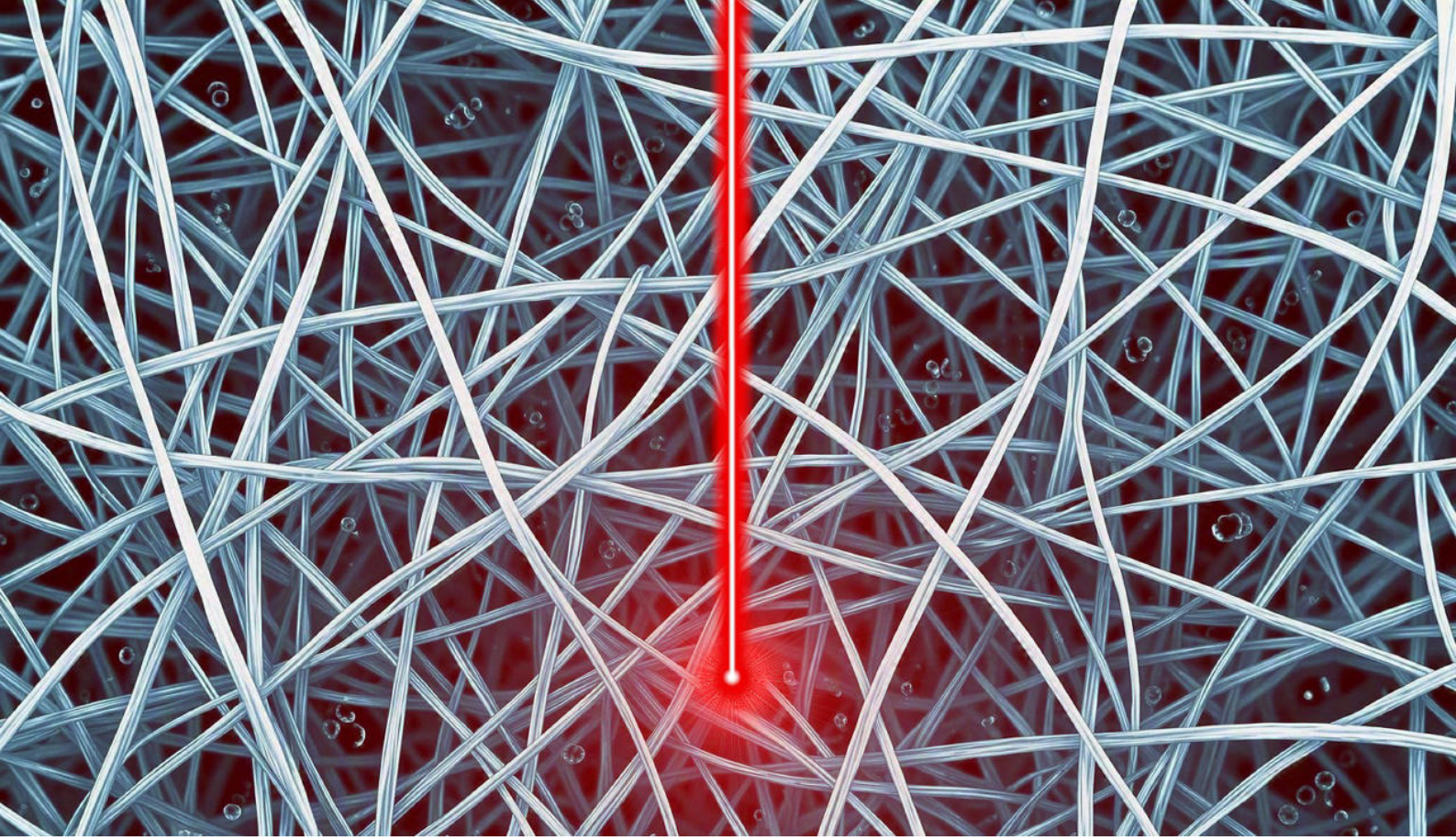


Application Note AN-RA-011

析氧反应(OER)催化剂工况原位拉曼表征

借助拉曼光谱电化学技术,解析镍基电催化行为

工况原位拉曼表征可直观揭示析氧反应催化剂的结构演变规律。具体而言,镍基材料会随施加电位发生结构转变,该转变直接决定材料催化活性。通过拉曼光谱电化学追踪此类结构变化,可识别催化活性相的生成过程,并将其与电化学性能建立关联。将分子振动特征谱与催化行为对应,工况原位拉曼研究能够为高性能镍基电催化剂的开发提供支撑。

仪器设备与软件

本实验采用 SPELEC RAMAN 设备开展拉曼光谱电化学测试(图 1)。这款便携式设备集成 785 nm 激光器、光谱仪与双恒电位 / 恒电流仪,可实现光学信号与电化学信号的同步采集。

SPELEC RAMAN 设备配套专用控制软件 DropView SPELEC,该软件可同步采集电化学信号与拉曼光谱数据,同时内置配套工具,可完成采集数据的处理与分析工作。本次研究所用到的全部软硬件汇总于表 1。

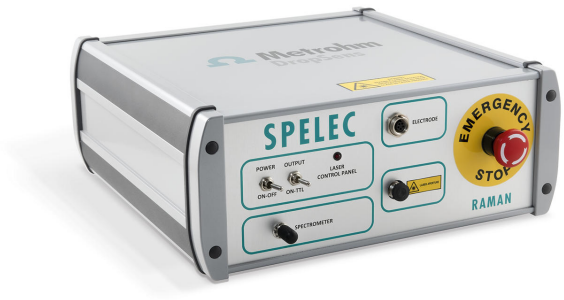


图1. SPELEC RAMAN 电化学拉曼光谱仪

整套实验装置还配套适配该激光波长的拉曼探头与光谱电化学电解池。工作电极选用负载量为 0.5 mg/cm2 氢氧化镍的东丽碳纸(TCP),参比电极为银 / 氯化银电极(Ag/AgCl),对电极为铂丝电极。

表 1 软硬件设备清单

设备类别	产品型号
主机设备	SPELECRAMAN
电解池	RAMANCELL-M
电极连接线	CABSTAT
控制软件	DropView SPELEC

镍基电催化剂拉曼表征

实验所用分析纯氢氧化钾采购自 VWR 公司;电解液采用密理博 Direct-Q® 5 纯水机制备的超纯水配制。

实验所用分析纯氢氧化钾采购自 VWR 公司;电解液采用密理博 Direct-Q® 5 纯水机制备的超纯水配制。
首先对样品进行 15 圈电化学预处理循环,提升东丽碳纸(TCP)表面与电解液的浸润接触效果。预处理体系为 1 mol/L 氢氧化钾溶液,电位扫描区间 0.00 V ~ +0.70 V,扫描速率 0.01 V/s。预处理完成后开展拉曼光谱电化学测试,深入解析材料催化特性。
测试过程中施加不同电位的电流阶跃脉冲,同步采集拉曼光谱。实验采用多脉冲安培检测(MAD)程序:电位由 0.00 V 阶跃至 + 0.60 V,每级增量 + 0.10 V,单阶电位保持时长 600 s(见图 2a);同步采集拉曼光谱,单张谱图积分时间 30 s(见图 2b)。
电化学脉冲与光谱采集完全同步,可清晰区分各施加电位对应的特征拉曼谱图。

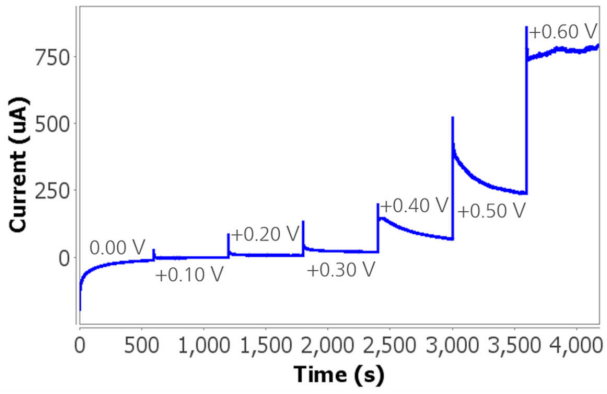


图2a. 1 mol/L 氢氧化钾电解液体系下的多脉冲安培检测曲线

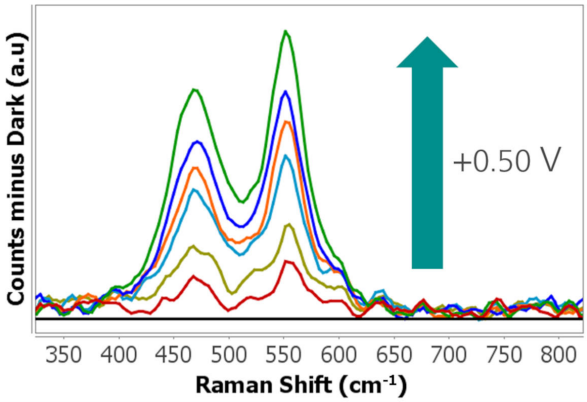


图 2b. 同步采集的拉曼光谱（积分时间 30 秒）

如图 2b 所示,实验过程中在 475 cm1 与 550 cm1 两处观测到两条全新拉曼特征峰。该组峰位自电位升至 + 0.50 V 后开始出现,是羟基氧化镍(NiOOH)的标志性特征峰 [1,2]。
具体而言,两处峰分别对应 NiOOH 中镍 - 氧化学键的 E9弯曲振动模式与 A19伸缩振动模式。
活性羟基氧化物物相的生成是镍基电催化体系中的关键过程,该物相可直接催化促进析氧反应(OER)进行。

结论

原位拉曼光谱电化学技术可实时追踪析氧反应过程中镍基催化剂的物相演变,是一种优异的表征手段。例如,通过检测 475 cm1 与 550 cm1 两处特征拉曼峰,可直观证实氢氧化镍(Ni (OH)2)向羟基氧化镍(NiOOH)发生电化学转化。监测上述振动特征信号,能够获取活性羟基氧化物物相的生成过程与稳定性细节,这对阐明镍基催化剂的催化作用机理至关重要。
该表征方法除了能够解析析氧反应的分步作用机制,还可为新型电催化剂的设计开发提供重要参考。将电位诱导结构变化与催化性能相关联的研究思路,同样可拓展至其他关键氧化反应体系,包括尿素氧化、氨氧化及其他镍基催化剂发挥核心作用的电化学转化过程。

作者说明

本应用报告由西班牙奥维耶多市国家碳科学技术研究所(INCAR-CSIC)复合材料研究组联合编制,参与人员:María González-Ingelmo、Zoraida González Arias、Victoria García Rocha。

参考文献

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

相关应用报告

- AN-RA-006 有机溶剂中实现表面增强拉曼光谱(SERS)效应的新型方案
- AN-RA-007 拉曼信号增强技术检测芬太尼
- AN-RA-008 电化学 - 表面增强拉曼光谱法快速检测酶类物质
- AN-RA-009 SPELEC RAMAN 设备与常规拉曼显微镜性能对比
- AN-RA-010 丝网印刷电极结合表面增强拉曼光谱检测农药残留

CONTACT

Metrohm Taiwan Ltd.
開封街二段 46 號 5 樓
108 台北市
info@metrohm.com.tw



785 nm

SPELECRAMAN 是一种可进行光谱电化学拉曼测量的仪器。SPELECRAMAN 将一个 3B 级激光器 (785 nm ± 0.5)、一个双恒电位仪/恒电流仪和一个光谱仪(波长范围:787 - 1027 nm,拉曼位移:35 - 3000 cm^{-1})结合在一个箱子中,并配有专用的光谱电化学软件,可同步进行光学和电化学实验。



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