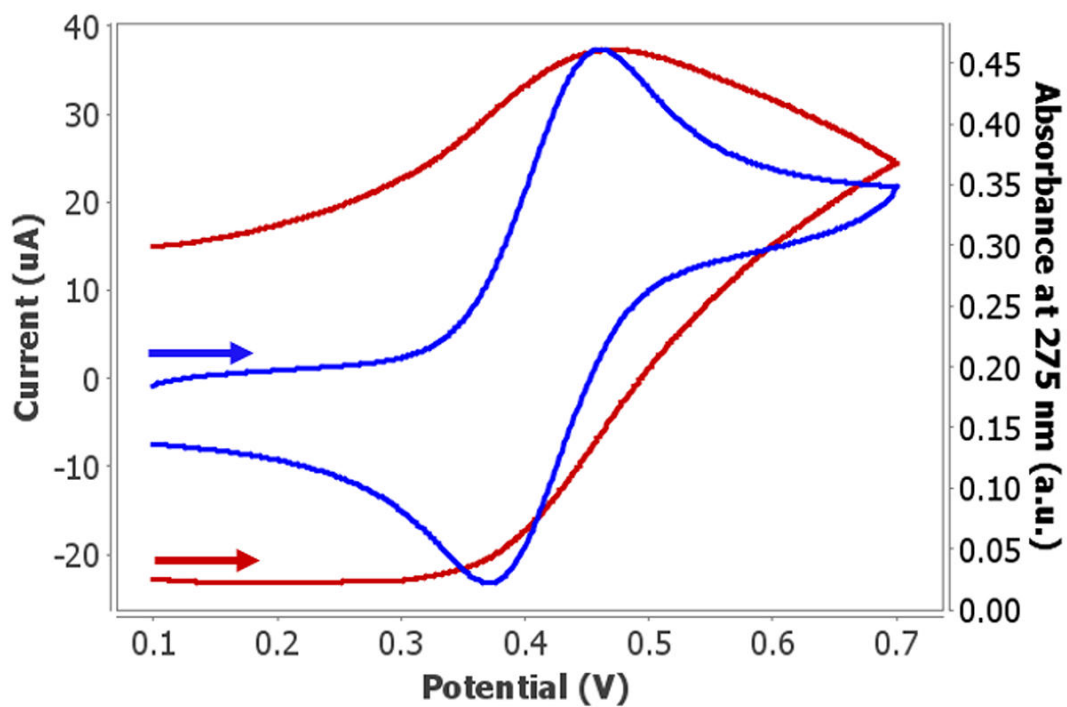


Abbildung 5. (a) Zyklisches Voltammogramm und (b) UV-Vis-Spektren, aufgenommen in einer Lösung mit 1 mmol/l Ferrocen und 0,1 mol/l TBA in Acetonitril. Das Potential wurde von +0,10 V auf +0,70 V und zurück auf +0,10 V gescannt. Die Integrationszeit betrug 5 ms.

Die Entwicklung der Bande bei 275 nm mit dem Potentialverlauf (rote Linie in **Abbildung 6a**) zeigt, dass die Absorption ab +0,32 V zunimmt, wenn die Oxidation von Ferrocen stattfindet (blaue Linie). Die Absorption steigt sowohl während des anodischen Scans als auch im ersten Segment des kathodischen Scans an. Bei Potentialen unter +0,47 V nimmt die Absorption aufgrund der Reduktion des Ferrocenium-Ions zu Ferrocen wieder ab. Die gleiche Analyse wurde mit der Bande bei 610 nm durchgeführt, und es wurde das gleiche spektroelektrochemische Verhalten beobachtet. Daraus lässt sich schließen,

dass beide Banden mit dem Ferrocenium-Ion zusammenhängen, das bei der Oxidation von Ferrocen entsteht.

Darüber hinaus wurde das abgeleitete Voltabsorptogramm (dAbs/dt vs. Potential) bei 610 nm direkt in der DropView SPELEC-Software ermittelt (grüne Linie in **Abbildung 6b**). Das Signal stimmt sehr gut mit dem zyklischen Voltammogramm überein (blaue Linie). Dies zeigt, dass die optischen Veränderungen nur mit der elektrochemischen Oxidation und Reduktion des Ferrocen/Ferrocenium-Paares zusammenhängen.



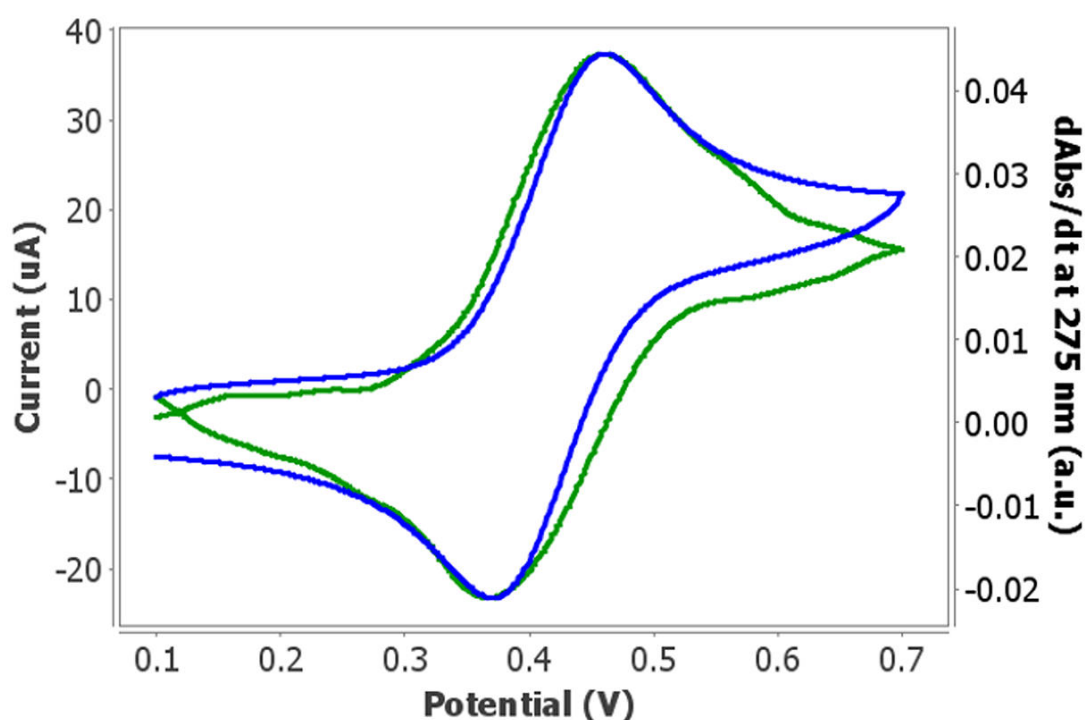


Abbildung 6. (a) Entwicklung der Absorption und (b) ein abgeleitetes Voltabsorptogramm bei 275 nm bei sich änderndem Potential.

FAZIT

Die Entwicklung einer neuartigen Reflexionszelle für konventionelle Elektroden erleichtert die Durchführung von spektroelektrochemischen Messungen. Diese Messzelle ermöglicht es Forschern, aufgrund ihrer chemischen Beständigkeit sowohl in wässrigen Lösungen als auch in organischen Medien zu arbeiten. Diese wichtige Eigenschaft ist nicht nur für spektroelektrochemische Experimente im UV-Vis-Bereich nützlich, sondern auch im Nahinfrarotbereich (NIR), da es nun keine Beschränkungen mehr auf

wässrige Lösungen gibt.

Für den Proof of Concept wurde die spektroelektrochemische Zelle in dieser Studie validiert durch die Überprüfung des elektrochemischen Verhaltens einer wässrigen Ferrocyanidlösung und einer Lösung von Ferrocen in Acetonitril. Bei beiden Experimenten werden hervorragende Ergebnisse erzielt und damit die Verwendbarkeit der Zelle in verschiedenen Medien belegt.

PASSENDEN APPLICATION NOTES

AN-SEC-001 - Spektroelektrochemie: eine autovalidierte Analysetechnik – Bestätigung der Ergebnisse auf zwei verschiedenen Wegen in einem einzigen Experiment

AN-SEC-002 - Gewinnung von Informationen aus

spektroelektrochemischen Experimenten – Berechnung elektrochemischer Parameter aus Daten AN-RA-004 UV-Vis-spektroelektrochemische Überwachung des Abbaus von 4-Nitrophenol

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien

office@metrohm.at

KONFIGURATION



Platin-Elektrode

Elektrode aus Platin (Pt) für Autolab RDE, Durchmesser Elektrodenscheibe 3 mm, Gewindeanschluss M4. Temperaturbereich: 0 ... 40 °C.



Getrennte Stahl-Elektrode

Stahl-Hilfselektrode für CVS



Ag/AgCl-Referenzelektrode

Inneres Referenzsystem mit Elektrolyt $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$. Zur Verwendung mit Elektrolytgefäß aus Kunststoff 6.1245.010.