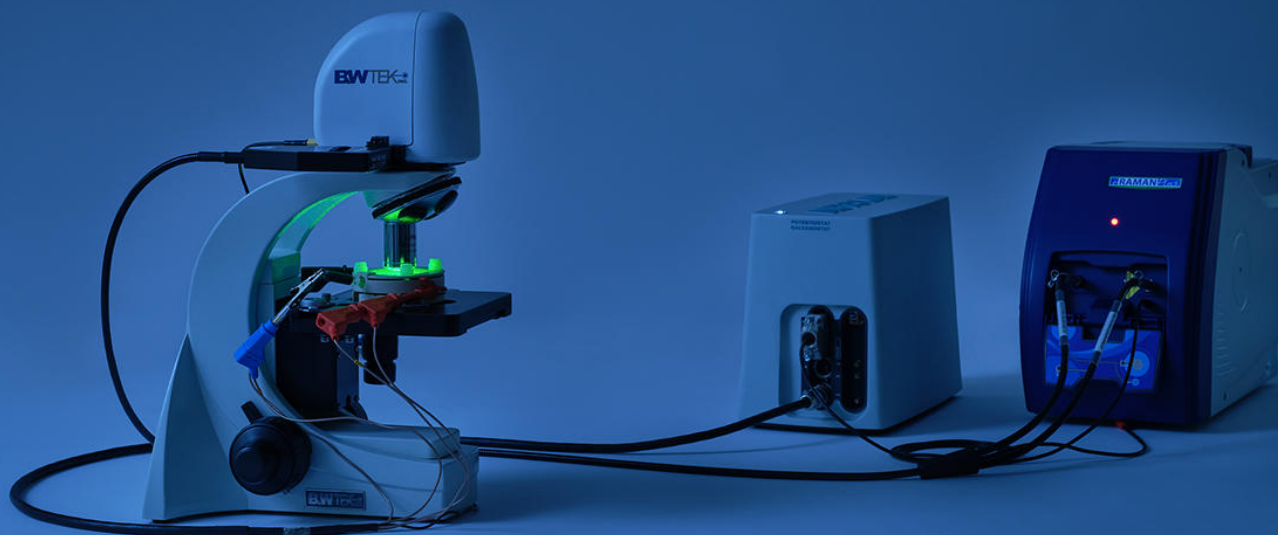




Application Note AN-EC-031

EC-Ramanを用いたフェロシアン化物の酸化モニタリング

電気化学測定 (例:サイクリックボルタンメトリー、リニアスイープボルタンメトリー、クロノアンペロメトリー) 中に、電極表面でラマン測定を行うことで酸化還元プロセスに関する追加的な分子または構造情報を得ることができます。ラマンスペクトルの取得と電気化学的測定の両方を同期させる分析技術の組み合わせは電気化学的 (EC) プロセスをラマンスペクトルの変化と相関させることができます。

このEC-ラマンによる分析技術は、電子伝達によって誘発される分子の変化を特定するのに役立ちます。電位によるバンド強度の変化は、サイクリックボルタンメトリー (CV) 中の電極表面上のフェロシアン化物とフェリシアン化物の濃度プロファイルの相対的な変化を追跡するために用いることができます。

実験と手順

メトローム製のi-Raman Plus 532Hシステム と PGSTAT204 (Metrohm Autolab)で構成された EC-Raman Starter Solutionを使用しました。ラマン電気化学セル(Redox.me)は、作用電極(金ディスク)、カウンター電極(白金線)、参照電極(Ag/AgCl)と一緒に使いました。セルを0.1 mol/L NaOH 中の50 mmol/Lフェロシアン化物溶液で満たし、20倍の対物レンズを装着したビデオ顕微鏡サンプリングシス

テムに取り付けました。ラマンスペクトルは、i-Raman Plus 532H SpecSuit ソフトウェアを用いて取得しました。EC-ラマンスペクトルは、SpecSuit タイムライン機能で積算時間5 sec、レーザー出力100 %でサイクリックボルタンモグラム中に取得しました。CVは、-0.2 Vから+0.65 Vまで、0Vから始めて1サイクルを10 mV/sで行いました。

結果

フェロシアン化物($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$)とフェリシアン化物($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$)の溶液を用いて、参照スペクトルを取

得しました(図 1)。

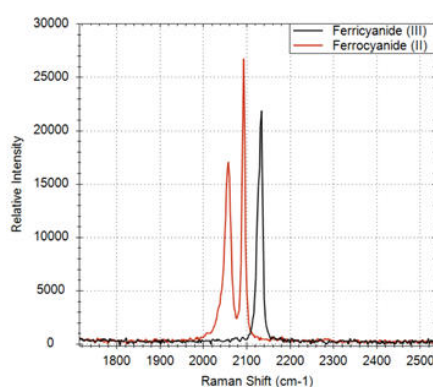


図1. フェリシアン化物 (Fe(III)、黒) とフェロシアン化物 (Fe(II)、赤) の溶液に対応するラマンスペクトル

フェロシアン化物のスペクトル(図1、赤)には、 2056 cm^{-1} と 2096 cm^{-1} に2つのラマンバンドが見られます。このバンドは対称性の異なるシアニド配位子($\nu\text{ CN}$)の2つの振動モードに割り当てられました

(EgとA1g)[1]。フェリシアン化物溶液のスペクトル(図1、黒)は、 2134 cm^{-1} に振動モード(EgとA1g)の組み合わせである1つのピークを示しました。すべてのピークは表1に記載しています。

表1 ラマンシフトと関連するフェロシアン化物イオン([Fe(CN)₆]⁴⁻)とフェリシアン化物イオン([Fe(CN)₆]³⁻)の振動モード

Compound	Raman shift (cm ⁻¹)	Vibration mode	Label
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	2062 (2056)	$\nu_{\text{CN}} (\text{E}_g)$	1
	2098 (2096)	$\nu_{\text{CN}} (\text{A}_{1g})$	2
[Fe(CN) ₆] ³⁻	2129 (2134**)	$\nu_{\text{CN}} (\text{E}_g)$	3
	2135 (2134**)	$\nu_{\text{CN}} (\text{A}_{1g})$	

図2のサイクリック・ボルタンモグラムは、可逆的拡散制限プロセス(フェロシアン化物が酸化されてフェリシアン化物が生成し、次いでフェリシアン化物

が還元されてフェロシアン化物が生成する)の典型的な形状を示しています。

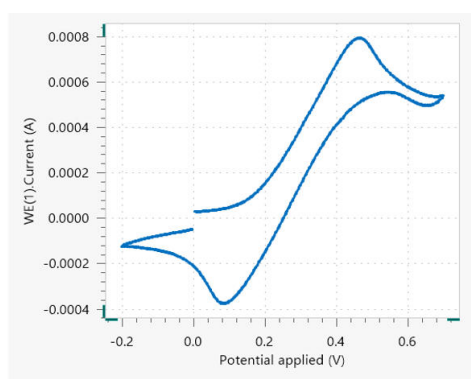


図2. 図2 EC-Ramanサイクリックボルタンメトリー：フェロシアン化物溶液のサイクリックボルタンモグラム（10 mV/s）

100mVごとに取得した17の個別スペクトルを図3に示します。最初の3つのスペクトル(cv_01からcv_03)は、フェロシアン化物イオンに該当する2つのピークのみを示しました。スペクトルcv_04以降

(0.3 V vs. Ag/AgCl)では、3つ目のピークが2134 cm⁻¹に現れ、その強度はCV測定終了(cv_17)につれて減少しました。

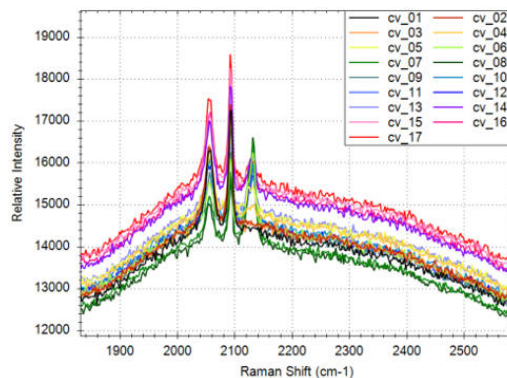


図3. 図3 EC-Ramanサイクリックボルタンメトリー：CV中（図2）、約100mVごとに取得される一連のラマンスペクトル 凡例のスペクトル名の数字はスペクトルの測定した順番を示します。

ラマンスペクトルでは、ピーク面積は存在する分析物の濃度に直接関係します。 図3のピークはSpecSuit ソフトウェアの分析ツールを用いて積分され、電位に対してプロットされました(図4)。このプロットは、レーザーによって調査された電極表面近傍のサンプル体積中の分析対象物の相対量を定性的に反映します。 図4の 2056 cm^{-1} のピーク1(P1、暗赤色)と 2096 cm^{-1} のピーク2(P2、赤色)の面積は、電極と電解液の界面中のフェロシアン化物濃度を示しています。 ピーク3の面積(P3、黒色)は、電極/電解質界面にフェリシアン化物が存在することを示し

ています。P1とP2の面積はアノードスキャン中に減少し、カソードスキャン中に再び増加しました。このことは拡散層中のフェロシアン化物の濃度は、酸化の間に減少し、CV終了時には初期レベルに回復することを示唆しています。P3面積の変化は、フェリシアン化物の濃度が逆の傾向にあることを示唆しています。この実験でのフェリシアン化物の最大濃度は、順方向スキャン中の0.6 V付近で観測されました。一方、フェロシアン化物濃度は同電位で最小になりました。これはCVのアノード・ピークの後、スキャンが反転する前の電位です。

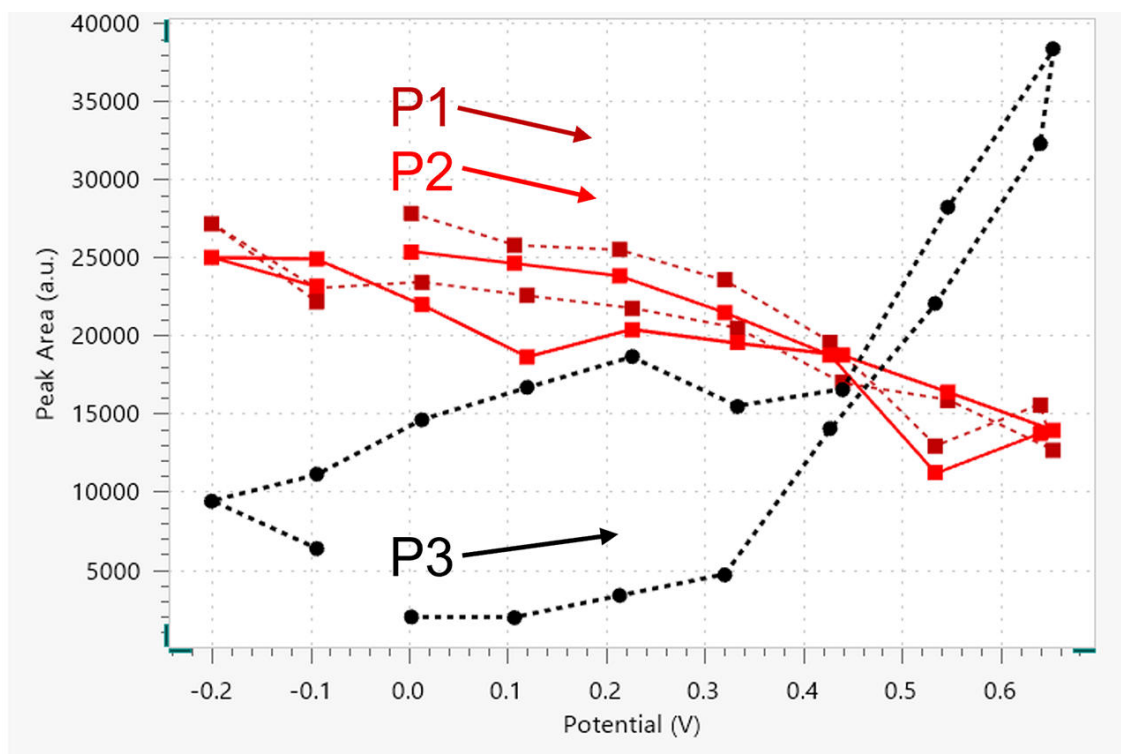


図4. 図4 フェロシアン化物 (P1、暗赤色、P2、赤色) およびフェリシアン化物 (P3、黒色) のCV中のラマンピーク面積vs.E (V vs. Ag/AgCl) 対応するスペクトルは図3をご覧ください。なお矢印はCV中のスキャンの方向を示しています。

結論

このアプリケーションノートではフェロシアン化物水溶液の可逆酸化における拡散層の濃度変化にEC-Raman分光法を使用しました。ラマンバンドの強度

の変化は溶液中の種のサイクリックボルタンモグラム中に作用電極で生じる濃度変化と相関がありました。

参考文献

1. Robinson, J.; Fleischmann, M.; Graves, P. R. The Raman Spectroscopy of the Ferricyanide/Ferrocyanide System at Gold, β -Palladium Hydride and Platinum Electrodes. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, 182 (1), 12. [https://doi.org/10.1016/0368-1874\(85\)85442-3](https://doi.org/10.1016/0368-1874(85)85442-3).
2. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; McCarthy, B. D.; et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, 95 (2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>.

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



i-Raman Plus 532H

i-Raman® Plus 532H は、弊社の革新的かつインテリジェントなスペクトロメーターテクノロジーを備えた i-Raman 携帯型ラマンスペクトロメーターの受賞歴のあるシリーズの構成要素です。この携帯型ラマンスペクトロメーターは、高い量子効率、TE 冷却、ならびに高いダイナミックレンジを備えた CCD アレイ検出器を用い、積分時間でさえ最長 30 分、低ノイズの傑出した性能を提供します。こうして、弱いラマン信号も測定することができます。

i-Raman Plus 532H は、 65 cm^{-1} から 3400 cm^{-1} までの測定を可能にするコンフィグレーションを有する幅広いスペクトル範囲と高分解能のユニークな組み合わせを特徴としています。システムの小さな底面、軽量構造、そして低消費電力により、どこでもラマン分析を研究レベルで実施することができます。i-Raman Plus には、サンプル採取を簡単にする光ファイバープローブが装備されており、キューベットホルダー、ビデオマイクロスコープ、プローブホルダー付き XYZ スライドテーブル、ならびに弊社独自の多変量解析ソフトウェア BWIQ® および同定ソフトウェア BWID® と共に使用することができます。i-Raman Plus により、品質分析および定量分析のための高精度のラマンソリューションを常に使用することができます。



Autolab PGSTAT204

The PGSTAT204 combines the small footprint with a modular design. The instrument includes a base potentiostat/galvanostat with a compliance voltage of 20 V and a maximum current of 400 mA or 10 A in combination with the BOOSTER10A. The potentiostat can be expanded at any time with one additional module, for example the FRA32M electrochemical impedance spectroscopy (EIS) module. The PGSTAT204 is an affordable instrument which can be located anywhere in the lab. Analog and digital inputs/outputs are available to control Autolab accessories and external devices are available. The PGSTAT204 includes a built-in analog integrator. In combination with the powerful NOVA software it can be used for most of the standard electrochemical techniques.