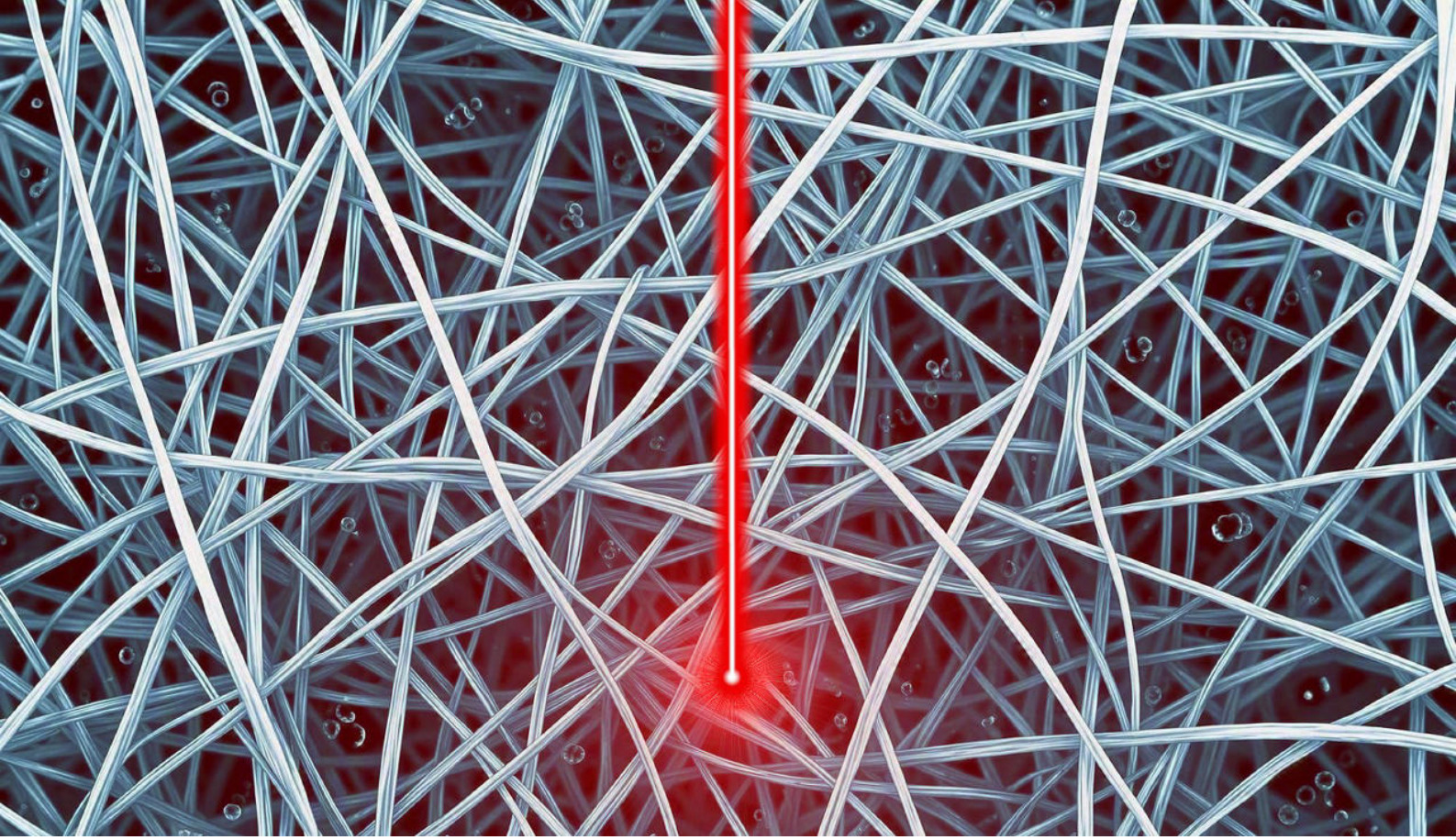


Application Note AN-RA-011

Caracterización Raman operando de catalizadores para la reacción de evolución de oxígeno (OER)

Obtenga información sobre el comportamiento electrocatalítico de los electrocatalizadores a base de níquel espectro medianteelectroquímica Raman.

La caracterización Raman in situ proporciona información directa sobre la evolución estructural de los catalizadores para la reacción de evolución de oxígeno. En concreto, los materiales a base de níquel experimentan transformaciones dependientes del potencial que definen su actividad catalítica. El seguimiento de estos cambios mediante espectroelectroquímica Raman permite identificar la formación de fases activas y correlacionarlas con el rendimiento electroquímico. Al vincular las senales vibratorias con el comportamiento catalítico, los estudios Raman operando respaldan el desarrollo de electrocatalizadores eficientes basados en níquel.

INSTRUMENTACIÓN Y SOFTWARE

La espectroelectroquímica Raman se realizó utilizando un instrumento SPELEC RAMAN (Figura 1). Este equipo portátil integra un láser de 785 nm, un espectrómetro y un (bi)potenciostato/galvanostato, lo que garantiza la sincronización perfecta entre las senales y electroquímicas.

El sistema SPELEC RAMAN se controló con DropView SPELEC, un software específico que permite la adquisición simultánea de las senales electroquímicas y Raman. Además, incluye herramientas para realizar el tratamiento y análisis de los datos recopilados. Todo el hardware y software utilizado para este estudio se recopila en Tabla 1.



Figure 1. Instrumento SPELEC RAMAN.

El montaje experimental se completó con una sonda Raman correspondiente a la longitud de onda del láser y una celda espectroelectroquímica. Además, se utilizó papel de carbono Toray (TCP) modificado con 0,5 mg/cm2 de Ni(OH)2 como electrodo de trabajo (WE), Ag/AgCl como electrodo de referencia (RE) y un hilo de platino como contraelectrodo (CE).

Tabla 1 Descripción general del hardware y el software.

Equipo	Número de artículo
Instrumento	SPELECRAMAN
Celda	RAMANCELL-M
Cable de conexión	CABSTAT
Software	DropView SPELEC

CARACTERIZACIÓN RAMAN DE ELECTROCATALIZADORES A BASE DE NÍQUEL

Se utilizó hidróxido de potasio de grado analítico (procedente de VWR) tal como se recibió. Se preparó una solución acuosa utilizando agua ultrapura (sistema Direct-Q® 5, Millipore).

Inicialmente, la muestra fue pretratada mediante la aplicación. 15 ciclos de acondicionamiento para mejorar el contacto entre la superficie de TCP y el electrolito. El potencial se midió desde 0,00 V hasta +0,70 V a una velocidad de barrido de 0,01 V/s en KOH 1 mol/L. Posteriormente se realizaron mediciones espectroelectroquímicas Raman para obtener una comprensión más profunda del comportamiento catalítico del material. Durante estos experimentos, se aplicaron pulsos amperométricos a diferentes potenciales mientras se registraban simultáneamente los espectros Raman. El protocolo de detección amperométrica multipulso (MAD) se configuró para aplicar pasos de 600 s desde 0,00 V hasta +0,60 V en incrementos de +0,10 V (Figura 2a). Los espectros Raman se obtienen simultáneamente utilizando un tiempo de integración de 30 s (Figura 2b). Dado que los pulsos electroquímicos y la adquisición espectral están perfectamente sincronizados, los espectros correspondientes a cada potencial aplicado pueden distinguirse claramente.

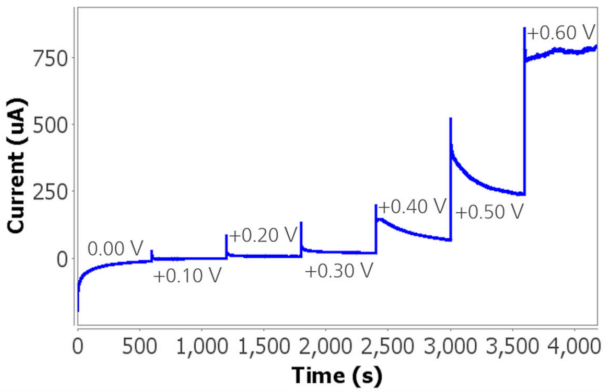


Figure 2a. Detección amperométrica multipulso en KOH 1 mol/L.

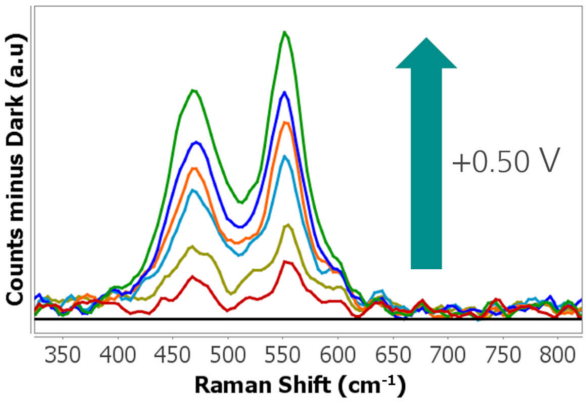


Figure 2b. Espectros Raman registrados simultáneamente (tiempo de inmersión: 30 s).

Como se muestra en la Figura 2b, se observan dos nuevas bandas Raman a 475 y 550 cm–1 durante el experimento. Estas bandas aparecen a partir de +0,50 V y son características del NiOOH [1,2]. Específicamente, corresponden a los modos de vibración de flexión Eg y de estiramiento A1g de los enlaces Ni–O en el NiOOH. La formación de esta fase activa de oxihidróxido es un paso clave en los electrocatalizadores a base de níquel, ya que participa directamente en la promoción de la reacción de evolución de oxígeno (OER).

CONCLUSIÓN

La espectroelectroquímica Raman in situ es una técnica excelente para detectar la evolución de las especies en tiempo real de los catalizadores a base de níquel en la reacción de evolución de oxígeno (OER). Por ejemplo, la conversión electroquímica de $Ni(OH)_2$ La incorporación de NiOOH se demuestra mediante la detección de las bandas características a 475 y 550 cm−1. El seguimiento de estas senales vibratorias proporciona información detallada sobre la formación y la estabilidad de la fase oxihidróxido activa, lo cual es esencial para comprender cómo funcionan los catalizadores a base de níquel.

Además de aclarar los pasos mecánicos involucrados en la evolución del oxígeno, esta metodología también ofrece información valiosa para el diseno de nuevos electrocatalizadores. La tensión entre los cambios estructurales dependientes del potencial y el rendimiento catalítico puede extenderse a otros procesos de oxidación importantes, como la reacción de oxidación de la urea, la oxidación del amoníaco y las transformaciones electroquímicas relacionadas, donde los catalizadores a base de níquel también pueden desempenar un papel fundamental.

AUTORES

Esta Nota de Aplicación fue desarrollada en colaboración con el Grupo de Materiales Compuestos (María González-Ingelmo, Zoraida González Arias y Victoria García Rocha) del Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono INCAR-CSIC (Oviedo, Espana).

REFERENCIAS

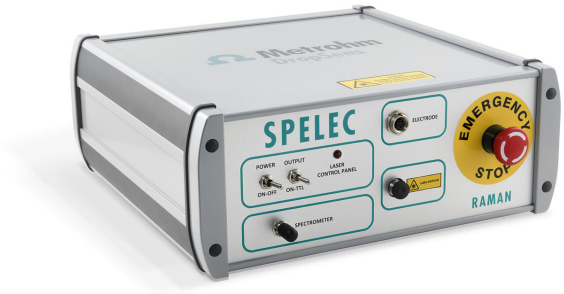
1. Yang, X.; Zhang, H.; Yu, B.; et al. La esencia electrocatalítica de los hidróxidos de NiCo, revelada mediante espectroscopia Raman in situ para la oxidación de la urea. *Tecnología energética* 2022, *10* (5), 2101010. DOI:10.1002/ente.202101010
2. Yan, Z.; Sun, H.; Chen, X.; et al. Electrodeposición mejorada mediante inserción de aniones de electrodos robustos de hidróxido/óxido metálico para la evolución de oxígeno. *Comunidad Nacional* 2018, *9* (1), 2373. DOI:10.1038/s41467-018-04788-3

NOTAS DE APLICACIÓN RELACIONADAS

- AN-RA-006 Nuevas estrategias para obtener el efecto SERS en disolventes orgánicos
- AN-RA-007 Mejora de la intensidad Raman para la detección de fentanilo.
- AN-RA-008 Detección sencilla de enzimas mediante el efecto electroquímico-SERS.
- AN-RA-009 Comparación entre el microscopio SPELEC RAMAN y los microscopios Raman estándar.
- AN-RA-010 Detección de plaguicidas mediante SERS utilizando electrodos serigrafiados.

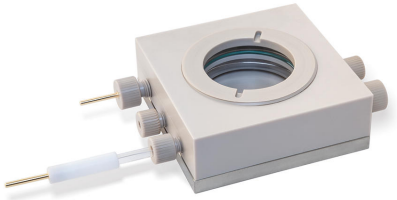
CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid
mh@metrohm.es



Aparato Raman espectroelectroquímico (láser de 785 nm)

SPELECRAMAN es un aparato para realizar medidas espectroelectroquímicas Raman. Combina en un solo instrumento un láser de clase 3B (785 nm ±0,5), un bipotenciostato-galvanostato y un espectrómetro (gama de longitudes de onda de 787-1027 nm y desplazamiento Raman 35-3000 cm^{-1}) e incluye un software específico para espectroelectroquímica que permite la sincronización de experimentos electroquímicos y ópticos.



Raman Cell for microscope

Cell for spectroelectrochemical applications in combination with a microscope, allowing the laser focus onto the surface of the working electrode, obtaining valuable information while the electrochemical process takes place.



mStat Cable connector (2WE) for conventional electrodes

Flexible cable connector that acts as an interface between DropSens bipotentiostats and conventional electrodes