

## Application Note AN-EC-031

# EC-Ramanを用いたフェロシアノ化物の酸化モニタリング

電気化学測定 (例:サイクリックホルタンメトリー、リニアスイーフホルタンメトリー、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關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。電位によるハント強度の変化は、サイクリックホルタンメトリー (CV) 中の電極表面上のフェロシアノ化物とフェリシアノ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(金ティスク)、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ヒテオ顕微鏡サンフリンクシス

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 %でサイクリックホルタンモク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)。

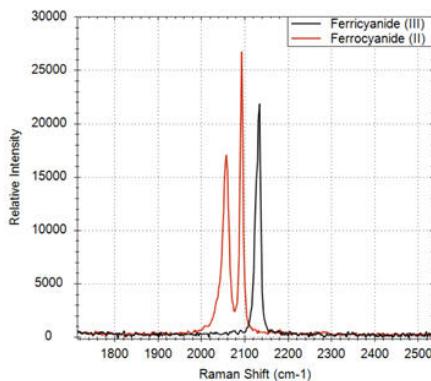


図1. フェリシアン化物 (Fe(III)、黒) とフェロシアン化物 (Fe(II)、赤) の溶液に対応するラマンスペクトル

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

( $\text{Eg}$ と $\text{A}1\text{g}$ )[1]。フェリシアン化物溶液のスペクトル(図1、黒)は、 $2134\text{ cm}^{-1}$ に振動モード( $\text{Eg}$ と $\text{A}1\text{g}$ )の組み合わせてある1つのヒークを示しました。すべてのヒークは表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( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ )とフェリシアン化物イオン( $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ )の振動モード

Compound	Raman shift ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibration mode	Label
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2062 (2056)	$\nu_{\text{CN}} (\text{E}_g)$	1
	2098 (2096)	$\nu_{\text{CN}} (\text{A}_{1g})$	2
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	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・ホルタンモグラムは、可逆的拡散制限フロセス(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。

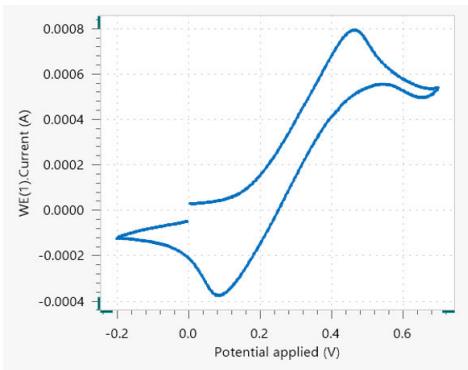


図2. 図2 EC-Ramanサイクリックボルタンメトリー：フェロシアン化物溶液のサイクリックボルタンモグラム (10 mV/s)

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つのヒ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つ目のヒークが2134  $\text{cm}^{-1}$ に現れ、その強度はCV測定終了(cv\_17)について減少しました。

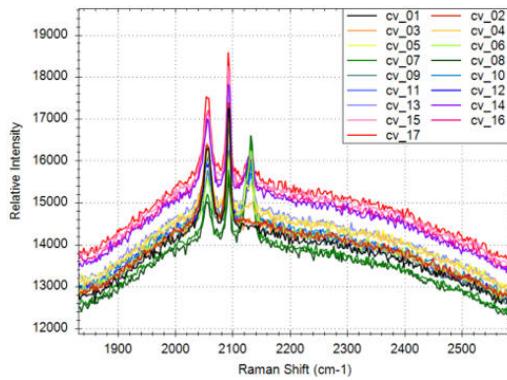


図3. 図3 EC-Ramanサイクリックポルタントメトリー: CV中 (図2) 、約100mVごとに取得される一連のラマンスペクトル 凡例のスペクトル名の数字はスペクトルの測定した順番を示します。

ラマンスペクトルでは、ヒ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のヒークは 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ブ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  $\text{cm}^{-1}$  のヒーク1(P1、暗赤色)と2096  $\text{cm}^{-1}$  のヒーク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。ヒーク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の面積はアノートスキャン中に減少し、カソート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。この実験でのフェロ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のアノート・ヒークの後、スキャンか反転する前の電位です。

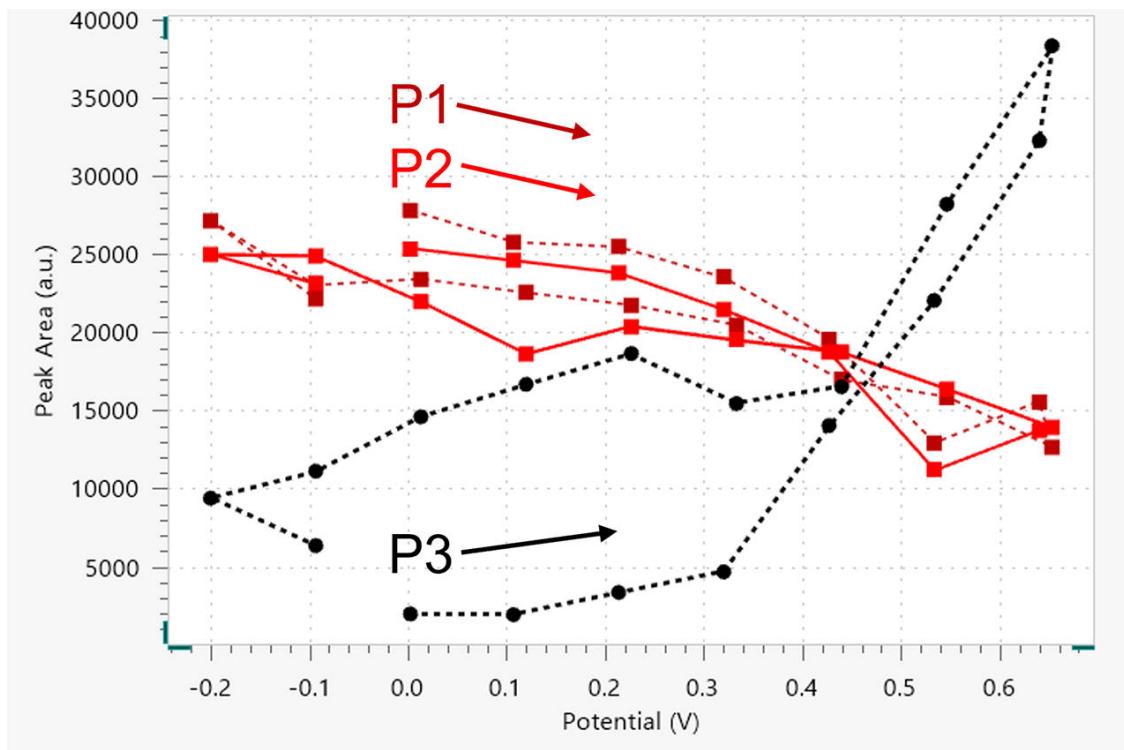


図4. フェロシアン化物 (P1、暗赤色、P2、赤色) およびフェリシアン化物 (P3、黒色) のCV中のラマンピーク面積vs.E (V vs. Ag/AgCl) 対応するスペクトルは図3をご覧ください。なお矢印はCV中のスキャンの方向を示しています。

## 結論

このアフ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。ラマンハントの強度

の変化は溶液中の種のサイクリックホルタノ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,  $\beta$ -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<sup>®</sup> Plus 532H は、弊社の革新的かつインテリシエントなスヘクトロメーターテクノロジーを備えた i-Raman 携帯型ラマンスヘ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ヘクトロメーターは、高い量子効率、TE 冷却、ならびに高いタ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  $\text{cm}^{-1}$  から 3400  $\text{cm}^{-1}$  までの測定を可能にするコンフィクレーションを有する幅広いスヘ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、サンフル採取を簡単にする光ファイハーフローフが装備されており、キュベットホルダー、ヒテオマイクロスコープ、フローフホルター付き XYZ スライトテーフル、ならびに弊社独自の多変量解析ソフトウェア BWIQ<sup>®</sup> および同定ソフトウェア BWID<sup>®</sup> 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.