



Application Note AN-RS-042

電気化学ラマン分光測定(EC-ラマン)によるバッテリーのニッケル水素(NiMH)バッテリーの充電および放電シミュレーションの測定

An inner look at how nickel-metal hydride batteries work

充電式鉛蓄電池の開発と自動車への利用は、優れた特性を持つ新しい電池化学の研究を促してきました。その結果、より高いエネルギー密度とより長いライフサイクルでニッケル水素(NiMH)とリチウムイオン電池が生まれました。エネルギー貯蔵技術は、効率的な電源と再生可能エネルギーの両方へのアクセスを増やすことで、よりクリーンで持続可能な社会

に貢献します。内燃エンジンを電気ベースの代替物へ変えることは、温室効果ガス排出量と大気汚染の削減を目指します。こうしたクリーンな技術への移行は、2021年から2030年にかけて4倍になると予測されるバッテリー市場の強い成長に反映されています[1]。

電気化学ラマン(EC-Raman)分光法は、物理化学変

化をモニタリングすることによりエネルギー貯蔵デバイスの働きの理解を増す強力な分析ツールです。このアプリケーションノートでは、ニッケル水素電

池の充放電のシミュレーション実験中に発見されたEC-Ramanの見識を説明します。

はじめに

ラマン分光法の数ある用途の一つに化学反応のリアルタイムモニタリングが挙げられます。これを電気化学的手法(例えば、EC-Raman)と組み合わせることで、研究者は異なる深度や電極表面といったその

他多数の電解質に生じる物理化学変化をモニタリングすることができます。この強力な組み合わせ(分光電気化学またはSECとして知られている)は、電気化学反応の進行に関するさらなる見識を提供します。

使用機器

この研究で使用されたすべての資材は、表1にリストされています。実験はi-Raman Prime 532HとPGSTAT302Nを使用して行われました。メトローム

EC-Ramanスターターソリューションを使用すると、比較可能な結果が得られます。実験設計は、YeoとBellによる研究[2]に基づいています。

表1. ここで使用された器具、電極、化学薬品。

実験機器	
ポテンショ スタット	PGSTAT302N (Metrohm Autolab)
ラマン分光 計	i-Raman Prime 532H、BAC151C 50倍対物レンズを備えたBAC151Cビデオ顕微鏡システム、BAC150B プローブホルダー、BWSpec ソフトウェア (B&W Tek)
ECラマンセ ル	金WE、白金線CE、銀/塩化銀RE(Ag/AgCl、3 mol/L KCl)を備えたECラマンフローセル (RedoxMe)
電極	スクリーン印刷電極用ケーブルコネクタ(CAC4MMH)および金印刷WEおよびCE、銀印刷REを備えた220BT電極(メトローム・ドロップセンス、図1)
化学薬品	0.1 mol/L KCl, 0.01 mol/L Ni(NO ₃) ₂ 、0.1 mol/L NaOH (Sigma Aldrich)

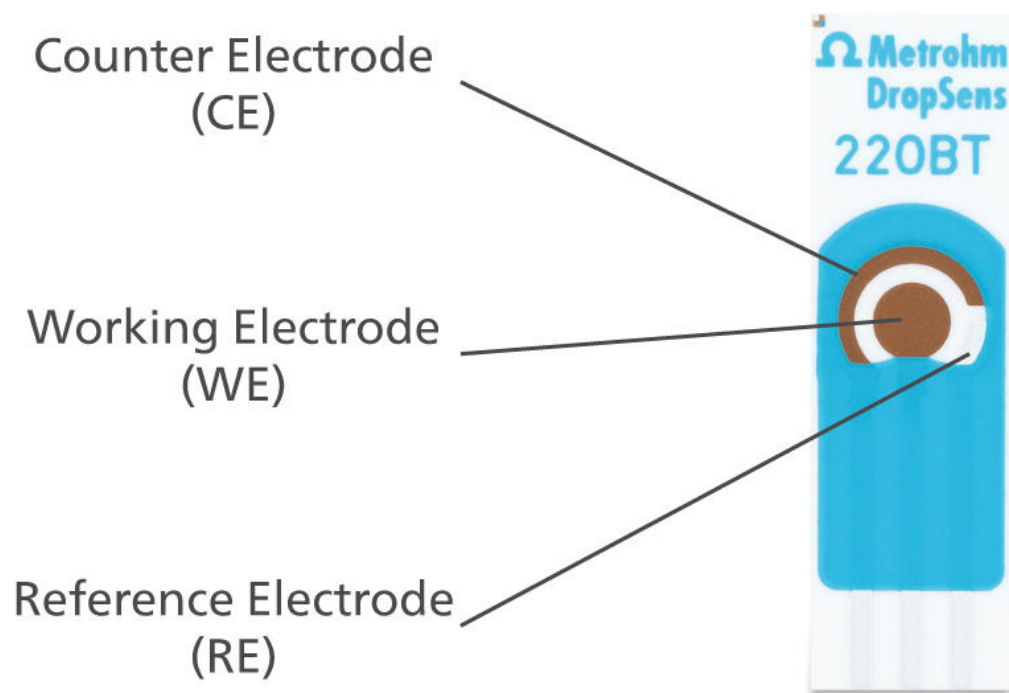


図1. カウンター、作用、参照電極を示したMetrohm DropSens製スクリーンプリント電極

実験

WE表面の電気化学的粗化

EC-Raman セルに0.1mol/L KCl を5mL 添加します (セルの仕様に応じて容量を調整します)。WE面に気泡がないことを確認します。220BTのプリント面に0.1mol/LのKClを100 μ L滴下し、すべての電極が水没したことを確認します。WE粗面処理は、表

2[3]に詳述される手順に従います。処理中は、図2に示すように電極の色が変わるはずですが、粗面処理の終了後、基質を脱イオン(DI)水で洗浄します。これでNi(OH)₂の電気化学的析出の準備ができました。



図2. 電気化学粗面処理前（左）と後（右）のWE表面

表2. Ni(OH)₂ 電極の充放電シミュレーションの動作設定(実験結果に基づいて設定は適宜変更)

PGSTAT302 操作設定	
タスク	Autolab Control
WEの電気化学的粗面化	25回繰り返す*:クロノアンペロメトリ(CA)(-0.3 V対Ag/AgCl(30 s)、線形スイープポルタメトリ(LSV)(-0.3から1.2 Vまで10 mV/s)、1.2 VでCA(60 s)、1.2から-0.3 VまでのLSV(10 mV/s)。
WE上のNi(OH) ₂ の電気化学的堆積	二極セルでクロノポテンショメトリ(-100 μA、300 s)(WE = Auディスク、CE/RE = Pt) **
Ni(OH) ₂ 電極の模擬サイクル Ag/AgClに対するCV	(-0.4から1.5 Vまで)(0Vで開始/停止、スキャンレート10 mV/s) †。

WE上へのNi(OH)₂の電気化学的析出

表面に気泡がないことを確認しながらすべてのケーブルをEC-Ramanセルに接続し0.01mol/L Ni(NO₃)₂ 5 mL加えます。

220BTのプリント面に0.01mol/L Ni(NO₃)₂の100μLを落とし、確実にすべての電極を浸します。Ni(OH)₂のWE面への析出は、表2に記載された設定に従って、クロノアンペロメトリー(CA)によるNi(NO₃)₂ 塩の沈殿によって達成されます。析出後、EC-Ramanセルと220BT SPEを外し、脱イオン水で基質をすすぎます。これで電極は、電気化学的充放電サイクルの準備が完了です。

WEの電気化学的充放電

EC-Ramanセルを再接続し、次にEC-Ramanセルに5mLの0.1mol/L NaOHを加え、Ni(OH)₂ WE面上に気泡がないことを確認します。0.1mol/L NaOH 100μLを220BTのプリント面に滴下します。すべて

の電極が浸されたことを確認します。表2の詳細に従って、サイクリックボルタンメトリー(CV)に析出したニッケル膜を送ります。ニッケルは+2酸化のNi(OH)₂として析出し、次式に従って可逆的にNi³⁺(NiOOH)へ酸化されます:



i-Raman Prime 532を使ったWE表面のモニタリング

EC-Ramanセルまたは220BTをBAC150Bプローブホルダーもしくは、またはBAC151Cビデオ顕微鏡ステージ上に置き、WE表面上にレーザー焦点を合わせます。必要な焦点深度に合わせて倍率を調整しながら(図3)、この実験では50倍対物レンズを使用しました。EC-Ramanスペクトルは、BWSpecのタイムライン機能で取得しました: 積分時間=5s、レーザー出力=100%、平均化=1

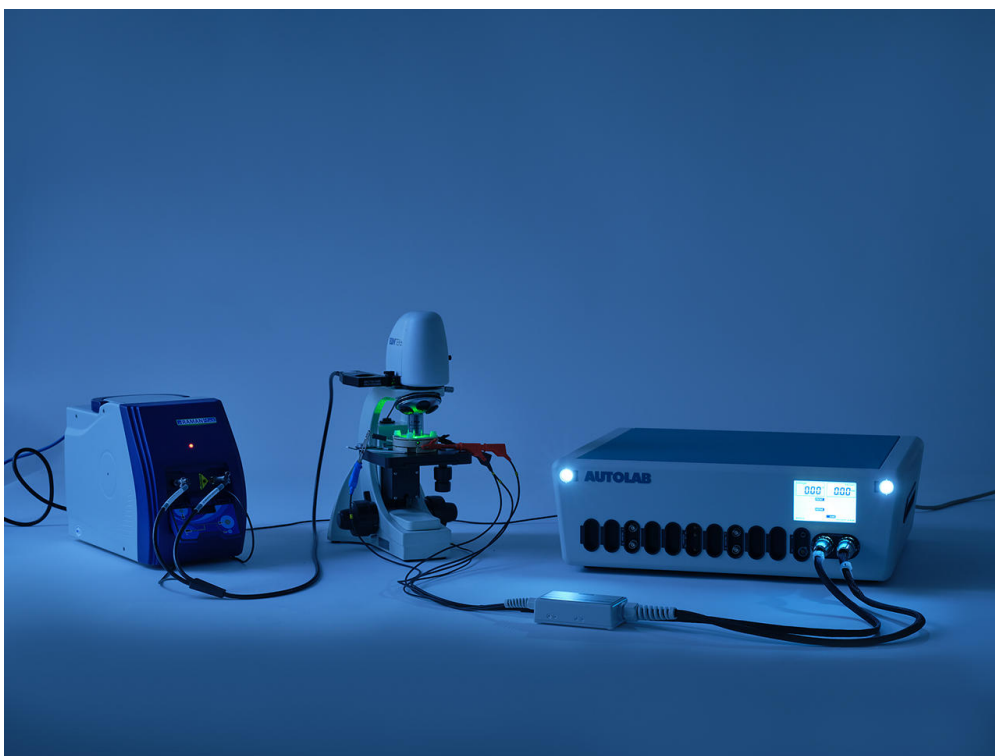


図3. メトロームのEC-Ramanシステムのセットアップ例

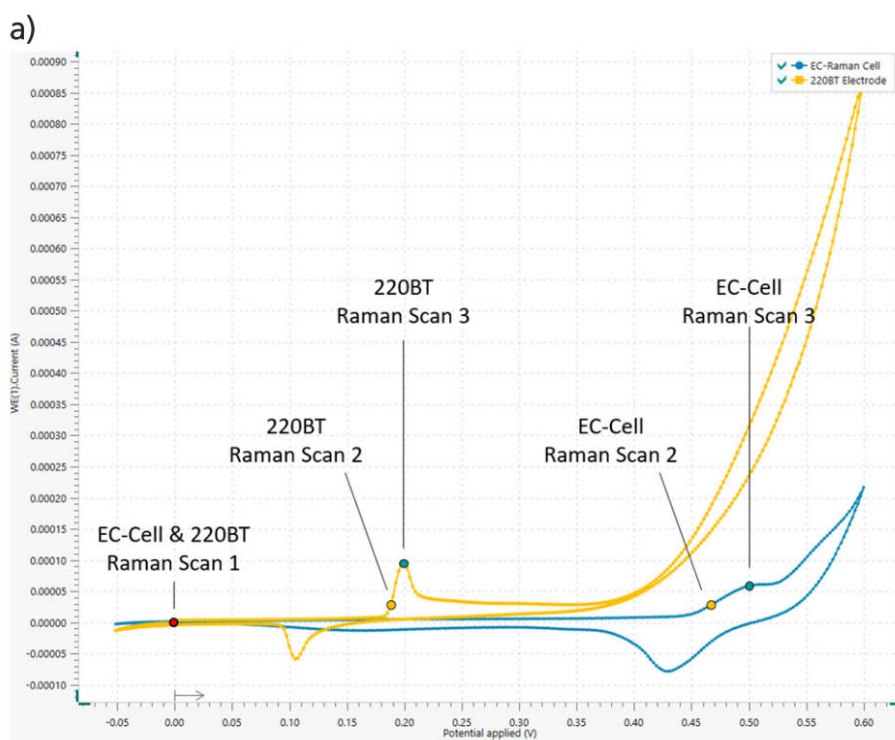
結果

酸化ニッケル膜の電気化学的特性評価をサイクリックボルタンメトリーで行いました。図4aには、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の NiOOH への可逆的酸化特徴を示す一対の可逆的なピークをもつ典型的なボルタモグラムが示されており、約0.50 V vs. Ag/AgClで観察されました。正方向(陽極)スキャン中、電位が0.45 V vs. Ag/AgClに達するまで存在する主な化学種は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ です。この電位の後、膜は電位が負方向(陰極)スキャン中のおよそ0.35 V vs. Ag/AgClに到達するまで NiOOH を主体とします

注: EC-Raman セルは、安定した参照電位を持つ真のAg/AgCl (3mol/L KCl) 参照電極を使用しますが、220BT SPE はAg 擬似基準を持っています。このセルでは、電位が酸素濃度とともに変化します。な

ぜなら高電位で発生する O_2 が電解質を飽和しAg擬似基準の新しい参照電位を規定するからです。

電極表面の主な種類を確認するために、EC-Ramanセルで放電/充電サイクル全体でのラマンスペクトルが収集されました。図4bには3つの異なる電位のRamanプロファイルが示されています。0.0V(vs. Ag/AgCl)には、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に関連するラマンバンドは検出されませんでした - これは低いラマン散乱断面積または膜厚による可能性が考えられます[2]。電位が可逆的な $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ の点に達すると、476および556 cm^{-1} の NiOOH 関連バンドが現れ、薄膜中の NiOOH が明確に識別できます。これらのバンドは、電位が0.0Vに低下すると再び消えます。



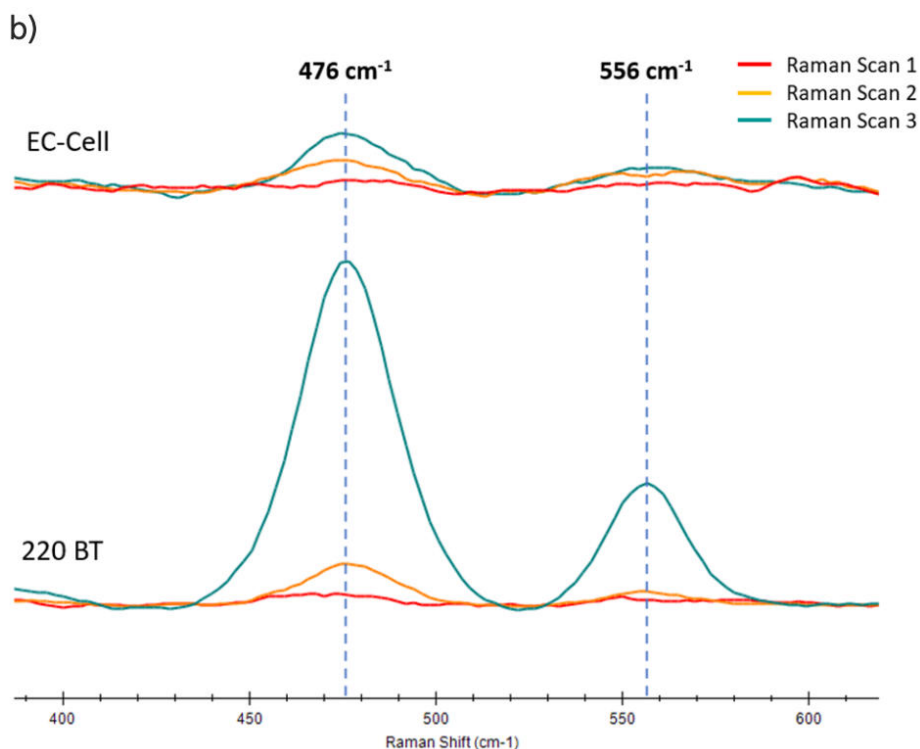


図4. (a) 10 mV/sで記録した2つの異なるセル中の酸化ニッケル膜のサイクリックボルタモグラム x軸の横の矢印は、スキンの方向を示します。(b) 反応の異なる相におけるEC-Ramanセル及び220BT電極のRaman測定

220BT SPEのRaman分析結果はEC-Ramanセルと同等でしたが、より強いピーク強度と低い酸化還元電位を示しました。これはおそらく実験器具のセットアップ、例えば、電極規格、電極のレーザー焦点/深度、ガラス窓、WEの寸法、REの種類などによって引き起こされます。各構成の長所と短所があります:

- EC-Ramanセルは、制御された環境を提供し、連続フロー反応に適応できる閉鎖システムです。Ramanピークの強度は閉セルの方が低く、Raman信号は反応中に形成される気泡によって損なわれる可能性があります。

- 220BTスクリーンプリント電極は、気泡による妨害を受けにくい、より手頃な価格のオープンシステムですが、試料は汚れやこぼれに弱いです。さらに、作用電極または参照電極での酸素の影響により、CVピーク位置が変化する可能性があります。

実験で得られた知見

- i-Raman Plus 532はi-Raman Primeと比較して類似した結果を得ます。
- EC-Ramanセルと220BT SPEは、粗面化後に数日間保存できます。
- 気泡はEC-Ramanセルのラマン測定に干渉する可能性があります。
- 220BTを使用する場合、実験パラメータに応じてCVが変化する可能性があります。
- WE表面の電気化学的エッチングとNi(OH)₂の堆積を増やすことで、最適な結果が得られます。

結論

ニッケルの酸化還元過程中の電極上の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 堆積物の物理化学特性は、メトロームのハイフン付きEC-Ramanシステムを使用して監視されました。ラマンバンドの強度の変化はCV中のニッケルの酸化と

還元を示し、ハイフン付きEC-Ramanによってエネルギー貯蔵材料の変化をモニタリングするシステムの能力が確認されました。

参考文献

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

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



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。