

Gewinnung von Informationen aus spektroelektrochemischen Experimenten

Berechnung elektrochemischer Parameter aus den Messdaten

Die In-situ-Spektroelektrochemie liefert gleichzeitig dynamische elektrochemische und spektroskopische Informationen mit der an der Elektrodenoberfläche stattfindenden Redoxreaktion. Obwohl verschiedene spektroelektrochemische Konfigurationen verwendet werden können, erklären einfache Gleichungen, wie

man Elektrochemie und Spektroskopie für jeden beliebigen Versuchsaufbau in Beziehung setzt. Diese Application Note dient als Proof of Concept und beschreibt, wie ein elektrochemischer Parameter (der Diffusionskoeffizient) anhand spektroskopischer Daten berechnet wird.

GRUNDLAGEN

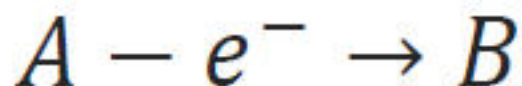
Das Lambert-Beer'sche Gesetz setzt die Absorption (Abs) mit dem molaren Absorptionskoeffizienten (ε),

der optischen Weglänge (b) und der Konzentration der elektroaktiven Verbindung (C) in Beziehung:

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

Dabei wird die folgende elektrochemische Reaktion

berücksichtigt:



Der spektroskopische Prozess in einer normalen Transmissionskonfiguration bedeutet, dass der

Lichtstrahl jede infinitesimale Schicht (n) durchläuft, bis er auf der Elektrodenoberfläche ankommt.

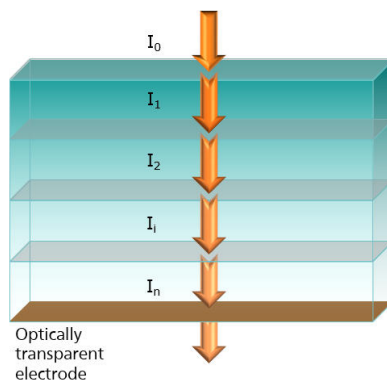


Abbildung 1 Normale Transmissionskonfiguration.

Jede Schicht wird als homogene Lösung betrachtet (**Abbildung 1**) und die Absorption kann als Summe

der Absorption dieser Schichten ausgedrückt werden.

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

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

Wenn man außerdem davon ausgeht, dass ein Segment der Lösung mit der Dicke dy und der Querschnittsfläche A gleichmäßig bestrahlt wird und

nur die Spezies B Licht absorbiert, beträgt die beim Durchgang des Lichts durch dieses Segment registrierte differentielle Absorption [1]:

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

Folglich ist die Gesamtabsorption gegeben als:

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

Wenn die B -Spezies stabil sind, ist das Integral die Gesamtmenge der B -Spezies pro Flächeneinheit und

somit gleich Q/nFA . Dann wird die Absorption wie folgt berechnet:

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

Wenn man außerdem berücksichtigt, dass die Ladung Q durch die integrierte Cottrell-Gleichung gegeben

ist:

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

Gilt für die Gesamtabsorption daher:

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

Die Methodik ist genau dieselbe, wenn das spektroelektrochemische Experiment anstatt in Transmissionskonfiguration, stattdessen in normaler Reflexionskonfiguration durchgeführt wird

(Abbildung 2). Allerdings durchdringt, in diesem Fall das Licht die Lösung zweimal: wenn es auf die Elektrodenoberfläche trifft und wenn es zurückreflektiert wird.

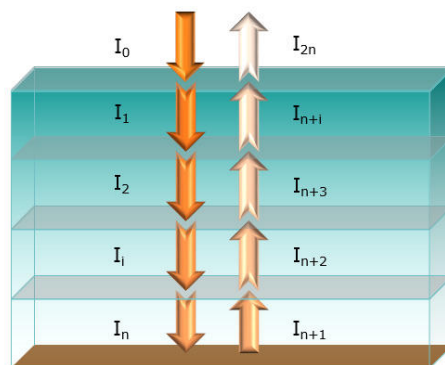


Abbildung 2. Normale Reflexionskonfiguration.

Aus diesem Grund wird die Absorptionsgleichung wie

folgt ausgedrückt:

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

Wenn das Licht nicht vollständig senkrecht auf die Elektrodenoberfläche auftrifft, muss der Einfallswinkel

berücksichtigt werden:

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

wobei θ der Einfallswinkel ist. Somit bieten spektroelektrochemische Experimente in verschiedenen Konfigurationen den Analytikern die

Möglichkeit, Berechnungen elektrochemischer Parameter, wie bspw. des Diffusionskoeffizienten, aus den spektroskopischen Daten durchzuführen.

ANWENDUNG: BERECHNUNG DES DIFFUSIONSKOEFFIZIENTEN

Ein amperometrisches Detektionsexperiment wurde in 0,1 M KCl-Lösung mit 0,5 mmol/L Ferrocyanid ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$) durchgeführt. Dabei wurden +0,80 V für eine Dauer von 900 s angelegt, um Ferricyanid ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) zu bilden. Die UV-Vis-Spektren wurden

simultan mit der elektrochemischen Reaktion aufgenommen, wobei am Ende des Experiments ein Absorptionswert von 0,045 AU bei 420 nm ermittelt wurde.

ERGEBNISSE

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass der molare Absorptionskoeffizient von Ferricyanid $1040 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [2] beträgt, kann der

Diffusionskoeffizient von Ferrocyanid leicht aus den spektroskopischen Informationen berechnet werden:

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

Dann ist $D_{\text{Ferrocyanid}} = 6,5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Dieser Wert stimmt mit den Literaturangaben überein [3,4]. Falls der molare Absorptionskoeffizient ein unbekannter Parameter ist, kann er über die Steigung einer Kalibrierkurve (Absorption vs. Konzentration)

berechnet werden. Hierfür sind Messungen durch elektrochemischen Gesamtumsatz oder mit Hilfe einer Dünnschichtkonfiguration für verschiedene Reagenzkonzentration erforderlich.

FAZIT

Die Spektroelektrochemie ist eine Multi-Response-Technik, welche die Elektrochemie mit der Spektroskopie kombiniert. Die Techniken sind durchaus miteinander verwandt, wie die Berechnung der elektrochemischen Parameter aus dem optischen

Signal zeigt. Der Diffusionskoeffizient von Ferrocyanid wurde in dieser Studie aus Messdaten mittels UV-Vis-Spektroelektrochemie berechnet, wobei der in der Literatur aufgeführte Wert bestätigt wurde.

REFERENZEN

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. OV Klymenko, RG Evans, C. Hardacre, IB Svir, RG Compton, J Electroanal. Chem. 2004, 571, 211–221.
4. N. P. C. Stevens, M. B. Rooney, A. M. Fesseln. W. Feldberg, J. Physik. Chem. A 2001, 105, 9085–9093.

WEITERFÜHRENDE LITERATUR

Zugehörige Broschüren von Metrohm

Spektroelektrochemisches Messgerät- SPELEC-Instrument

Spektroelektrochemie für jedermann - Eine

Kombination aus zwei Verfahren als perfekte Lösung für Ihre Forschung

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

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.