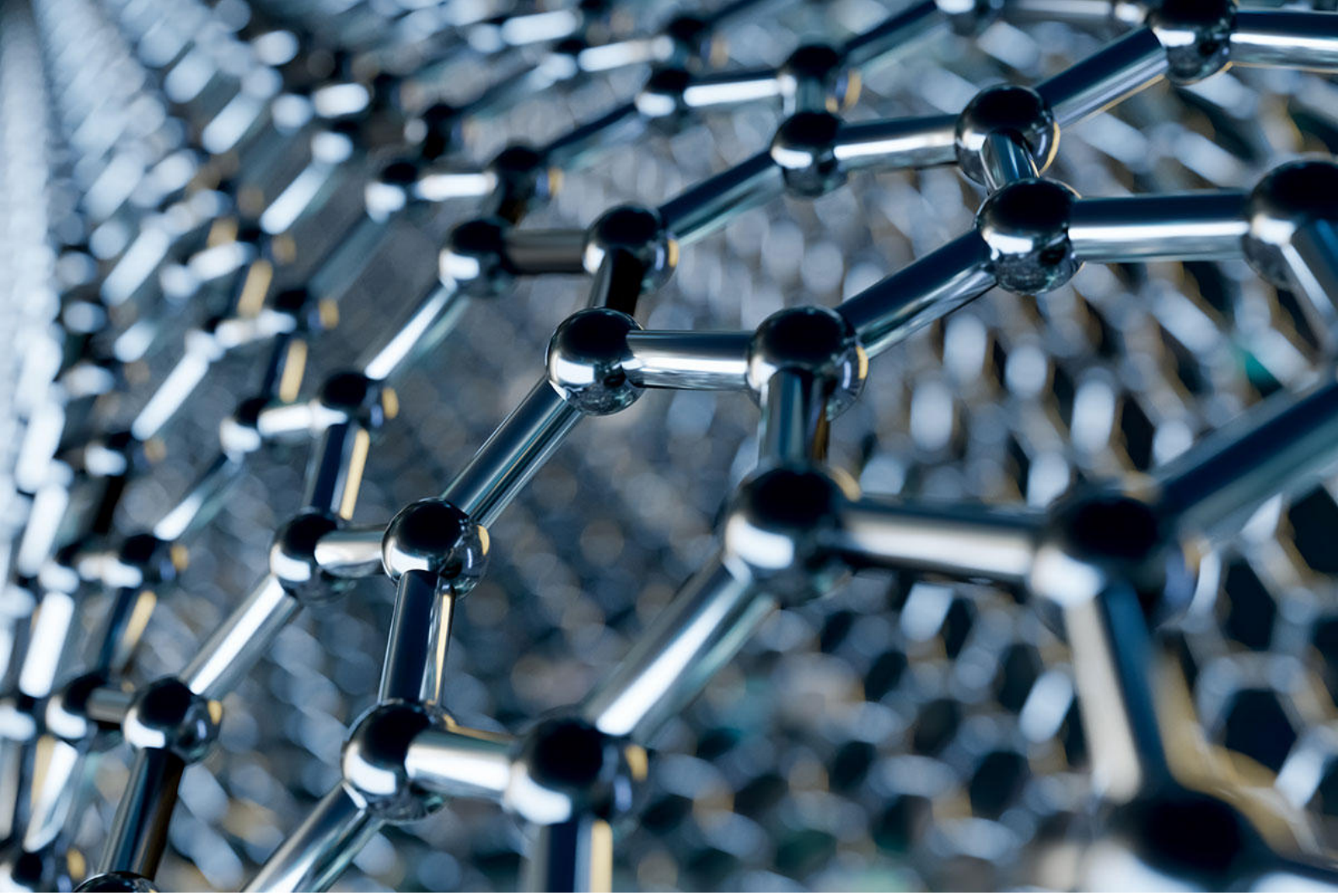

Application Note AN-RA-009

Vergleich von SPELEC RAMAN und Standard-Raman-Mikroskopen

Ein größerer Laserspot kann repräsentative Ergebnisse mit einer einzigen Messung liefern

Standard-Raman-Mikroskope werden üblicherweise für Raman-Messungen oder Raman-Spektroelektrochemie-Experimente verwendet, wenn sie mit elektrochemischen Messgeräten gekoppelt sind. Mit konfokalen Mikroskopen gesammelte Raman-Spektren ermöglichen die Charakterisierung sehr kleiner Bereiche. Allerdings können diese Instrumente mehrere Einschränkungen aufweisen.

SPELEC RAMAN, eine neue Messgeräte-Generation für spektroskopische als auch spektroelektrochemische Messungen, bietet leistungsstarke und interessante Funktionen, um diese Einschränkungen zu überwinden.

In dieser Application Note wird ein detaillierter Vergleich zwischen den Hauptmerkmalen eines Standard-Raman-Messgeräts und des Messsystems SPELEC RAMAN durchgeführt, indem die mit beiden Geräten erzielten Ergebnisse analysiert und verglichen werden.

GERÄTE UND SOFTWARE

Die Messungen wurden mit dem Messgerät SPELEC RAMAN (785 nm-Laser), einer der Laserwellenlänge entsprechenden Raman-Sonde und einer spektroelektrochemischen Raman-Zelle für siebgedruckte Elektroden (screen-printes electrodes, SPE) durchgeführt. Diese Zelle (Abbildung 1) ist mit einem kleinen Tiegelhalter aus Aluminium ausgestattet, um die präzise optische Charakterisierung von festen und flüssigen Proben zu vereinfachen.

Der Aluminiumtiegel wurde mit einer Probe einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (single-walled carbon nanotubes, SWCNT) befüllt, um das charakteristische Raman-Spektrum aufzunehmen.

Das Messgerät SPELEC RAMAN wurde mit DropView SPELEC gesteuert, einer speziellen Software für elektrochemische, spektroskopische und spektroelektrochemische Messungen. Die gesamte für diese Untersuchung verwendete Hardware und Software ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Abbildung 1. Spektroelektrochemische Raman-Zelle.

Table 1. Übersicht über die Hardware- und Softwareausstattung.

Ausstattung	Artikelnummer
Messgerät	SPELECRAMAN
Raman-Sonde	RAMANPROBE
Raman-Zelle	RAMANCELL
Software	DropView SPELEC

CHARAKTERISIERUNG VON EINWANDIGEN KOHLENSTOFFNANORÖHREN

Um die Messungen mit dem System SPELEC RAMAN und einem Standard-Raman-Mikroskop zu vergleichen, müssen verschiedene Aspekte berücksichtigt werden.

Obwohl Standard-Raman-Mikroskope traditionell auf Spotgrößen in der Größenordnung von 0,5-10 µm beschränkt sind, hängt der Durchmesser des Laserspots von der Laserwellenlänge und dem verwendeten Objektiv ab. Raman-Spektren, die mit konfokalen Mikroskopen aufgenommen werden, ermöglichen aufgrund des winzigen Spotdurchmessers die Charakterisierung sehr kleiner Bereiche, liefern aber nur begrenzte Informationen für die Bulk-Analyse und mikroskopische Analyse. So kann die geringe Spotgröße bei inhomogenen Proben zu Fehlinterpretationen führen, wenn das Raman-Signal eines bestimmten Bereichs als repräsentativ für die gesamte Probe angesehen wird.

Abbildung 2a zeigt die Raman-Spektren, die mit einem Standard-Raman-Mikroskop an vier verschiedenen Positionen einer Probe einwandiger Kohlenstoffnanoröhren (SWCNT) aufgenommen wurden. Nicht nur die Intensität, sondern auch das Verhältnis der D- und G-Banden (ID/IG), die sich bei 1350 cm-1 bzw. 1598 cm-1 befinden, unterscheiden sich je nach Position: 0,679, 0,843, 0,837 und 0,448 (durchschnittliche ID/IG = 0,702, RSD = 26,44 %).

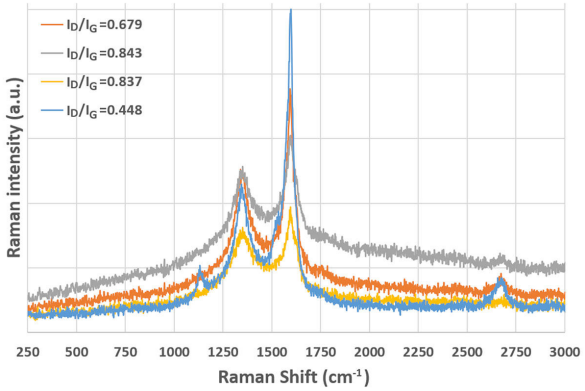

Abbildung 2a. Raman-Spektren, aufgenommen mit einem Standard-Raman-Mikroskop.

Die größere Spotgröße des Systems SPELEC RAMAN (190 µm praktischer Durchmesser der Raman-Sonde) ermöglicht die Charakterisierung eines größeren Bereichs in einem nur einzigen Experiment. Mit SPELEC RAMAN ist damit ein einziges Raman-Spektrum repräsentativ für das untersuchte System. Somit müssen keine zusätzlichen Messungen durchgeführt werden, was wiederum Zeit und Kosten spart. Hier wurde die gleiche SWCNT-Probe, die zuvor in Abbildung 2a analysiert wurde, mit dem System SPELEC RAMAN charakterisiert (Abbildung 2b). Das mit SPELEC RAMAN durch ein einziges Spektrum ermittelte Verhältnis, ID/IG = 0,701, entspricht genau dem Durchschnitt der vier mit dem Raman-Mikroskop aufgenommenen Spektren.

Um die Reproduzierbarkeit von SPELEC RAMAN zu beurteilen, wurden drei weitere Spektren mit derselben Probe aufgenommen, wobei folgende Verhältnisse ermittelt wurden: 0,733, 0,726 und 0,713. Der Durchschnitt der vier Messungen ergibt die folgenden Werte: ID/IG = 0,718 und RSD = 1,97 %. Damit ist die gute Reproduzierbarkeit der mit dem Messsystem SPELEC RAMAN (Spotlaser von 190 µm) durchgeführten Messungen nachgewiesen.

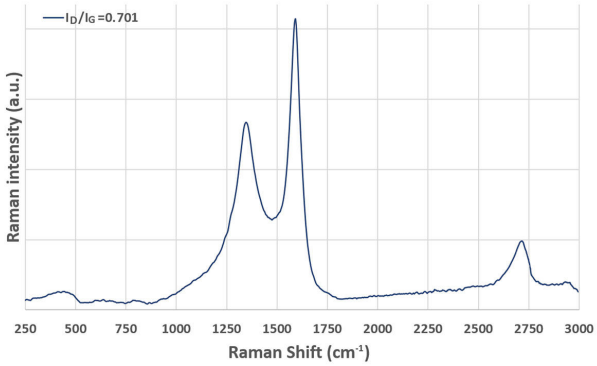

Abbildung 2b. Raman-Spektren, aufgenommen mit dem Messsystem SPELEC RAMAN.

Außerdem kann mit dem Gerät SPELEC RAMAN eine höhere Laserleistung auf die Probe aufgebracht werden. Dies liegt daran, dass die große Fokusfläche (0,028 mm2) auf der Probe eine Verteilung der Energie ermöglicht.
Die Raman-Sonde kann leicht an unterschiedlichste Konfigurationen angepasst werden, was die Vielseitigkeit des Systems SPELEC RAMAN verdeutlicht. Der optimale Fokusabstand der Raman-Sonde (8 mm) erleichtert die Kombination mit verschiedenen Zellen und ist nicht auf Metrohm DropSens-Zellen beschränkt (Abbildung 3a/3b). Dadurch ist die Untersuchung verschiedener elektrochemischer Prozesse und die Charakterisierung einer Vielzahl von Proben möglich. Die Raman-Sonde kann individuell gestaltet und an spezifische Labor- und Industrieanwendungen angepasst werden. Die universellen Anschlüsse des SPELEC RAMAN-Geräts (FC/PC und SMA905 für Anregungs- bzw. Sammelfasern) ermöglichen zudem die Kopplung mit einem Raman-Mikroskop, falls dies für weitere Untersuchungen erforderlich ist.

Abbildung 3a. Kombination von RAMANPROBE und SPELECRAMAN mit RAMANCELL für siebgedruckte Elektroden

Herkömmliche Raman-Mikroskope verfügen über ein spezielles Probenfach, so dass die Zellen entsprechend den Spezifikationen des jeweiligen Geräts (Probenfach, Objektive, Brennweite usw.) konzipiert werden müssen.
Abgesehen von der Anregungslaserquelle und dem Spektrometer erfordern Raman-Mikroskope weitere Komponenten (z. B. das Mikroskopmodul), die den Preis erhöhen. SPELEC RAMAN ist ein vollintegriertes Instrument mit Laser, Spektrometer und Potentiostat/Galvanostat in einem einzigen Gehäuse. Aufgrund seiner geringen Größe (25 × 24 × 11 cm) ist das SPELEC RAMAN-System ein leicht zu transportierendes Gerät, das weder einen festen Standort noch eine spezielle Ausstattung benötigt. Zudem kann das Metrohm DropSens-Gerät aufgrund seiner geringen Abmessungen problemlos in einer Glovebox eingesetzt werden.

Abbildung 3b. Kombination von RAMANPROBE und SPELECRAMAN mit RAMANCELL-C für konventionelle Elektroden.

Raman-Mikroskope sind für spektroskopische Messungen ausgelegt. Die Kopplung mit externen Geräten dient dazu, eine zusätzliche Reaktion/Information (z. B. Elektrochemie) zu erhalten und ist eine sehr komplizierte Aufgabe. SPELEC RAMAN ist ein vollintegriertes Gerät nicht nur für spektroskopische Messungen, sondern auch für Elektrochemie- und Raman-Spektroelektrochemie-Experimente. Die Synchronisation zwischen Elektrochemie- und Raman-Messungen ist dabei vollständig gewährleistet.

DropView SPELEC ist eine spezielle Software zur Datenerfassung von elektrochemischen, spektroskopischen und spektroelektrochemischen Signalen sowie für die Datenanalyse. Eine zusätzliche Software ist nicht erforderlich. "Experiment film", "Smooth", "Automeasurement", "Baseline correction", "Derivative representation" und die Darstellung von "Spectra vs. EC" (Potential) oder "Spectra vs. time" sind nur einige der Tools, die in der DropView SPELEC-Software enthaltenen sind.

Die Software SPELEC RAMAN und DropView SPELEC sind beide sehr intuitiv und benutzerfreundlich. Da beide Softwares einfach und unkompliziert aufgebaut sind, kann sie jeder Anwender bedienen - nicht nur speziell geschultes Personal wie bei herkömmlichen Raman-Mikroskopen.

FAZIT

SPELEC RAMAN weist eine Reihe von Vorteilen gegenüber herkömmlichen Raman-Mikroskopen auf. So erlaubt die Spotgröße des SPELEC RAMAN die Charakterisierung eines großen Bereichs in einem einzigen Experiment. Dadurch können mit nur einer Messung repräsentative Ergebnisse erzielt werden. Die Vielseitigkeit der Raman-Sonde zeigt sich darin, dass sie mit verschiedenen Zellen kombiniert werden kann. Die Einfachheit von SPELEC RAMAN und die Möglichkeit, das System aufgrund des geringen Gewichts zu transportieren, erleichtert die Durchführung von optischen Experimenten. Bei Raman-Spektroelektrochemie Messungen ist zudem die Synchronisierung von elektrochemischen und optischen Signalen gewährleistet.

Darüber hinaus ermöglicht die DropView SPELEC-Software die Datenerfassung in Echtzeit und die Durchführung von Operando-Messungen. Die einfache Datenverarbeitung und Analyse der Ergebnisse erfolgt mit Hilfe von Tools mit nur einem Klick.

VERWANDTE APPLICATION NOTES

AN-RA-002 Charakterisierung des Kohlenstoffs von siebgedruckten Kohlenstoffelektroden mit SPELEC RAMAN

AN-RA-003 In situ, schnell und empfindlich: Elektrochemische SERS mit siebgedruckten Elektroden

AN-RA-005 Charakterisierung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren mittels Raman-Spektroelektrochemie

AN-RA-006 Neue Strategien für den SERS-Effekt in organischen Lösungsmittel

AN-RA-007 Verbesserung der Raman-Intensität für den Nachweis von Fentanyl

AN-RA-008 Einfacher Nachweis von Enzymen mit dem elektrochemischen SERS-Effekt

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at

KONFIGURATION

Spektroelektrochemisches Raman-Messgerät (785-nm-Laser)

SPELECRAMAN ist ein Gerät für spektroelektrochemische Raman-Messungen. Es kombiniert in nur einer Box einen Laser der Klasse 3B (785 nm ±0.5), einen Bipotentiostat/Galvanostat und ein Spektrometer (Wellenlängenbereich 787...1027 nm und Raman-Shift 35...3000 cm^{-1}) mit einer dedizierten spektroelektrochemischen Software, die eine Synchronisation optischer und elektrochemischer Experimente ermöglicht.

Raman-Sonde

Reflexionssonde zur Verwendung mit einer einzelnen Anregungswellenlänge von 785 nm (bis zu 500 mW). Geeignet für die Arbeit mit der DropSens Raman-Zelle für Dickfilmelektroden oder mit einem konventionellen Raman-Aufbau.

Raman-Zelle für Dickfilmelektroden

Reflexionszelle aus schwarzem Polytetrafluorethylen zur Durchführung der Raman-Spektroelektrochemie mit Dickfilmelektroden in Kombination mit Ref. RAMANPROBE.

Mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen modifizierte Dickfilmelektrode aus Kohlenstoff

Mit einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhrchen modifizierte Dickfilmelektrode aus Kohlenstoff für die Entwicklung von (Bio-)Sensoren mit einem erweiterten elektrochemischen Aktivbereich.