

Fluorescence spectroelectrochemistry of [Ru(bpy)₃]^{2+/3+} in semi-infinite diffusion regime

Les techniques spectroélectrochimiques combinent l'enregistrement simultané de données électrochimiques et spectroscopiques, ce qui permet d'obtenir des informations sur les différentes propriétés des espèces électroactives ou des processus électrochimiques. La caractéristique idéale de ces techniques est la capacité d'obtenir des informations spectroscopiques *in situ* résolues dans le temps à partir des processus électrochimiques. Bien que les configurations en couche mince les plus utilisées puissent être utiles pour certaines applications, elles produisent également une réponse

électrochimique en couche mince, qui n'est parfois pas souhaitable, et un régime limité par la diffusion peut être plus approprié pour surveiller les réactions électrochimiques.

Dans cette note d'application, l'instrument Metrohm DropSens SPELEC est utilisé avec le KIT FLUORESCENCE pour la surveillance résolue dans le temps des réactions électrochimiques dans un régime de diffusion semi-infini en réalisant une spectroélectrochimie de fluorescence du couple redox [Ru(bpy)₃]^{2+/3+}.

EQUIPEMENT

L'instrument polyvalent, compact et intégré **SPELEC** a été utilisé pour réaliser l'expérience spectroélectrochimique de luminescence. Le reste du dispositif est composé d'une LED de 395 nm (réf. LEDVIS395) en combinaison avec le kit de fluorescence pour électrodes sérigraphiées (réf. FLKITSPE) - comprenant un filtre optique passe-haut

et passe-bas, une sonde de réflexion (réf. RPROBE-VIS-UV) en position quasi normale par rapport à la surface de l'électrode (mode épiluminescence) et une cellule spectroélectrochimique de réflexion pour électrodes sérigraphiées REFLECELL).

Pour les réactions électrochimiques, des électrodes de carbone sérigraphiées (réf. 110) ont été utilisées.

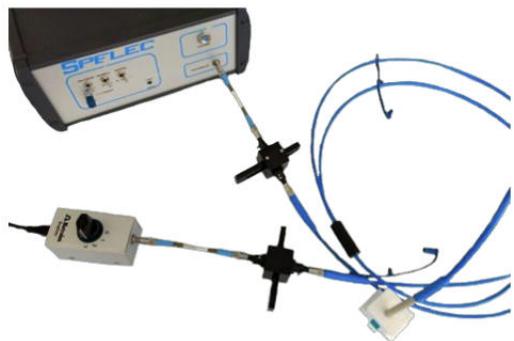


Figure 1. L'installation SPELEC utilisée pour les mesures de spectroélectrochimie de fluorescence

MÉTHODES

Des électrodes sérigraphiées (réf. DRP-110) ont été utilisées pour les expériences de spectroélectrochimie en utilisant 40 µL d'une solution de 2 mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans une solution de KNO₃ 0,1 M. La

voltampérométrie cyclique a été utilisée pour produire les processus d'oxydoréduction de l'échantillon couple $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$.

RÉSULTATS

Évaluation du comportement de la diffusion semi-infinie

Des expériences de voltampérométrie cyclique ont d'abord été réalisées pour vérifier que la réponse électrochimique du couple redox $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+/3+}$ suit le régime de diffusion semi-infini. La figure montre les voltammogrammes cycliques à plusieurs

vitesses de balayage et la relation linéaire entre le courant de pointe anodique et la racine carrée de la vitesse de balayage. Comme le système suit l'équation de Randles-Sevcik (eq. 1) pour une électrode plane et des processus réversibles, cela confirme le régime de diffusion semi-infinie dans les conditions expérimentales.

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

où i_p est l'intensité du courant de crête, n est le nombre d'électrons, A est la surface de l'électrode électroactive, C est la concentration globale des

espèces, D est le coefficient de diffusion et v est la vitesse de balayage.

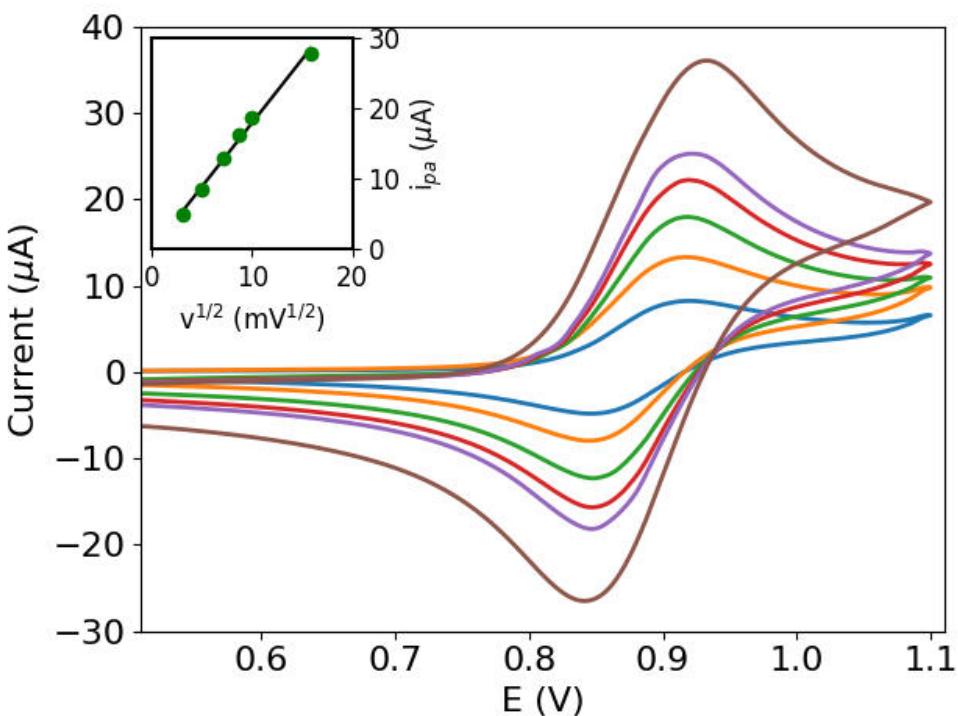


Figure 2. Voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage.

Surveillance spectroélectrochimique de la réaction d'oxydoréduction $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/3+$

La réaction électrochimique du couple redox $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/3+$ peut être suivie par

spectroélectrochimie de luminescence car l'espèce réduite est luminescente et l'espèce oxydée n'est pas luminescente (il s'agit d'une espèce électroluminochrome).



Comme le montre la figure, l'émission luminescente initiale diminue après la réaction d'oxydation, et augmente à nouveau avec la réaction de réduction qui suit. L'évolution de l'émission est plus clairement observée en représentant la variation de l'émission

luminescente dérivée en fonction du potentiel. Ces résultats démontrent la bonne corrélation entre les réactions électrochimiques et la réponse luminescente au cours des expériences.

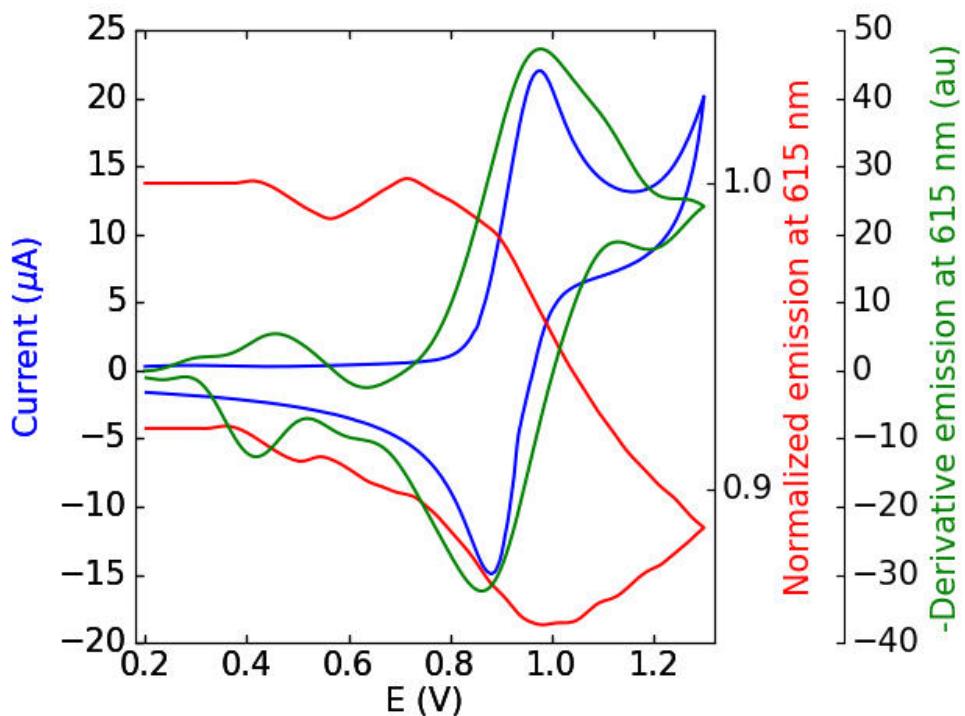


Figure 3. Superposition du voltammogramme cyclique (bleu), du voltabsorptogramme (vert) et du voltabsorptogramme dérivé (rouge).

POUR EN SAVOIR PLUS

Documents connexes

[Brochure sur LEDVIS395 et FLKITSPE](#)

CONTACT

Metrohm France
 13, avenue du Québec - CS
 90038
 91978 VILLEBON
 COURTABOEUF CEDEX

info@metrohm.fr

CONFIGURATION



Appareil SPELEC UV-VIS (200-900 nm)

SPELEC est un appareil permettant d'effectuer des mesures spectroscopiques et électrochimiques. Il combine dans un seul boîtier une source lumineuse, un bipotentielstat/galvanostat et un spectromètre (gamme de longueur d'onde UV-VIS : 200-900 nm) fourni avec un logiciel dédié à la spectroscopie et à l'électrochimie permettant une synchronisation des expériences optiques et électrochimiques.



Kit de fluorescence

Kit pour réaliser des expériences de fluorescence composé de 2 fibres optiques courtes (600 µm) terminées par des connexions SMA 905, 2 filtres optiques, l'un de 230-500 nm et l'autre pour une longueur d'onde de 300-750 nm, et 2 supports de filtres.

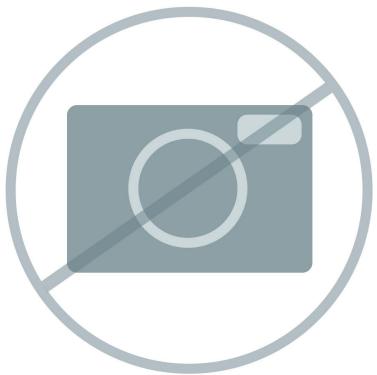
Complétez votre configuration en ajoutant la lumière d'excitation nécessaire en fonction de la gamme qui vous intéresse (réf. LEDUV275, LEDVIS395 ou LEDRGB).

Pour réaliser des expériences de spectroscopie de fluorescence couplée à la spectroélectrochimie (réf. SPELEC) avec des SPE, il convient d'acquérir la sonde de réflexion (RPROBE) et la cellule de réflexion (REFLECELL) appropriées.



Lumière LED-VIS 395 nm

Lumière LED de longueur d'onde de 395 nm



"Fluorescence Kit for screen-printed electrodes
(Includes 2 x optical fibers (600 um) ended in SMA
905 connections, 2 x optical filters 230-500 and 300-
750 nm 2 x holders, 1 x RPROBE-VIS-UV and 1 x
REFLECELL)"

Kit designed for those researchers interested in performing fluorescence spectroscopy experiments with screen-printed electrodes



Électrode à film épais en carbone

Électrode à film épais en carbone (aux. : C ; réf. : Ag). Elle fonctionne avec des microvolumes, pour essais décentralisés ou le développement de capteurs spécifiques.