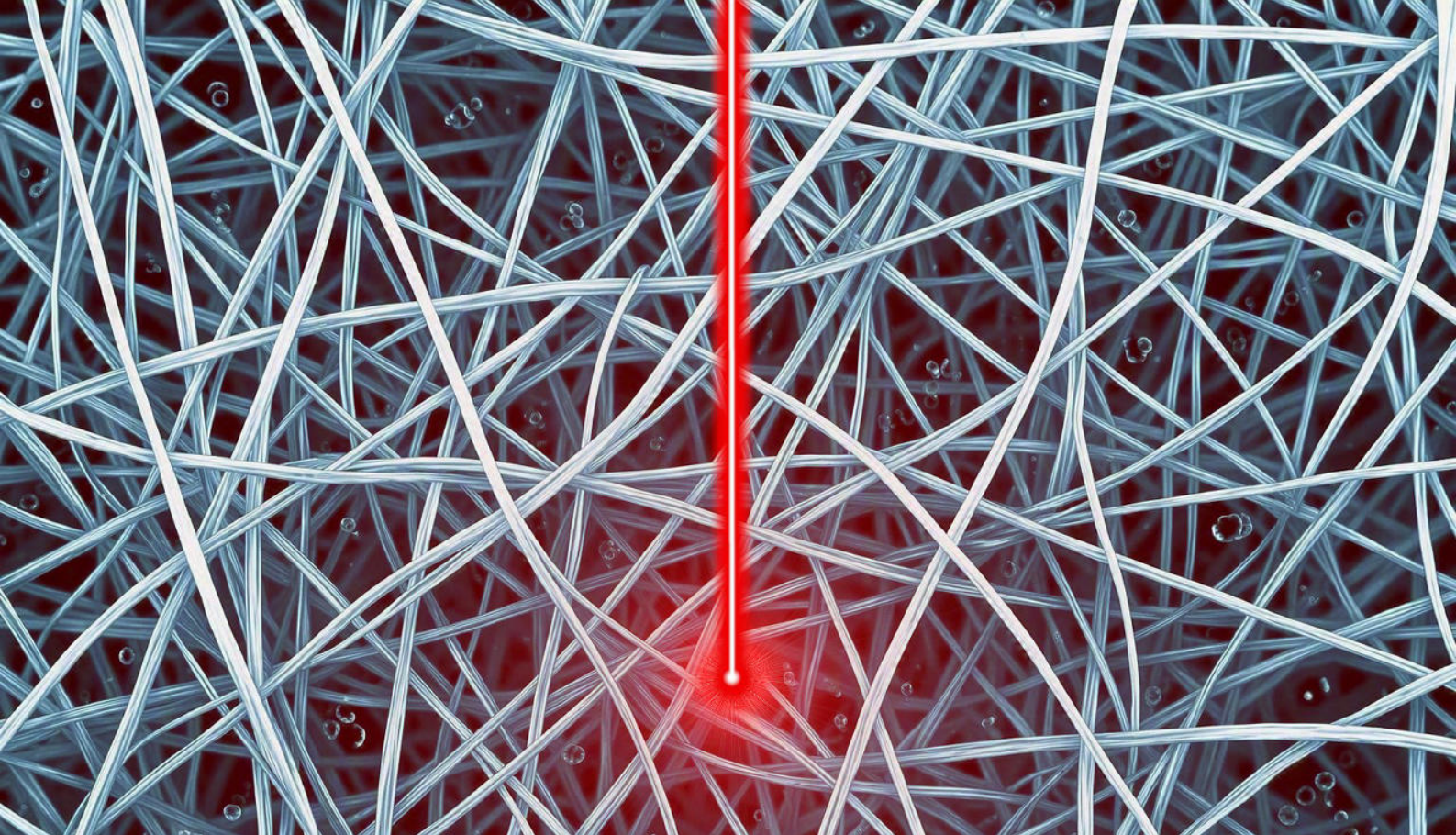




Application Note AN-RA-011

Caratterizzazione operando Raman di catalizzatori per la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER)

Approfondisci la comprensione del comportamento elettrocatalitico di elettrocatalizzatori a base di nichel mediante spettroelettrochimica Raman

La caratterizzazione operando Raman fornisce informazioni dirette sull'evoluzione strutturale dei catalizzatori per la reazione di evoluzione dell'ossigeno. Nello specifico, i materiali a base di nichel subiscono trasformazioni dipendenti dal potenziale che ne determinano l'attività catalitica. Il monitoraggio di tali cambiamenti mediante

spettroelettrochimica Raman consente di identificare la formazione di fasi attive e di metterle in relazione con le prestazioni elettrochimiche. Mettendo in correlazione le firme vibrazionali con il comportamento catalitico, gli studi operando Raman favoriscono lo sviluppo di elettrocatalizzatori efficienti a base di nichel.

STRUMENTAZIONE E SOFTWARE

La spettroelettrochimica Raman è stata eseguita utilizzando uno strumento SPELEC RAMAN (Figura 1). Questa apparecchiatura portatile integra un laser a 785 nm, uno spettrometro e un (bi)potenziostato/galvanostato, garantendo una perfetta sincronizzazione tra i segnali ottici ed elettrochimici.

Lo SPELEC RAMAN è stato controllato tramite DropView SPELEC, un software dedicato che consente l'acquisizione simultanea dei segnali elettrochimici e Raman. Inoltre, il software include strumenti per l'elaborazione e l'analisi dei dati acquisiti. L'intera strumentazione hardware e software utilizzata per questo studio è riportata nella Tabella 1.

L'analisi è stata completata con una sonda Raman compatibile con la lunghezza d'onda del laser e una cella spettroelettrochimica. Inoltre, come elettrodo di lavoro (WE) è stato utilizzato Toray Carbon Paper



Figure 1. Strumento SPELEC RAMAN

(TCP) modificato con 0.5 mg/cm² di Ni(OH)₂ mentre come elettrodo di riferimento (RE) è stato impiegato un Ag/AgCl e come contro elettrodo (CE) un filo di platino.

Tabella 1. Panoramica delle dotazioni hardware e software..

Equipment	Article number
Instrument	SPELECRAMAN
Cell	RAMANCELL-M
Connection cable	CABSTAT
Software	DropView SPELEC

CARATTERIZZAZIONE RAMAN DI ELETTROCATALIZZATORI A BASE DI NICHEL

È stato utilizzato idrossido di potassio di grado analitico (fornito da VWR) tal quale. È stata preparata

una soluzione acquosa utilizzando acqua ultrapura (Direct-Q® 5 system, Millipore).

Inizialmente, il campione è stato sottoposto a un pretrattamento consistente in 15 cicli di condizionamento, al fine di migliorare il contatto tra la superficie del TCP e l'elettrolita. È stata eseguita una scansione del potenziale da 0,00 V a +0,70 V, con una velocità di scansione di 0,01 V/s, in una soluzione di KOH 1 mol/L. Successivamente, sono state effettuate misure spettroelettrochimiche Raman per approfondire la conoscenza del comportamento catalitico del materiale. Nel corso di tali esperimenti, sono stati applicati impulsi amperometrici a diversi potenziali, registrando contestualmente gli spettri Raman. È stato impostato un protocollo di rilevamento amperometrico a impulsi multipli (MAD) per applicare step di 600 s, passando da 0,00 V a +0,60 V con incrementi di +0,10 V (Figura 2a). Gli spettri Raman sono stati acquisiti simultaneamente utilizzando un tempo di integrazione di 30 s (Figura 2b). Poiché gli impulsi elettrochimici e l'acquisizione spettrale sono perfettamente sincronizzati, è possibile distinguere chiaramente gli spettri corrispondenti a ciascun potenziale applicato.

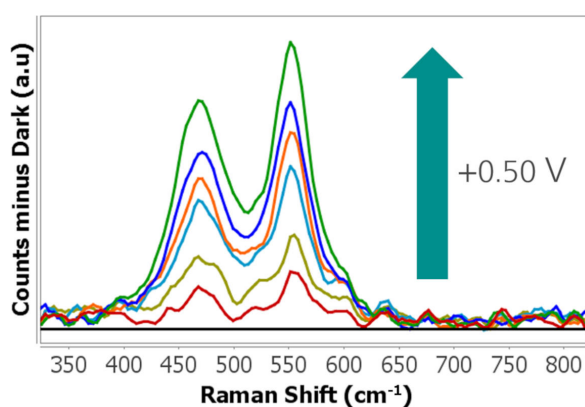


Figure 2b. Spettri Raman registrati simultaneamente (tempo di integrazione 30 s).

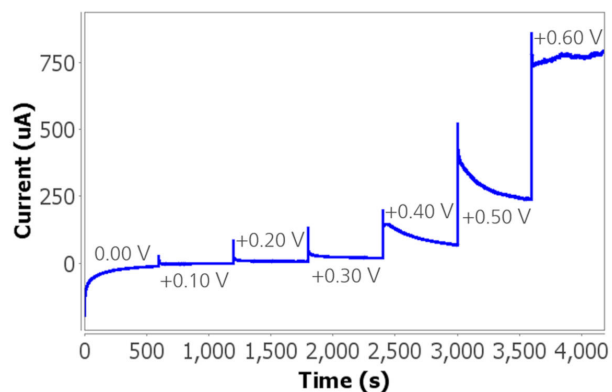


Figure 2a. Rilevazione amperometrica multipulsata in KOH 1 mol/L.

Come mostrato nella **Figura 2b**, durante l'esperimento si osservano due nuove bande Raman a 475 e 550 cm^{-1} . Tali bande compaiono a partire da +0,50 V e sono caratteristiche del NiOOH [1,2]; nello specifico, corrispondono ai modi di vibrazione di flessione E_g e di stretching A_{1g} s dei legami Ni–O nel NiOOH. La formazione di questa fase attiva di ossidrossido rappresenta una tappa fondamentale per gli elettrocatalizzatori a base di nichel, poiché essa è direttamente coinvolta nel promuovere la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER).

CONCLUSIONE

La spettroelettrochimica Raman in situ è una tecnica eccellente per rilevare in tempo reale l'evoluzione delle specie nei catalizzatori a base di nichel durante la reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER). Ad esempio, la conversione elettrochimica di $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in NiOOH viene dimostrata attraverso la rilevazione delle bande caratteristiche a 475 e 550 cm^{-1} . Il monitoraggio di queste firme vibrazionali fornisce informazioni dettagliate sulla formazione e sulla stabilità della fase attiva di ossiidrossido, aspetto fondamentale per comprendere il funzionamento dei catalizzatori a base di nichel.

Oltre a chiarire le fasi meccanicistiche coinvolte nell'evoluzione dell'ossigeno, questa metodologia fornisce informazioni preziose per la progettazione di nuovi elettrocatalizzatori. La correlazione tra le variazioni strutturali dipendenti dal potenziale e le prestazioni catalitiche può essere estesa ad altri importanti processi di ossidazione, tra cui la reazione di ossidazione dell'urea, l'ossidazione dell'ammoniaca e le relative trasformazioni elettrochimiche in cui i catalizzatori a base di nichel possono svolgere un ruolo centrale.

AUTORI

Questa Application Note è stata sviluppata in collaborazione con Composite Materials Group (María González-Ingelmo, Zoraida González Arias e Victoria

García Rocha) dell'Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono INCAR-CSIC (Oviedo, Spagna).

RIFERIMENTI

1. Yang, X.; Zhang, H.; Yu, B.; et al. An Unveiled Electrocatalysis Essence of NiCo Hydroxides through in Situ Raman Spectroscopy for Urea Oxidation. *Energy Tech* **2022**, 10 (5), 2101010. DOI:10.1002/ente.202101010
2. Yan, Z.; Sun, H.; Chen, X.; et al. Anion Insertion Enhanced Electrodeposition of Robust Metal Hydroxide/Oxide Electrodes for Oxygen Evolution. *Nat Commun* **2018**, 9 (1), 2373. DOI:10.1038/s41467-018-04788-3

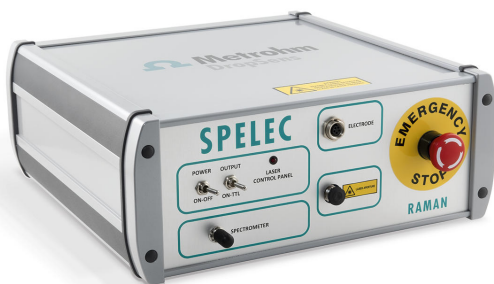
APPLICATION NOTES CORRELATE

- [AN-RA-006](#) Nuove strategie per ottenere l'effetto SERS in solventi organici
- [AN-RA-007](#) Potenziamiento dell'intensità Raman per la rilevazione del fentanyl
- [AN-RA-008](#) Rilevamento agevole di enzimi mediante l'effetto elettrochimico-SERS
- [AN-RA-009](#) Confronto tra SPELEC RAMAN e microscopi Raman standard
- [AN-RA-010](#) Rilevamento SERS di pesticidi mediante elettrodi serigrafati

CONTACT

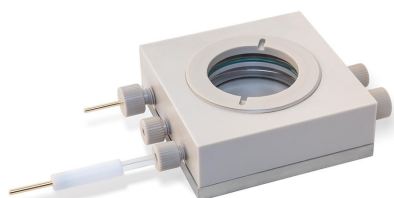
Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it



Strumento spettroelettrochimico Raman (laser 785 nm)

SPELECRAMAN è uno strumento per l'esecuzione di misure spettroelettrochimiche Raman. In un'unica scatola combina un laser classe 3B ($785\text{ nm} \pm 0,5$), un bipotenziostato/galvanostato e uno spettrometro (intervallo di lunghezza d'onda $787\text{-}1.027\text{ nm}$ e shift Raman $35\text{-}3.000\text{ cm}^{-1}$) e include un software spettroelettrochimico dedicato che permette la sincronizzazione degli esperimenti ottici ed elettrochimici.



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 bipotenziostats and conventional electrodes