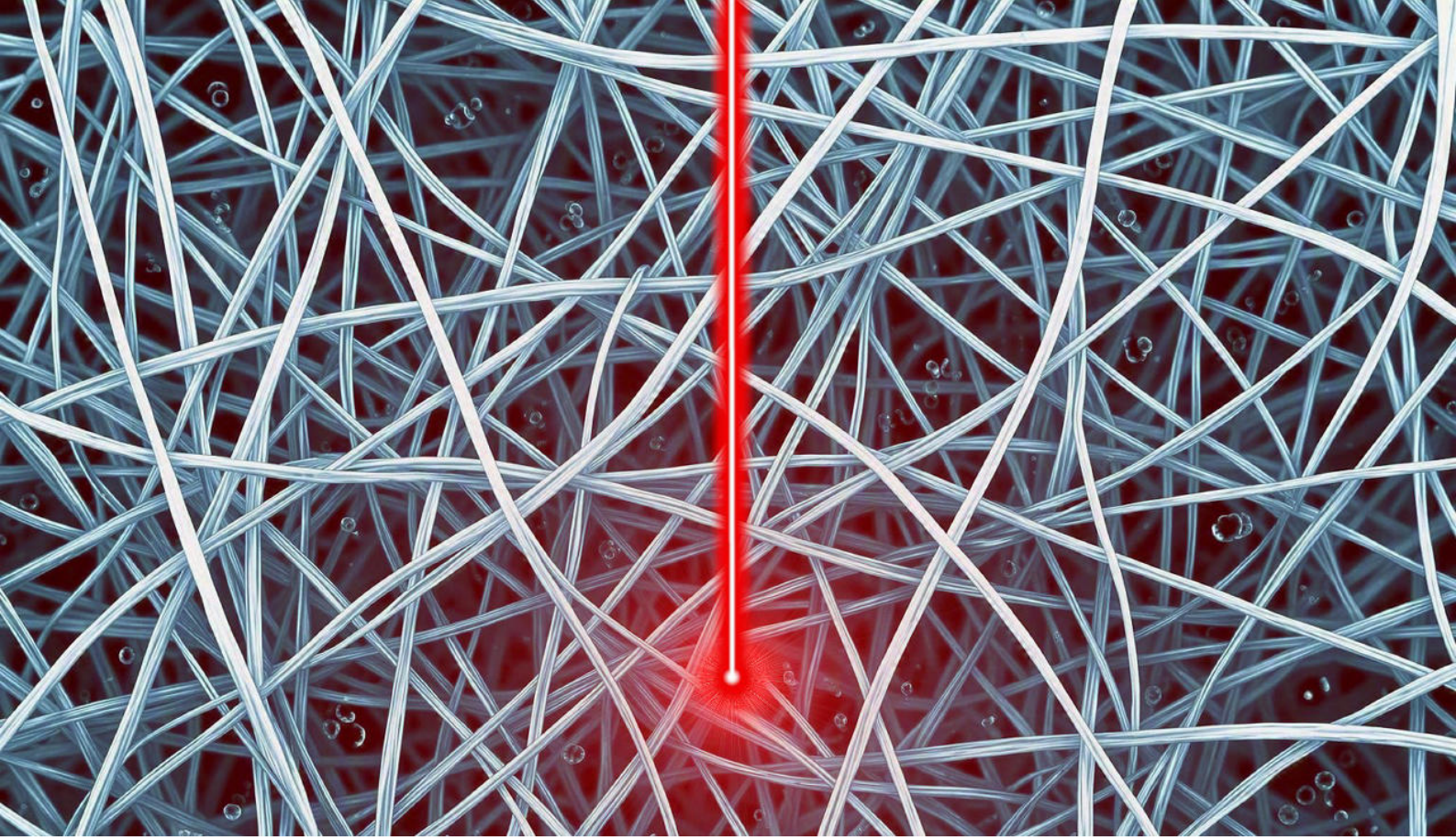


Application Note AN-RA-011

Caracterização por Operando Raman de catalisadores para a reação de evolução de oxigênio (OER)

Obtenha uma visão detalhada do comportamento eletrocatalítico de eletrocatalisadores à base de Ni por meio da espectroeletroquímica Raman

A caracterizacão Raman operando fornece uma visão direta da evolucão estrutural dos catalisadores na reacão de evolucão de oxigênio (OER). Especificamente, materiais à base de níquel sofrem transformacões dependentes do potencial que definem sua atividade catalítica. Acompanhar essas mudancas por meio da espectroeletroquímica Raman possibilita identificar a formacão de fases ativas e correlacioná-las com o desempenho eletroquímico. Ao vincular assinaturas vibracionais ao comportamento catalítico, os estudos de Raman operando contribuem para o desenvolvimento de eletrocatalisadores eficientes à base de Ni.

INSTRUMENTACÃO E SOFTWARE

A espectroeletroquímica Raman foi realizada utilizando um instrumento SPELEC RAMAN (Figura 1). Este equipamento portátil integra um laser de 785 nm, um espectrômetro e um (bi)potenciostato/galvanostato, garantindo a sincronizacão perfeita entre os sinais ópticos e eletroquímicos.

O SPELEC RAMAN foi controlado com o DropView SPELEC, um software dedicado que permite a coleta simultânea dos sinais eletroquímicos e Raman. Além disso, inclui ferramentas para realizar o tratamento e a análise dos dados coletados. Todo o hardware e software utilizados neste estudo estão reunidos na Tabela 1.



Figura 1. Instrumento SPELEC RAMAN.

A montagem experimental foi completada com uma sonda Raman correspondente ao comprimento de onda do laser e uma célula espectroeletroquímica. Além disso, papel de carbono Toray (TCP) modificado com 0,5 mg/cm2 de Ni(OH)2 foi utilizado como WE (eletrodo de trabalho), Ag/AgCl como RE (eletrodo de referência), e um fio de Pt como CE (contra-eletrodo).

Tabela 1. Visão geral do equipamento de hardware e software.

Equipamento	Número do artigo
Instrumento	SPELECRAMAN
Célula	RAMANCELL-M
Cabo de conexão	CABSTAT
Software	DropView SPELEC

CARACTERIZAÇÃO RAMAN DE ELETROCATALISADORES À BASE DE NI

Hidróxido de potássio grau analítico (adquirido da VWR) foi utilizado como recebido. Uma solucão aquosa foi preparada utilizando água ultrapura (sistema Direct-Q® 5, Millipore).

Inicialmente, a amostra foi pré-tratada aplicando 15 ciclos de condicionamento para melhorar o contato entre a superfície do TCP e o eletrólito. O potencial foi varrido de 0,00 V a +0,70 V a uma taxa de varredura de 0,01 V/s em KOH 1 mol/L. Medições espectroeletroquímicas Raman foram realizadas em seguida para obter uma visão mais profunda do comportamento catalítico do material. Durante esses experimentos, pulsos amperométricos em diferentes potenciais foram aplicados enquanto os espectros Raman eram registrados simultaneamente. O protocolo de Detecção Amperométrica Multipulsada (MAD) foi configurado para aplicar 600 etapas de 0,00 V a +0,60 V em incrementos de +0,10 V (Figura 2a). Os espectros Raman foram obtidos simultaneamente utilizando um tempo de integração de 30 s (Figura 2b). Como os pulsos eletroquímicos e a aquisição espectral estão perfeitamente sincronizados, os espectros correspondentes a cada potencial aplicado podem ser claramente distinguidos.

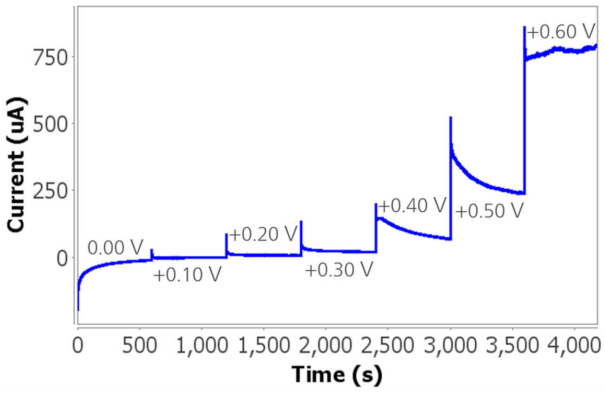


Figura 2a. Detecção Amperométrica Multipulsada em KOH 1 mol/L.

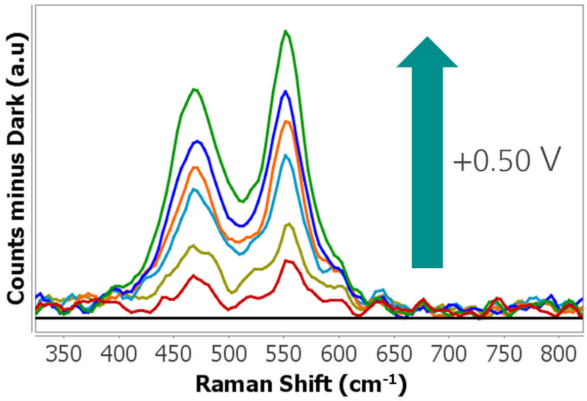


Figura 2b. Espectros Raman registrados simultaneamente (tempo de int. 30 s).

Como mostrado na Figura 2b, duas novas bandas Raman são observadas em 475 e 550 cm−1 durante o experimento. Essas bandas surgem a partir de +0,50 V e são características do NiOOH [1,2]. Especificamente, elas correspondem ao modo de dobramento Eg e ao modo de estiramento A1g das ligações Ni–O no NiOOH. A formação dessa fase ativa de oxi-hidróxido é uma etapa fundamental nos eletrocatalisadores à base de níquel, já que está diretamente envolvida na promoção da reação de evolução de oxigênio (OER).

CONCLUSÃO

A espectroeletroquímica Raman in situ é uma excelente técnica para detectar a evolução das espécies do catalisador à base de Ni em tempo real durante a OER. Por exemplo, a conversão eletroquímica de Ni(OH)2 em NiOOH é demonstrada pela detecção das bandas características em 475 e 550 cm−1. O monitoramento dessas assinaturas vibracionais fornece informações detalhadas sobre a formação e a estabilidade da fase ativa de oxi-hidróxido, o que é essencial para compreender o funcionamento dos catalisadores à base de níquel.
Além de esclarecer as etapas mecanísticas envolvidas

na evolucão de oxigênio, essa metodologia também oferece informacões valiosas para o desenvolvimento de novos eletrocatalisadores. A correlacão entre as mudancas estruturais dependentes do potencial e o desempenho catalítico pode ser estendida a outros processos de oxidacão importantes, incluindo a reacão de oxidacão da ureia, a oxidacão da amônia e transformacões eletroquímicas relacionadas, nas quais os catalisadores à base de níquel também podem desempenhar um papel central.

AUTORES

Esta Nota de Aplicacão foi desenvolvida em colaboracão com o Composite Materials Group (María González-Ingelmo, Zoraida González Arias e Victoria García Rocha) do Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono INCAR-CSIC (Oviedo, Espanha).

REFERÊNCIAS

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

NOTAS DE APLICACÃO RELACIONADAS

- AN-RA-006 Novas estratégias para obtencão do efeito SERS em solventes orgânicos
- AN-RA-007 Aumento da intensidade Raman para detecção de fentanil
- AN-RA-008 Detecção facilitada de enzimas com o efeito eletroquímico-SERS
- AN-RA-009 Comparacão entre o SPELEC RAMAN e microscópios Raman convencionais
- AN-RA-010 Detecção de SERS de pesticidas usando eletrodos impressos por serigrafia

CONTACT

Metrohm Brasil
Rua Minerva, 161
05007-030 São Paulo
metrohm@metrohm.com.br



Spectroelectrochemical Raman instrument (785 nm laser)

SPELECRAMAN is an instrument for performing spectroelectrochemical Raman measurements. It combines in only one box a laser class 3B (785 nm ± 0.5), a bipotentiostat/galvanostat and a spectrometer (wavelength range 787 – 1027 nm and Raman shift 35 - 3000 cm^{-1}) and includes a dedicated spectroelectrochemical software that allows optical and electrochemical experiments synchronization.



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