



Application Note AN-EC-033

電気化学測定法とラマン分光法を組み合わせた複合測定法によるモデル研究

4-ニトロチオフェノール (4-NTP) の還元の場合

電気化学 (EC) とラマン分光法を組み合わせたEC-ラマンは、研究者にとって強力なツールとなります。この組み合わせを用いることで、単独の手法から得られる情報をはるかに超える多くの情報を得ることができます。

4-ニトロチオフェノール(4-NTP)は、ラマン活性が非常に高い分子であり、電気化学的にも活性を示します。緩やかなカソード電位下では、4-NTPは6電子のプロトン共役還元を受け、4-アミノチオフェノール(4-ATP)へと変換されます。したがって、この還元反応は、従来の電気化学的手法(例:サイクリッ

クボルタンメトリー)によって容易に追跡できるだけでなく、ラマンスペクトルの変化からもモニタリングすることができます。4-NTPはこれまで、SERS(表面増強ラマン分光)効果を研究するためのモデル系として利用されており、腐食[1]や電気触媒[2]などの応用分野においても重要性を有しています。本アプリケーションノートでは、4-NTPを対象としたEC-ラマン複合測定法の実験手順を説明いたします。

実験

メトローム EC-ラマンソリューションは、INTELLOポテンショスタット搭載のVIONICとメトロームi-Raman Plus 532Hシステムで構成されています。EC-ラマン専用のセル(RAMAN ECFC、RedoxMe)を用いました。セルは、Ag/AgCl参照電極、Ptワイヤ対電極、Auディスク作用電極の3つの電極で構成されています。

SERS 基板は、Au ディスク電極を電気化学的に粗面化することにより、その場で調製しました。4-NTP は、電気化学的に粗面化した Au SERS 基板上にドロップキャストすることで形成した表面単分子膜とし

て固定化しました。使用前に、基板表面はエタノールで十分に洗浄しました。その後、セルに 0.05 mol/L の H₂SO₄ を充填しました。

すべてのラマンスペクトルは、SpecSuiteソフトウェアで制御されたi-Raman Plus 532Hで取得しました。電位ステップ実験では、電位を0.2 Vから-0.55 Vまで0.05 Vずつ40秒ステップで変化させました。ラマンスペクトルは各電位ステップで取得しました。ラマンスペクトルは、レーザー出力100%、積分時間10秒で取得し、3回平均しました。

実験結果

4-ニトロチオフェノール (4-NTP) 単分子膜のサイクリックボルタモグラム(CV)を図1に示します。これにより、後に実施する電位ステップ実験で必要となる電位範囲に関する情報が得られます。

CV からは、Ag/AgCl 参照電極に対して約 -0.3 V に単一の不可逆的カソードピークが現れることもわかります。このピークは、4-ニトロチオフェノール (4-NTP) が4-アミノチオフェノール (4-ATP) へ完全に還元される反応に対応しています(図1、挿入図参照)。

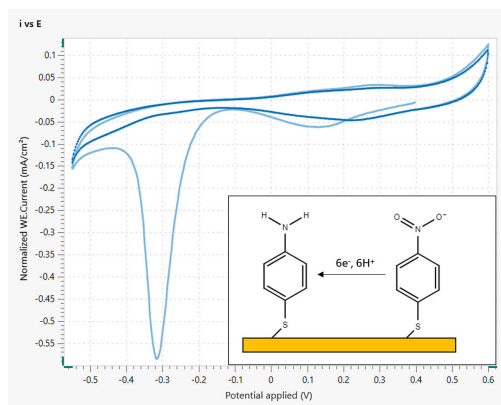


図 1. 0.05 mol/L 硫酸中の粗面 Au 表面に吸着した 4-NTP のサイクリックボルタモグラム

電位ステップ実験中に記録された電気化学応答を図2に示します。VIONIC は i-Raman Plus システムに TTL パルスを送信し、各ステップの開始時に新しいスペクトルの測定を開始させます。

わかりやすくするために、図3には、最初に記録されたラマンスペクトルと最後に記録されたラマンスペクトル(それぞれ 0.2 V と -0.55 V に相当)のみが表示されています。

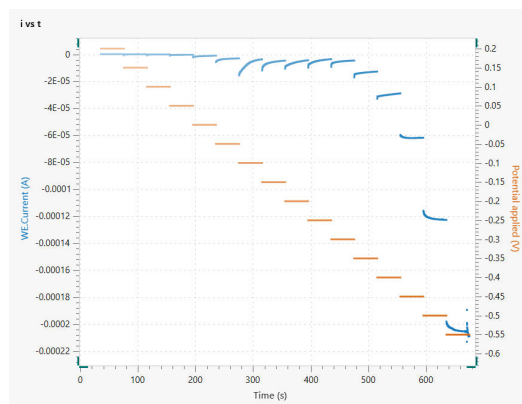


図 2. 0.05 mol/L 硫酸中で実施した電位ステップ実験中に記録された、4-NTP 単分子膜の電気化学応答

4-NTP から 4-ATP への変換は、 1337 cm^{-1} に見られる NO_2 伸縮モードの消失によって最も容易に確認できます。また、4-NTP における 1572 cm^{-1} の C-C 伸縮モードは、4-ATP では高波数側にシフトして 1578 cm^{-1} となります。観測されたバンドの詳細な割り当ては、表1に示しています。

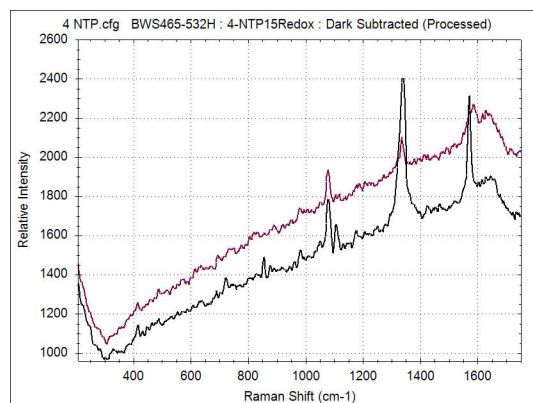


図 3. 電位ステップ実験中の最初の電位ステップと最後の電位ステップで取得されたラマンスペクトル (図 2)

表 1. この実験中に測定された4-NTPと4-ATPのラマンシフトと関連する振動モード[3,4]。

化合物	ラマンシフト [cm^{-1}]	振動モード
4-NTP	1078	C-H 変角振動
	1105	C-H 変角振動
	1337	NO_2 伸縮振動
	1572	C-C 伸縮振動
4-ATP	1078	C-H 変角振動
	1578	C-C 伸縮振動

結論

4-ニトロチオフェノールを例に、EC-ラマン分光法のモデル実験の手順を示しました。分子自体はSERS効果を持つ新材料の試験に有用ですが、EC-ラマン分光法は研究者にとって分子の還元を追跡する

便利な方法となります。

一般的に、EC-ラマン複合測定は、有機分子で起こる電子移動反応に関する優れた分子的挙動の洞察を提供します。

参考文献

1. Morávková, Z.; Dmitrieva, E. Structural Changes in Polyaniline near the Middle Oxidation Peak Studied by in Situ Raman Spectroelectrochemistry. *Journal of Raman Spectroscopy* **2017**, 48 (9), 1229–1234. <https://doi.org/10.1002/jrs.5197>.
2. Dong, J.-C.; Zhang, X.-G.; Briega-Martos, V.; et al. In Situ Raman Spectroscopic Evidence for Oxygen Reduction Reaction Intermediates at Platinum Single-Crystal Surfaces. *Nat Energy* **2019**, 4 (1), 60–67. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0292-z>.
3. Lopez-Ramirez, M. R.; Aranda Ruiz, D.; Avila Ferrer, F. J.; et al. Analysis of the Potential Dependent Surface-Enhanced Raman Scattering of p-Aminothiophenol on the Basis of MS-CASPT2 Calculations. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120 (34), 19322–19328. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05891>.
4. Tabatabaei, M.; Sangar, A.; Kazemi-Zanjani, N.; et al. Optical Properties of Silver and Gold Tetrahedral Nanopyramid Arrays Prepared by Nanosphere Lithography. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (28), 14778–14786. <https://doi.org/10.1021/jp405125c>.

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



VIONIC

VIONIC is our new-generation potentiostat/galvanostat that is powered by Autolab's new INTELLO software. VIONIC offers the most versatile combined specifications of any single instrument currently on the market. Compliance voltage: ± 50 V; Standard current ± 6 A; EIS frequency: up to 10 MHz; Sampling interval: down to 1 μ s; Also included in VIONIC's price are features that would usually carry an additional cost with most other instruments such as: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS); Selectable Floating; Second Sense (S2); Analog Scan;



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スプロ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。