



Application Note AN-SEC-003

従来の電極用の紫外可視(UV-Vis)分光電気化学セル

Novel cell for spectroelectrochemistry studies in aqueous and organic media

この技術資料では、従来の電極を用いた新しい紫外可視分光電気化学セルについて説明します。この新しいデハイスは、実験中に起こる電気化学プロセスに関連した分光学的情報を得るために、作用電極表面に光を集光するように設計されています。

反射セルに選定された材料は、水溶液と有機溶媒の両方で正確な分光電気化学測定を容易にします。紫外可視分光電気化学セルの優れた性能を実証するために、2つの異なる電気化学系の研究が行われました。この研究結果については、本技術資料で解説します。

装置とソフトウェア

本研究で示された測定は、Metrohm DropSens社の分光電気化学UV-Visセル(REFLECELL-C)を用いて行われました。簡単に開閉できるマグネットシステムを備えたこの新しい黒色セルは、2つのPEEK材から構成されています。(図1) 上部には光学フローを

挿入するためセンターに穴があり、クランプにより作用電極(WE)に対する位置が最適化されています。更に、対極(CE)と参照電極(RE)および空気流入用の4つの開口部がありますか、これらの穴はキャップで閉じることかできます。



図 1. REFLECELL-C、従来電極用の UV-Vis セル。内部図 (左) と最適な位置決めのためにクランプで保持された WE、CE、RE、および光ファイバーを備え完全に組み立てられたセル (右)

ホトム部の上部には、3 mL のサンプル溶液を保持するための区画があります (図 2)。ホトム部の下側には、溶液の漏れを防ぐリンクを配置するための小さな凹みがあります。作用電極はクランプを使用して所定の位置に固定されます。最後に、セル全体を安定させ、測定を容易にするためにホルターが使用されます。完全なセットアップには、SPELEC 分光電気化学装置 (SPELEC) および UV-Vis 反射フローフ (RPROBE-VIS-UV) と組み合わせた REFLECELL-C

が含まれています (図 1)。フラチナ (6.09395.024)、スチール (6.0343.110)、および Ag/AgCl (6.0728.120) のメトローム電極をそれぞれ WE、CE、および RE として使用されました。SPELEC 分光電気化学装置は DropView SPELEC ソフトウェアで制御されます。DropView SPELEC ソフトウェアは、分光電気化学情報を提供する専用ソフトウェアであり、収集したデータの処理と測定を行うための様々なツールが含まれています。

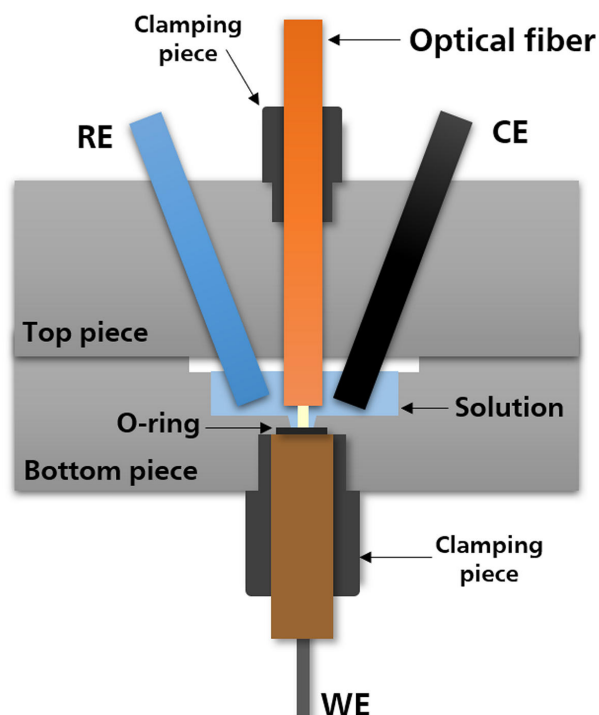


図 2. 従来の電極用 REFLECELL-Cの断面図

実験: 水溶液および有機媒体

本研究における分光電気化学実験は、水溶液および有機溶媒中で行われました。フェロシアン化物/フェリシアン化物酸化還元対(分光電気化学で広く使用されている準可逆系)は、新しいセルを検証するために選択されました。フェリシアン化物は310nmと420nmに2つの吸収帯を持ちますが、フェロシアン化物には吸収帯はありません。

水媒体を含む実験の場合、分光電気化学的測定は、10 mmol/L フェロシアン化物を含む 0.1 mol/L KNO₃ 溶液中で行われました。サイクリックボルタメトリーは、走査速度0.05 V/s で、電位 -0.20 V から +0.60 V まで走査し、再び -0.20 V に戻すこと

によって行われました。光学情報は、10 ms の積分時間を使用して記録されました (平均までのスキャン数: 2)。図 3a は、予想されたヒックが観察されたことを示しています。フェロシアン化物は順方向スキャン (+0.27 V) 中にフェリシアン化物に酸化され、逆方向スキャン (+0.15 V) ではフェリシアン化物 (先に生成されたもの) のフェロシアン化物への還元が検出されます。実験全体で 1500 を超えるスペクトルが記録されましたが、光学結果をよりわかりやすく視覚化するために選択した 6 つのスペクトルを図 3b に示しています。この例では、420 nm の吸収バンドが明確に定義されています。

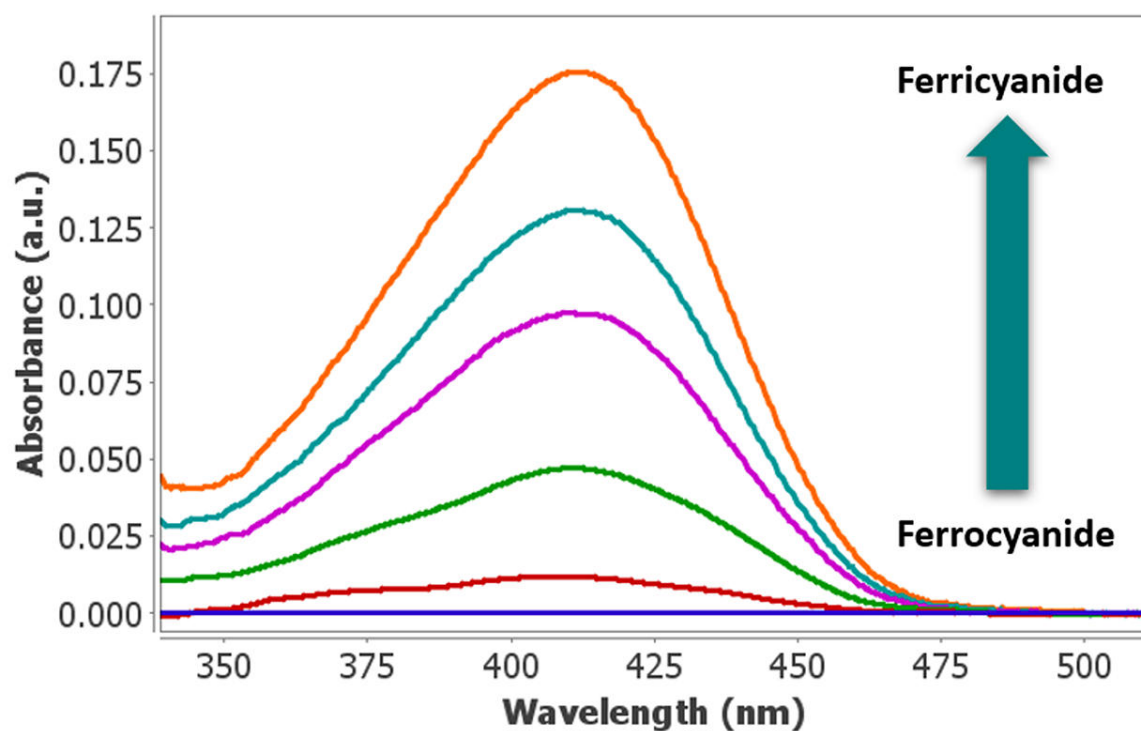
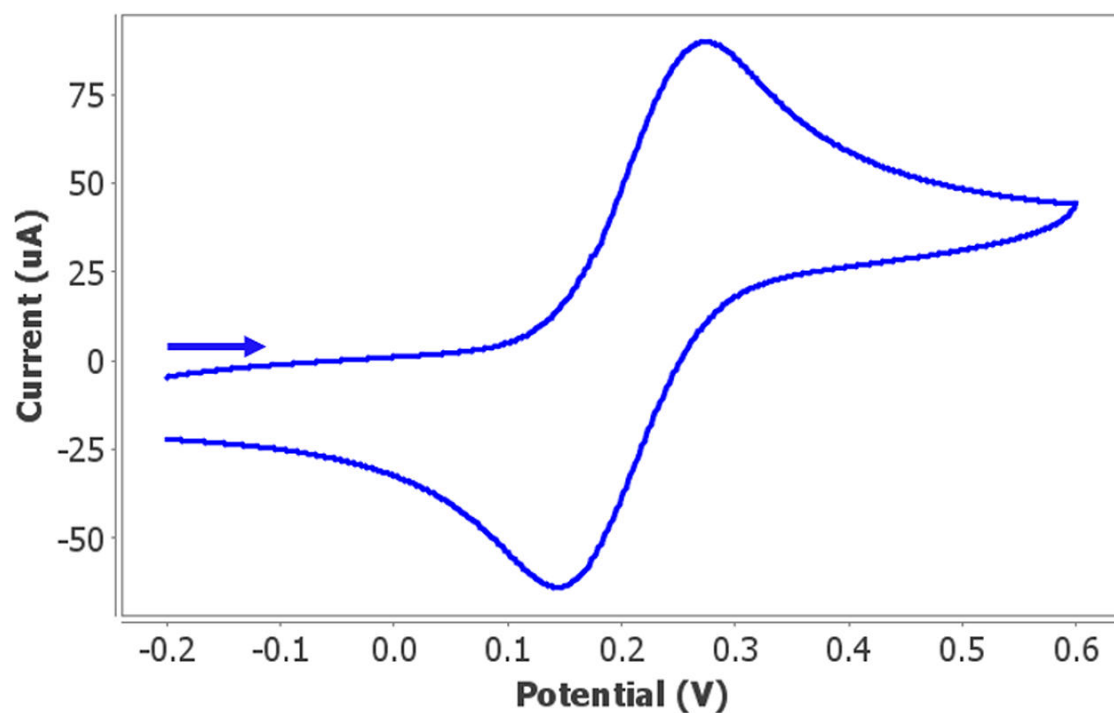
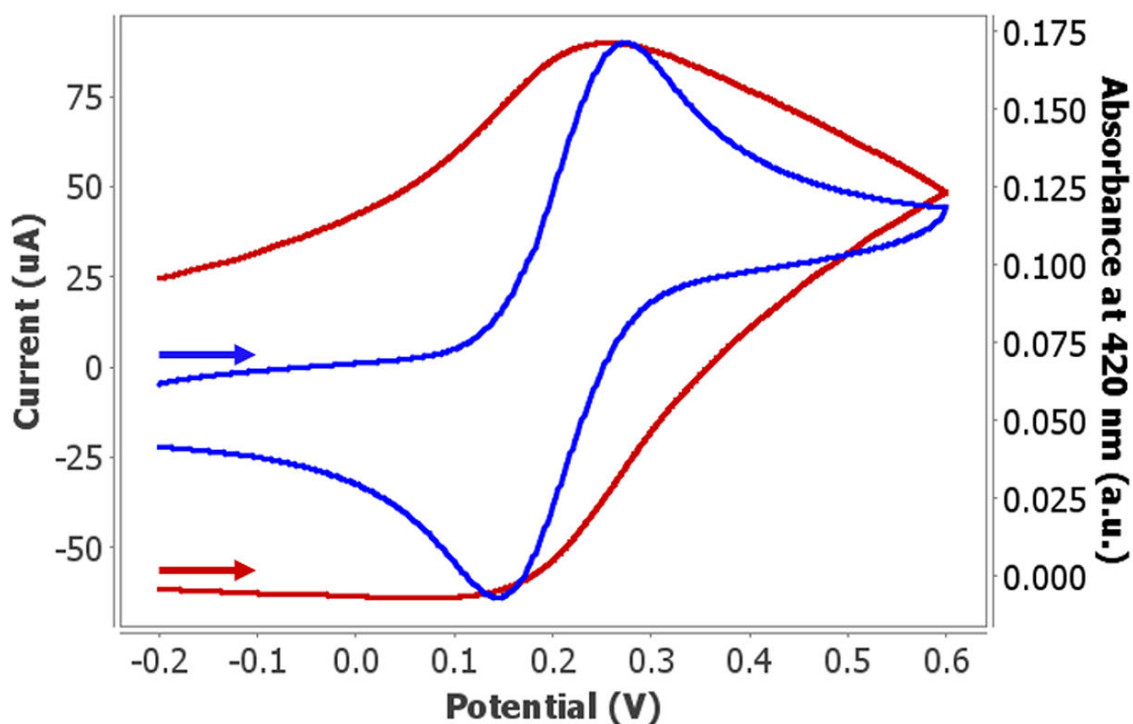


図 3. (a) サイクリック ボルタモグラムおよび (b) 10 mmol/L フェロシアン化物と 0.1 mol/L 硝酸カリウムの水溶液で記録された UV-Vis スペクトル。電位を -0.20 V から +0.60 V までスキャンし、0.05 V/s で -0.20 V に戻りました。積分時間は 10 ミリ秒でした。

分光電気化学的挙動を理解するため、DropView SPELECソフトウェアにより、電位に対する420 nmのハントの変化を直接計算し、**図4a**に赤色で示しました。実験開始時の-0.20 Vから+0.12 Vでは、ハントは検出されていません。しかし、フェロシアン化物の酸化が始まると(ECシグナル、青線)、フェロシアン化物の還元が始まる+0.26 Vまでの順方向スキャン中だけでなく、逆方向掃引でも420 nmの吸収が増加しています。最後に、カソートスキャンでフェリシアン化物が還元される間、+0.26 Vより

低い電位で吸収が減少しています。

さらに、**図4b**の緑線は、420 nmにおける関連する微分ホルタアフソフトグラム: derivative voltabsorptogram(吸光度-電位曲線: $dAbs/dt$ vs. 電位)を示しています。この微分曲線はサイクリック・ホルタンモグラム(青色で表示)とほぼ完全に一致し、分光学的变化がファラデー過程(この場合はフェロシアン化物とフェリシアン化物の相互変換)にのみ関係していることを示しています。



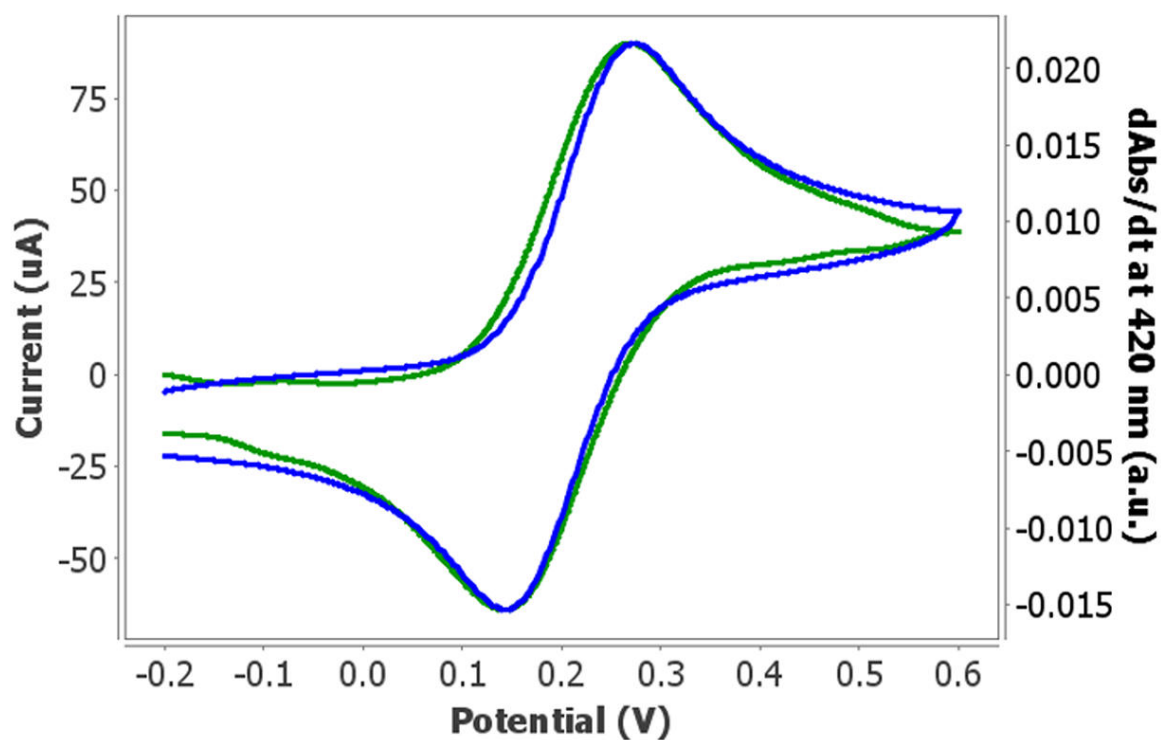


図 4. (a) 吸光度の変化 (b) 電位の変化に伴う 420 nm での微分ボルタアブゾプトグラム: derivative voltabsorptogram (吸光度-電位曲線: dAbs/dt vs. 電位)

分光電気化学セルは有機溶媒でもテストされました。概念の実証として、溶媒としてアセトニトリルが用いられました。紫外可視分光電気化学実験は、アセトニトリル中の 1 mmol/L フェロセンと 0.1 mol/L TBA (ヘキサフルオロリン酸テトラフチルアンモニウム) の溶液を用いて行われました。サイクリックホルタンメトリーを用いて、0.05 V/s のスキャン速度で電位を +0.10 V から +0.70 V までスキャンし、さらに +0.10 V に戻しました。図 5a は、順

方向スキャンでの +0.46 V でのフェロセンのフェロセニウムイオンへの電気化学的酸化と、逆方向スイープでの +0.37 V でのその可逆的還元を示しています。図 5b に示すスペクトルは、5 ms の積分時間を用いて記録されました (平均スキャン数: 4)。フェロセニウムイオンに由来する 275 nm と 610 nm の特徴的な 2 つの吸収バンドが明確に観察されています。

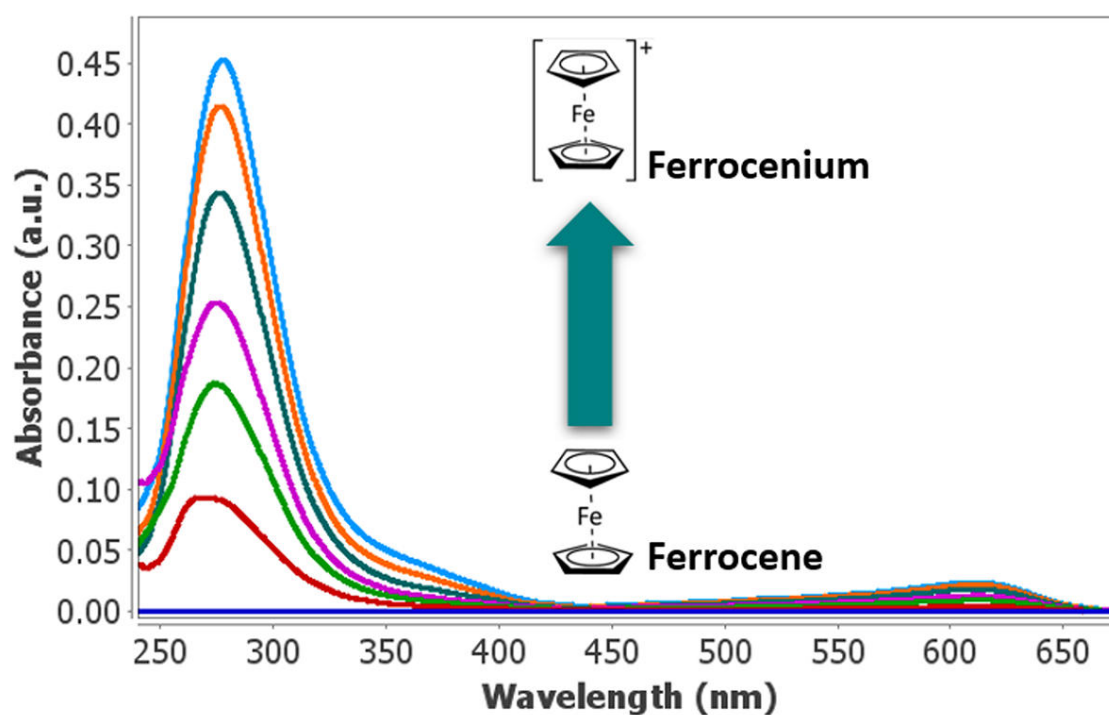
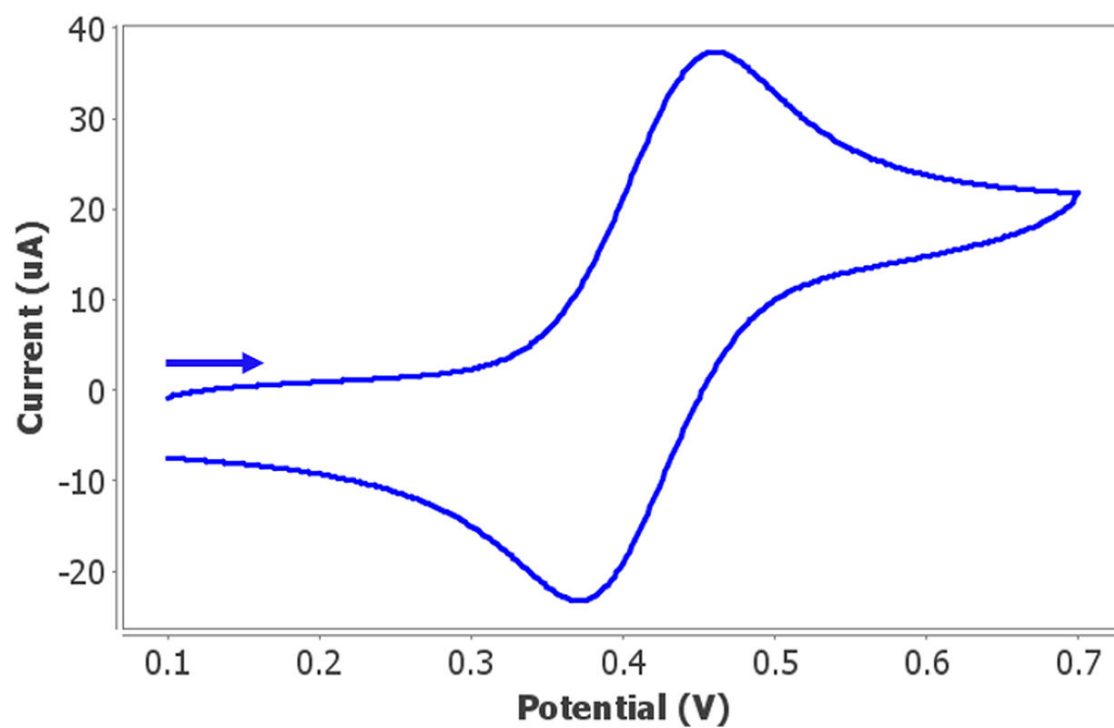
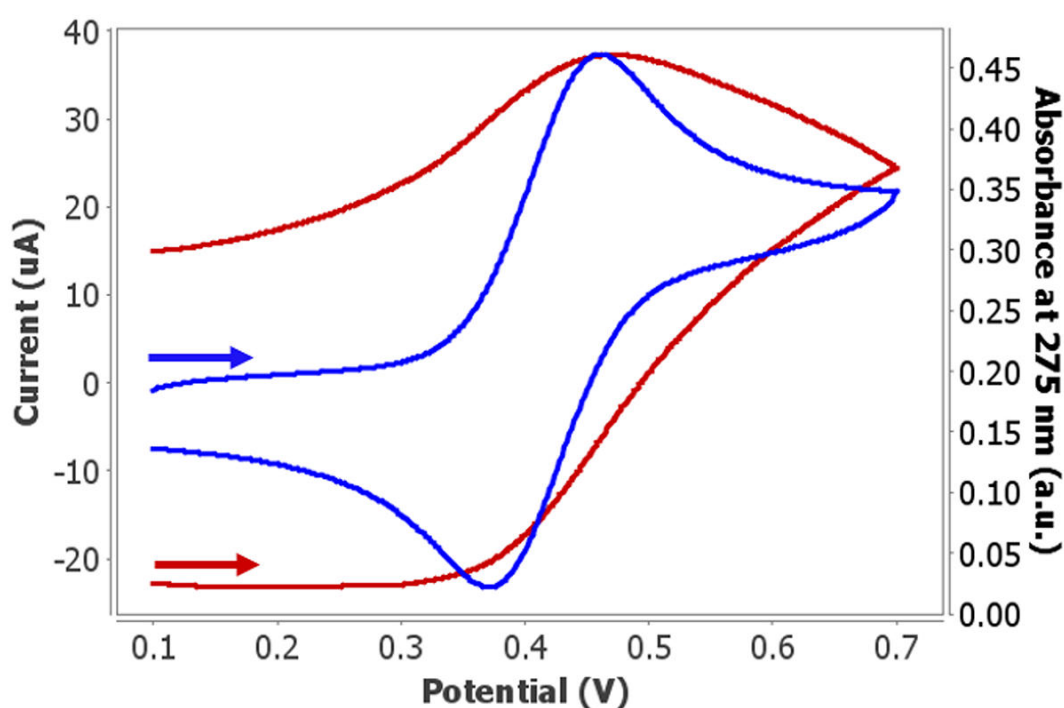


図 5. (a) サイクリック ボルタモグラムおよび (b) 1 mmol/L フェロセンと 0.1 mol/L TBA のアセトニトリル溶液中で記録された UV-Vis スペクトル。電位は +0.10 V から +0.70 V までスキャンされ、再び +0.10 V に戻りました。積分時間は 5 ms でした。

吸光度275 nmのハントを電位とともに変化させると(図6aの赤線)、フェロセンの酸化が起こると+0.32 Vから吸光度が増加することわかります。(青線)吸光度の値は、アノードスキャン中およびカソードスキャンの最初のセグメント領域で増加します。0.47Vより低い電位では、フェロセニウムイオンがフェロセンに還元されるため、吸光度は減少します。610nmのハントについても同様の分析を行ったところ、同様の分光電気化学的挙動が観察されました。どちらのハントも、フェロセンの酸化の際に

生成するフェロセニウムイオンと関係していると結論付けることが出来ます。さらに、DropView SPELECソフトウェアで、610 nmにおける微分ホルタアソフプログラム: derivative voltabsorptogram(吸光度-電位曲線:dAbs/dt vs. 電位)を直接求めてみました(図6bの緑線)。このシグナルはサイクリックホルタンモグラム(青線)と非常によく一致しています。このことは、光学的变化がフェロセン/フェロセニウム対の電気化学的な酸化と還元に関係していることを示しています。



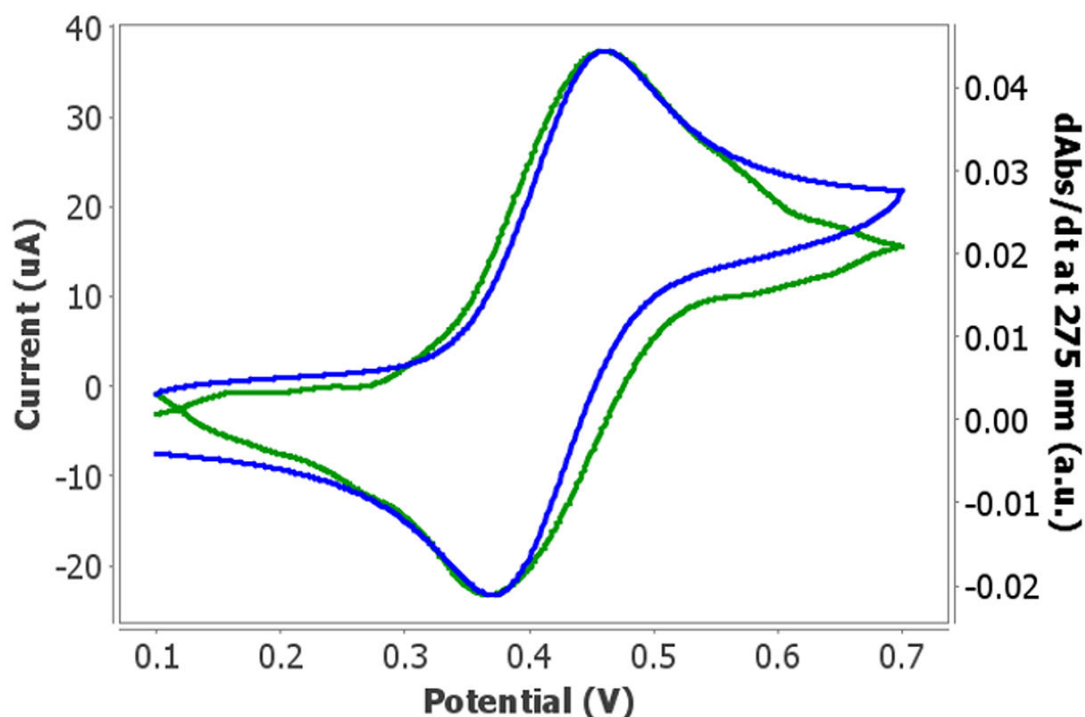


図 6. (a) 吸光度の変化 (b) 電位の変化に伴う 275 nm での微分ボルタアブゾプトグラム: derivative voltabsorptogram (吸光度-電位曲線: dAbs/dt vs. 電位)

結論

従来の電極用の新しい分光電気化学セルの開発により、分光電気化学測定が容易になります。この装置を使用すると、その耐薬品性により、研究者は有機媒体だけでなく水溶液でも測定を行うことが出来ます。この重要な特性は、従来の水溶液の制限が克服されるため、UV-Vis 領域での分光電気化学実験を行うだけでなく、近赤外 (NIR) 領域でも役立ちます。

この研究では、概念の実証として、アセトニトリル溶媒中のフェロシアン化物水溶液とフェロセンの電気化学的挙動をモニタリングすることにより、この分光電気化学セルが検証を行いましたか、両方の実験で優れた結果が得られ、異なる媒体におけるこのセルの有用性が実証されました。

関連する技術資料

[AN-SEC-001](#) - Spectroelectrochemistry: an autovalidated analytical technique – Confirm results via two different routes in a single experiment

[AN-SEC-002](#) - Gathering information from

spectroelectrochemical experiments – Calculation of electrochemical parameters from data

[AN-RA-004](#) UV-Vis spectroelectrochemical monitoring of 4-nitrophenol degradation

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



Platinum electrode tip

Electrode tip made of platinum (Pt) for Autolab RDE, 3 mm electrode disc diameter, M4 thread connection. Temperature range: 0 - 40° C.



CVS のための スチール製AE



Ag/AgCl

c(KCl) = 3 mol/Lの内部液付き内部参照システム。
プラスチック製内部液容器 6.1245.010 を伴う使用
のため。