



Application Note AN-RS-042

Rivelare i segreti delle batterie con le soluzioni EC-Raman

Uno sguardo su come funzionano le batterie al nichel-metallo idruro

Lo sviluppo di batterie ricaricabili al piombo e il loro utilizzo nelle automobili ha stimolato la ricerca su nuovi prodotti chimici per batterie con proprietà superiori. Di conseguenza, sono state create batterie al nichel-metallo idruro (NiMH) e agli ioni di litio con una maggiore densità di energia e cicli di vita più lunghi. La tecnologia di stoccaggio dell'energia contribuisce a creare società più pulite e sostenibili aumentando l'accesso sia a fonti energetiche efficienti che a energie rinnovabili. La sostituzione dei motori a combustione interna con alternative elettriche mira a ridurre le emissioni di gas serra e

l'inquinamento atmosferico. Questi spostamenti verso tecnologie più pulite si riflettono nella forte crescita del mercato delle batterie, che si prevede quadruplicherà tra il 2021 e il 2030 [1].

La spettroscopia elettrochimica Raman (EC-Raman) è un potente strumento analitico che aumenta la comprensione del funzionamento dei dispositivi di accumulo dell'energia monitorando i cambiamenti fisico-chimici. Questa nota applicativa spiega le intuizioni EC-Raman scoperte durante la carica e la scarica simulata di una batteria al nichel-metallo idruro.

INTRODUZIONE

La spettroscopia Raman viene utilizzata, tra le altre cose, per il monitoraggio in situ e in tempo reale delle reazioni chimiche. Se combinato con tecniche elettrochimiche (ad esempio EC-Raman), ciò consente ai ricercatori di monitorare i cambiamenti fisico-chimici che si verificano negli elettroliti a diverse

profondità, sulle superfici degli elettrodi e altro ancora. Questa potente combinazione di tecniche (altrimenti nota come spettroelettrochimica o SEC) fornisce ulteriori informazioni sul progresso delle reazioni elettrochimiche.

MATERIALI

Tutti i materiali utilizzati in questo studio sono elencati nella **Tabella 1**. L'esperimento è stato condotto utilizzando un i-Raman Prime 532H e un PGSTAT302N. La soluzione iniziale Metrohm EC-

Raman raggiungerà risultati comparabili. Il disegno sperimentale si è basato su uno studio di Yeo e Bell [2].

Tabella 1. Strumenti, elettrodi e prodotti chimici qui utilizzati.

Materiali	
Potenziostato	PGSTAT302N (Metrohm Autolab)
Raman	i-Raman Prime 532H, BAC151C video microscope system con 50x objective, BAC150B probe holder, BWSpec Software (B&W Tek)
EC-Raman Cell	EC-Raman Flow Cell con gold WE, platinum wire CE, e Silver/Silver chloride RE (Ag/AgCl, 3 mol/L KCl) (RedoxMe)
Elettrodo	Cavo di collegamento per Screen-Printed Electrode (CAC4MMH) e220BT Electrode con gold printed WE e CE e silver printed RE (Metrohm DropSens, Figure 1)
Sostanze Chimiche	0.1 mol/L KCl, 0.01 mol/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, e 0.1 mol/L NaOH (Sigma Aldrich)

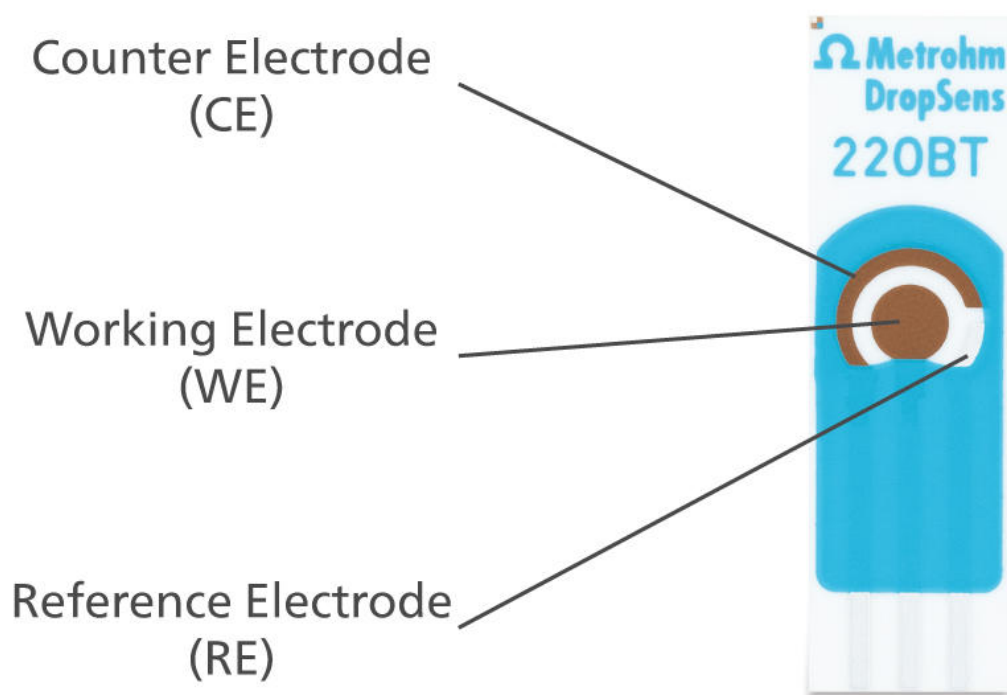


Figura 1. Un elettrodo serigrafato (SPE) di Metrohm Dropsens con indicati gli elettrodi contatore, di lavoro e di riferimento.

PROCEDURA

Irruvidimento elettrochimico della superficie WE

Aggiungere 5 mL di 0,1 mol/L KCl alla cella EC-Raman (regolare il volume in base alle specifiche della cella). Assicurarsi che non siano presenti bolle sulla superficie WE. Lascia cadere 100 μ L di KCl 0,1 mol/L sulla superficie stampata di 220BT, assicurandoti che

tutti gli elettrodi siano immersi. L'irruvidimento WE segue la procedura dettagliata nella **Tabella 2** [3]. Durante il processo, l'elettrodo dovrebbe cambiare colore, come mostrato nella **Figura 2**. Una volta completato il processo di irruvidimento, sciacquare il substrato con acqua deionizzata (DI). Il WE è ora pronto per la deposizione elettrochimica di $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

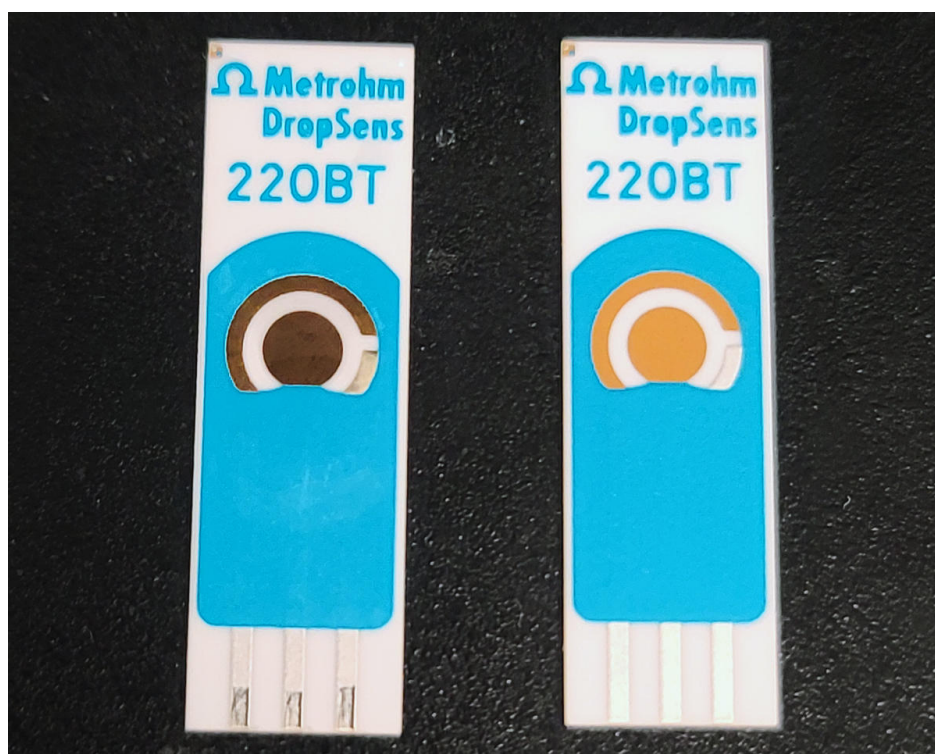


Figura 2. Superficie del WE prima (a sinistra) e dopo (a destra) l'irruvidimento elettrochimico.

Tabella 2. Impostazioni operative per la scarica/carica simulata di un elettrodo $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Le impostazioni possono cambiare in base ai risultati sperimentali.

PGSTAT302 Operation Settings	
Task	Autolab Control
Electrochemical Roughening of WE	Repeat 25x*: chronoamperometry (CA) at -0.3 V vs. Ag/AgCl (30 s), Linear sweep voltammetry (LSV) from -0.3 to 1.2 V at 10 mV/s, CA at 1.2 V (60s), LSV from 1.2 to -0.3 V at 10 mV/s.
Electrochemical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ deposition on WE	Chronopotentiometry (-100 μA , 300 s) in a two-electrode cell (WE = Au disk, CE/RE = Pt)**
Simulated Cycle of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode	CV between -0.4 and 1.5 V vs. Ag/AgCl (start/stop at 0V, scan rate 10 mV/s) [†] .

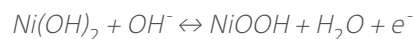
Deposizione elettrochimica di Ni(OH)_2 su WE

Collegare tutti i cavi alla cella EC-Raman e aggiungere 5 mL di 0,01 mol/L $\text{Ni(NO}_3)_2$ controllando che non ci siano bolle sulla superficie. Lascia cadere 100 μL di $\text{Ni(NO}_3)_2$ 0,01 mol/L sulla superficie stampata di 220BT, assicurandoti che tutti gli elettrodi siano immersi. La deposizione di Ni(OH)_2 sulla superficie WE si ottiene mediante la precipitazione del sale $\text{Ni(NO}_3)_2$ mediante cronoamperometria (CA) secondo le impostazioni descritte nella Tabella 2. Dopo la deposizione, scollegare la cella EC-Raman e 220BT SPE e risciacquare il substrato con acqua deionizzata. Gli elettrodi sono pronti per il ciclo di scarica e carica elettrochimica.

Scarica/carica elettrochimica WE

Ricollegare la cella EC-Raman, quindi aggiungere 5 mL di 0,1 mol/L NaOH alla cella EC-Raman e assicurarsi che non vi siano bolle sulla superficie Ni(OH)_2 WE. Lascia cadere 100 μL di NaOH 0,1 mol/L sulla

superficie stampata di 220BT. Verificare che tutti gli elettrodi siano immersi. Sottoporre la pellicola di nichel depositata alla voltammetria ciclica (CV) secondo i dettagli nella Tabella 2. Il nichel è depositato con uno stato di ossidazione +2 come Ni(OH)_2 e può essere ossidato reversibilmente a Ni+3 (NiOOH) secondo la seguente equazione:



Monitoraggio della superficie WE con i-Raman Prime 532

Posizionare la cella EC-Raman o 220BT su un supporto per sonda BAC150B o un tavolino per microscopio video BAC151C e posizionare il laser sulla superficie WE. Per questo esperimento viene utilizzato un obiettivo 50x; regolare l'ingrandimento alla profondità di messa a fuoco richiesta (**Figura 3**). Gli spettri EC-Raman sono stati acquisiti con la funzione timeline di BWSpec: tempo di integrazione = 5 s, potenza laser = 100% e media = 1.

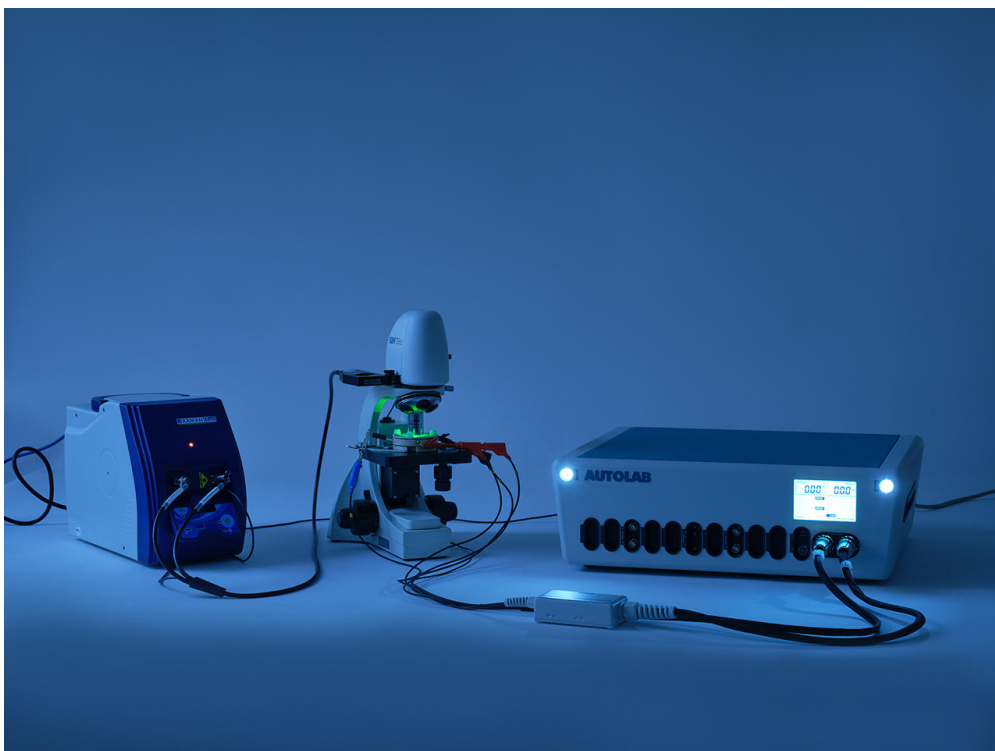


Figura 3. Esempio di tecnica combinata EC-Raman Metrohm.

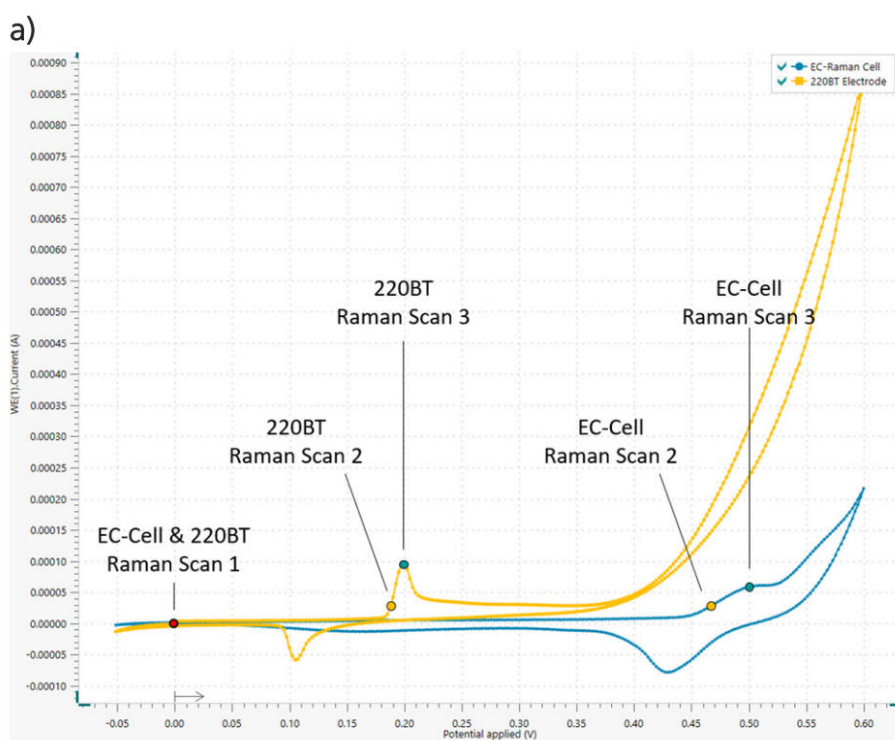
RISULTATI

La caratterizzazione elettrochimica del film di ossido di nichel è stata eseguita mediante voltammetria ciclica. Un tipico voltammogramma è visualizzato nella **Figura 4a** con una coppia di picchi reversibili, caratteristici dell'ossidazione reversibile di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH , osservati intorno a 0,50 V rispetto ad Ag/AgCl . Durante la scansione diretta (anodica), la specie principale presente è $\text{Ni}(\text{OH})_2$ finché il potenziale non raggiunge 0,45 V rispetto a Ag/AgCl . Dopo questo potenziale, il film è composto principalmente da NiOOH fino a quando il potenziale raggiunge circa 0,35 V rispetto ad Ag/AgCl sulla scansione inversa (catodica).

Nota: La cella EC-Raman utilizza un vero elettrodo di riferimento Ag/AgCl (3 mol/L KCl) con un potenziale di riferimento stabile, mentre il 220BT SPE ha uno pseudo-riferimento Ag. Il potenziale si sposterà con la concentrazione di ossigeno in questa cella: $\text{I}'\text{O}_2$

generato a potenziali elevati satura l'elettrolita e definisce un nuovo potenziale di riferimento per lo pseudo-riferimento Ag.

Per confermare le specie principali sulla superficie dell'elettrodo, gli spettri Raman sono stati raccolti durante un ciclo completo di scarica/carica della cella EC-Raman. Il profilo Raman per tre diverse tensioni è presentato nella Figura 4b. A 0,0 V rispetto ad Ag/AgCl , non è stata rilevata alcuna banda Raman associata a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ – un possibile risultato della bassa sezione trasversale Raman o della bassa profondità dello strato di deposito [2]. Quando il potenziale raggiunge il punto reversibile $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$, compaiono bande correlate a NiOOH a 476 e 556 cm^{-1} , consentendo una chiara identificazione di NiOOH nel film sottile. Queste bande scompaiono nuovamente quando la tensione viene ridotta a 0,0 V.



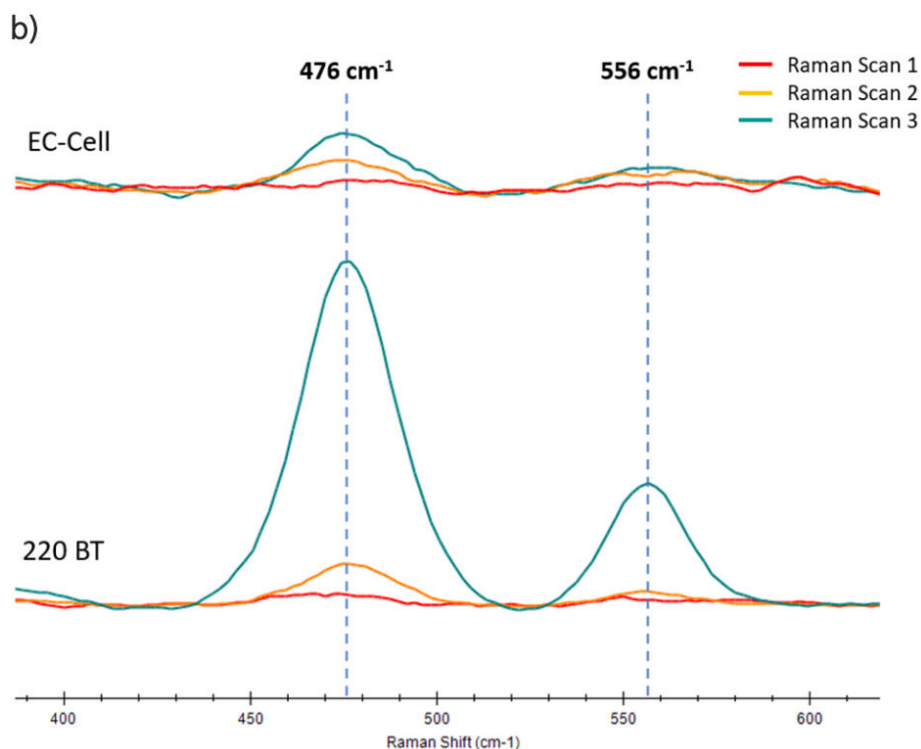


Figure 4. (a) Voltammogramma ciclico dei film di ossido di nichel in due celle diverse, registrato a 10 mV/s. La freccia accanto all'asse x indica la direzione della scansione. (b) Misurazione Raman della cella EC-Raman e dell'elettrodo 220BT in diverse fasi della reazione.

Il profilo Raman per la SPE 220BT era paragonabile a quello della cella EC-Raman, ma con un'intensità di picco più forte e un potenziale redox inferiore. Ciò è probabilmente causato dalla configurazione dell'esperimento, ad esempio dalle specifiche dell'elettrodo, dalla messa a fuoco del laser/profondità dell'elettrolita, dalla finestra di vetro, dalla dimensione del tipo WE, RE, ecc. Ci sono pro e contro di ciascuna configurazione:

- La cella EC-Raman è un sistema chiuso che fornisce un ambiente controllato e può ospitare reazioni a flusso continuo. L'intensità dei picchi Raman è inferiore per una cella chiusa e il segnale Raman potrebbe essere compromesso dalle bolle che si formano durante la reazione.

- L'elettrodo serigrafato 220BT è un sistema aperto più conveniente e meno suscettibile alle interferenze causate dalle bolle, ma il campione è vulnerabile alla contaminazione e alle fuoriuscite. Inoltre, la posizione del picco CV può cambiare a causa dell'influenza dell'ossigeno sull'elettrodo di lavoro o sull'elettrodo di riferimento.

NOTE

- i-Raman Plus 532 produce risultati paragonabili a i-Raman Prime.
- La cella EC-Raman e il 220BT SPE possono essere conservati per alcuni giorni dopo l'irruvidimento.
- Le bolle possono interferire con la misurazione Raman di una cella EC-Raman.
- Il CV può cambiare a seconda dei parametri dell'esperimento quando si utilizza il 220BT.
- Risultati ottimali si ottengono aumentando l'attacco elettrochimico e la deposizione di Ni(OH)_2 sulla superficie WE.

CONCLUSIONI

Le proprietà fisico-chimiche dei depositi di Ni(OH)_2 su un elettrodo durante un ciclo simulato di scarica/carica sono state monitorate utilizzando un sistema EC-Raman con trattino Metrohm. I cambiamenti nell'intensità delle bande Raman erano

indicativi di ossidazione e riduzione del nichel durante CV, confermando la capacità del sistema di monitorare i cambiamenti nei materiali di accumulo di energia mediante EC-Raman.

RIFERIMENTI

1. O'Dea, S. *Battery market size worldwide by technology 2018-2030*. Statista.
<https://www.statista.com/statistics/1339880/global-battery-market-size-by-technology/>
(accessed 2023-07-25).
2. Yeo, B. S.; Bell, A. T. In Situ Raman Study of Nickel Oxide and Gold-Supported Nickel Oxide Catalysts for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (15), 8394–8400.
<https://doi.org/10.1021/jp3007415>.
3. Tian, Z.-Q.; Ren, B.; Wu, D.-Y. Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (37), 9463–9483.
<https://doi.org/10.1021/jp0257449>.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Spettrometro Raman portatile i-Raman Plus 532H

i-Raman® Plus 532H fa parte della nostra serie di spettrometri Raman portatili insignita di premi ed è dotata della nostra innovativa tecnologia spettrometrica intelligente. Questo spettrometro Raman portatile utilizza un sensore con array CCD ad elevata efficienza quantica, il raffreddamento termoelettrico e un intervallo dinamico elevato per garantire prestazioni eccezionali con il minimo rumore, anche in caso di tempi di integrazione che arrivano fino a 30 minuti. In questo modo è possibile misurare anche segnali Raman deboli.

Lo strumento i-Raman Plus 532H si caratterizza per la combinazione unica di ampia gamma spettrale ed elevata risoluzione con configurazioni che consentono di effettuare misure da 65 cm^{-1} a 3.400 cm^{-1} . La base piccola, la leggerezza e il consumo ridotto di energia permettono di eseguire analisi Raman dappertutto, a livello di ricerca. i-Raman Plus è dotato di sonda a fibra ottica per un campionamento facile ed è utilizzabile con un supporto per cuvette, un videomicroscopio, un tavolo scorrevole XYZ con supporto per sonda, nonché con il nostro software per l'analisi multivariata BWIQ® e il software per l'identificazione BWID®. Con lo strumento i-Raman Plus, avrete sempre una soluzione Raman ad alta precisione per l'analisi qualitativa e quantitativa.