



Application Note AN-RS-042

Mit EC-Raman-Lösungen die Geheimnisse von Batterien entdecken

Ein Einblick in die Funktionsweise von Nickel-Metallhydrid-Batterien

Die Entwicklung von wiederaufladbaren Blei-Säure-Batterien und ihre Verwendung in Kraftfahrzeugen hat die Erforschung neuer Batteriechemien mit besseren Eigenschaften ausgelöst. Als Ergebnis entstanden Nickel-Metallhydrid- (NiMH) und Lithium-Ionen-Batterien mit höherer Energiedichte und längeren Lebenszyklen. Die Energiespeichertechnologie trägt zu saubereren und nachhaltigeren Gesellschaften bei, indem sie den

Zugang sowohl zu effizienten Energiequellen als auch zu erneuerbaren Energien verbessert. Der Ersatz von Verbrennungsmotoren durch elektroasierte Alternativen zielt darauf ab, Treibhausgasemissionen und Luftverschmutzung zu reduzieren. Diese Umstellung auf sauberere Technologien spiegelt sich im starken Wachstum des Batteriemarktes wider, der sich zwischen 2021 und 2030 vervierfachen soll [1]. Die elektrochemische Raman-Spektroskopie (EC-

Raman) ist ein leistungsstarkes Analysewerkzeug, das das Verständnis der Funktionsweise von Energiespeichergeräten durch die Überwachung physikalisch-chemischer Veränderungen verbessert. Diese Application Note erläutert die Erkenntnisse der

EC-Raman-Spektroskopie, die während des simulierten Ladens und Entladens einer Nickel-Metallhydrid-Batterie gewonnen wurden.

EINLEITUNG

Die Raman-Spektroskopie wird unter anderem zur In-situ-Echtzeitüberwachung chemischer Reaktionen eingesetzt. In Kombination mit elektrochemischen Techniken (z. B. EC-Raman) können Forscher so physikalisch-chemische Veränderungen in Elektrolyten in verschiedenen Tiefen, an

Elektrodenoberflächen und vielem mehr überwachen. Diese leistungsstarke Kombination von Techniken (auch bekannt als Spektroelektrochemie oder SEC) bietet weitere Einblicke in den Fortschritt elektrochemischer Reaktionen.

MATERIALIEN

Alle in dieser Studie verwendeten Materialien sind in **Tabelle 1** aufgeführt. Das Experiment wurde mit einem i-Raman Prime 532H und einem PGSTAT302N durchgeführt. Mit der Metrohm EC-Raman Starter

Solution werden vergleichbare Ergebnisse erzielt. Die Versuchsplanung basierte auf einer Studie von Yeo und Bell [2].

Tabelle 1. Verwendete Geräte, Elektroden und Chemikalien.

Experimentelle Materialien	
Potentiostat	PGSTAT302N (Metrohm Autolab)
Raman-Instrument	i-Raman Prime 532H, BAC151C Videomikroskopsystem mit 50-fachem Objektiv, BAC150B Sondenhalter, BWSpec Software (B&W Tek)
EC-Raman-Zelle	EC-Raman-Durchflusszelle mit Gold WE, Platindraht CE und Silber/Silberchlorid RE (Ag/AgCl, 3 mol/L KCl) (RedoxMe)
Elektrode	Kabelanschluss für Siebdruckelektrode (CAC4MMH) und 220BT-Elektrode mit goldgedrucktem WE und CE und silbergedrucktem RE (Metrohm DropSens, Abbildung 1)
Chemikalien	0,1 mol/L KCl, 0,01 mol/L Ni(NO ₃) ₂ , und 0,1 mol/L NaOH (Sigma Aldrich)

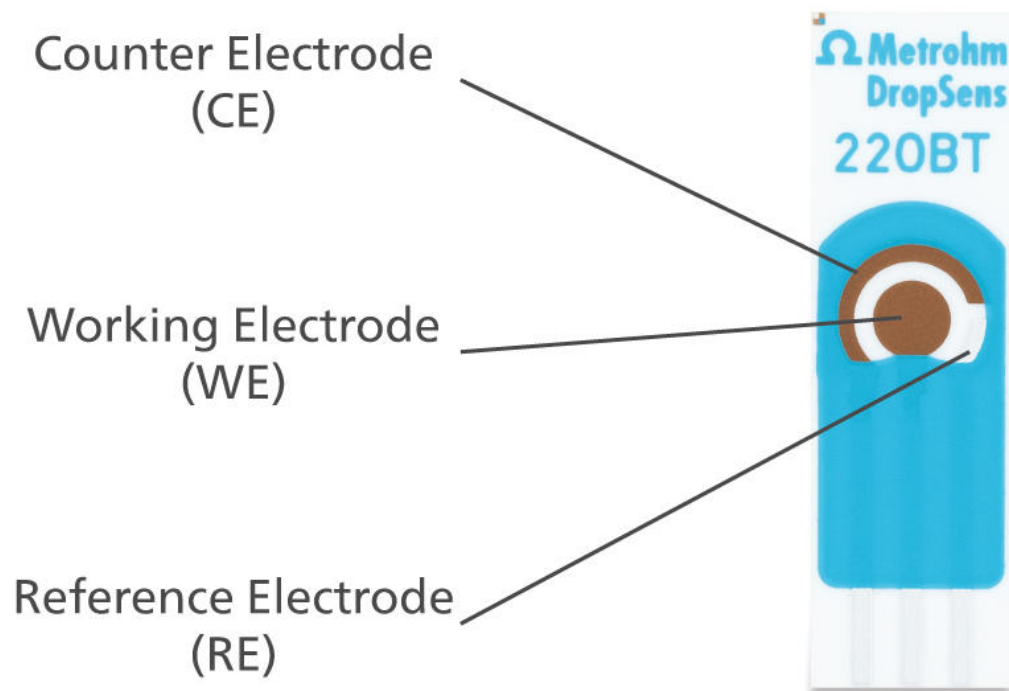


Abbildung 1. Eine Siebdruckelektrode (SPE) von Metrohm DropSens mit der angegebenen Gegen-, Arbeits- und Referenzelektrode.

VERFAHREN

Elektrochemisches Aufräuen der WE-Oberfläche

Geben Sie 5 ml 0,1 mol/L KCl in die EC-Raman-Zelle (passen Sie das Volumen entsprechend den Zellspezifikationen an). Stellen Sie sicher, dass sich auf der WE-Oberfläche keine Blasen befinden. Lassen Sie 100 μ L 0,1 mol/L KCl auf die bedruckte Oberfläche von 220BT fallen und achten Sie darauf, dass alle Elektroden eingetaucht sind. Das WE-Aufräuen folgt

dem Verfahren, das in **Tabelle 2** [3] beschrieben ist. Während des Vorgangs sollte die Elektrode ihre Farbe ändern, wie in **Abbildung 2** gezeigt. Nachdem der Aufräuvorgang abgeschlossen ist, spülen Sie das Substrat mit entionisiertem (DI) Wasser ab. Die WE ist nun bereit für die elektrochemische Abscheidung von $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

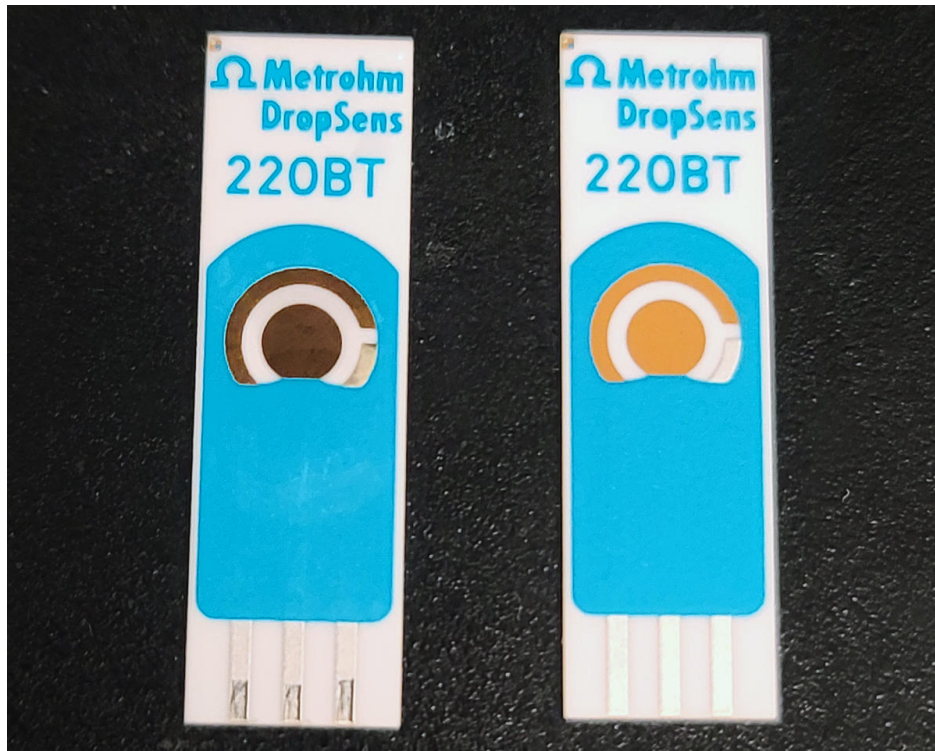


Abbildung 2. Oberfläche der WE vor (links) und nach (rechts) elektrochemischem Aufräumen.

Tabelle 2. Betriebseinstellungen für die simulierte Entladung/Ladung eines Ni(OH)₂ Elektrode. Die Einstellungen können sich aufgrund experimenteller Ergebnisse ändern.

PGSTAT302 Betriebseinstellungen	
Aufgabe	Autolab-Steuerung
Elektrochemisches Aufräumen von WE	25x wiederholen*: Chronoamperometrie (CA) bei -0,3 V vs. Ag/AgCl (30 s), Linear Sweep Voltammetrie (LSV) von -0,3 bis 1,2 V bei 10 mV/s, CA bei 1,2 V (60 s), LSV von 1,2 bis -0,3 V bei 10 mV/s.
Elektrochemisches Ni(OH) ₂ Hinterlegung an der WE	Chronopotentiometrie (-100 µA, 300 s) in einer Zwei-Elektroden-Zelle (WE = Au-Scheibe, CE/RE = Pt)**
Simulierter Zyklus von Ni(OH) ₂ Elektrode	CV zwischen -0,4 und 1,5 V vs. Ag/AgCl (Start/Stopp bei 0 V, Scanrate 10 mV/s) [†] .

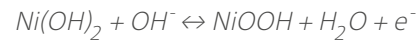
Elektrochemische Abscheidung von Ni(OH)₂ an der WE

Schließen Sie alle Kabel an die EC-Raman-Zelle an und geben Sie 5 ml 0,01 mol/L Ni(NO₃)₂ hinzu. Überprüfen Sie dabei, dass sich keine Blasen auf der Oberfläche befinden. 100 µL 0,01 mol/L Ni(NO₃)₂ auf die bedruckte Oberfläche von 220BT tropfen und sicherstellen, dass alle Elektroden eingetaucht sind. Die Ni(OH)₂ Abscheidung auf der WE-Oberfläche erfolgt durch Ausfällung des Ni(NO₃)₂ Salzes mittels Chronoamperometrie (CA) gemäß den in **Tabelle 2** beschriebenen Einstellungen. Trennen Sie nach der Abscheidung die EC-Raman-Zelle und 220BT SPE und spülen Sie das Substrat mit entionisiertem DI-Wasser. Die Elektroden sind bereit für den elektrochemischen Entlade- und Ladezyklus.

Elektrochemisches Entladen/Laden WE

Schließen Sie die EC-Raman-Zelle wieder an, geben Sie dann 5 ml 0,1 mol/L NaOH in die EC-Raman-Zelle und stellen Sie sicher, dass sich keine Blasen auf der Ni(OH)₂ WE-Oberfläche befinden. Tropfen Sie 100 µL

0,1 mol/L NaOH auf die bedruckte Oberfläche von 220BT. Überprüfen Sie, ob alle Elektroden eingetaucht sind. Den abgeschiedenen Nickelfilm einer zyklischen Voltammetrie (CV) gemäß den Angaben in **Tabelle 2** unterziehen. Nickel wird in der Oxidationsstufe +2 als Ni(OH)₂ abgeschieden und kann gemäß der folgenden Gleichung reversibel zu Ni⁺³ (NiOOH) oxidiert werden:



Überwachung der WE-Oberfläche mit i-Raman Prime 532

Platzieren Sie die EC-Raman-Zelle oder 220BT auf einem BAC150B-Sondenhalter oder einem BAC151C-Videomikroskopisch und positionieren Sie den Laser auf der WE-Oberfläche. Für dieses Experiment wird ein 50x-Objektiv verwendet; Passen Sie die Vergrößerung an die gewünschte Tiefenschärfe an (**Abbildung 3**). EC-Raman-Spektren wurden mit der Zeitlinienfunktion von BWSpec erfasst: Integrationszeit = 5 s, Laserleistung = 100 % und Durchschnitt = 1.

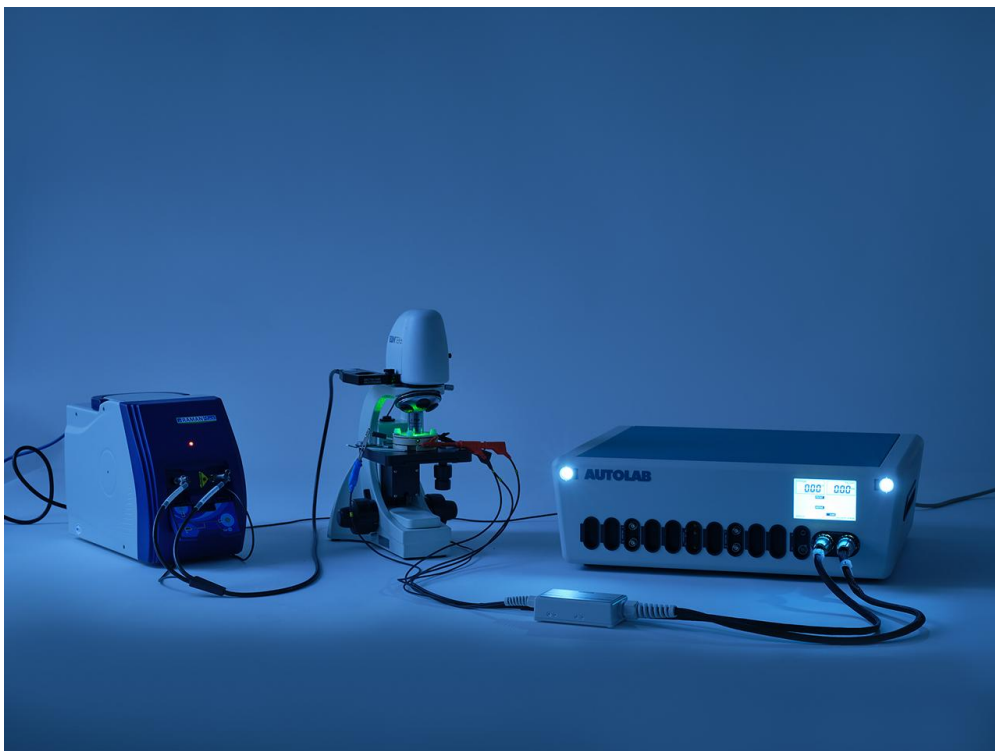


Abbildung 3. Beispiel eines EC-Raman-Aufbaus mit Bindestrich von Metrohm.

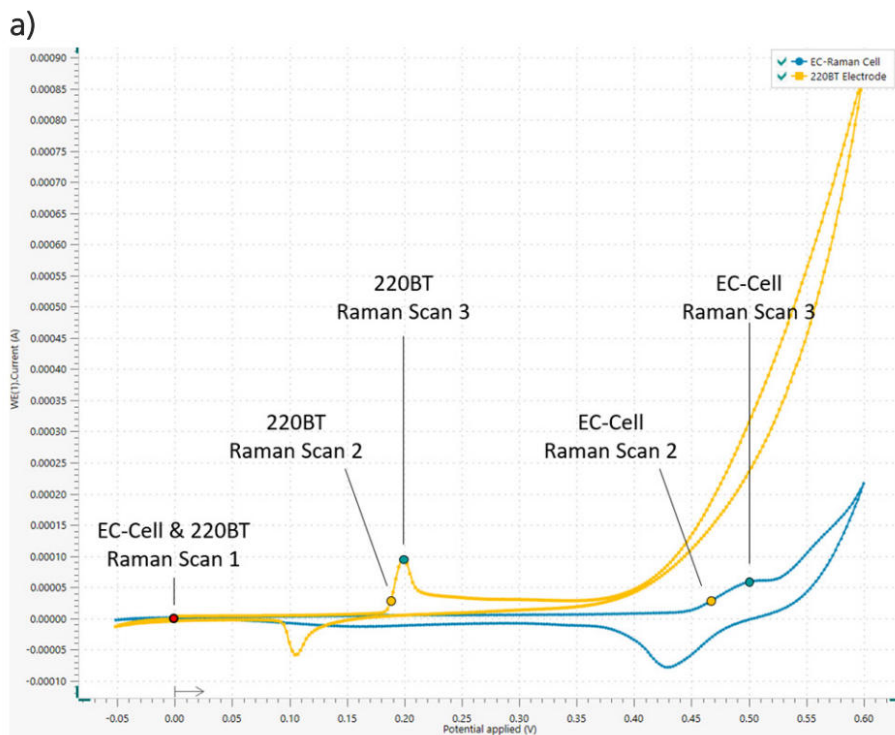
ERGEBNISSE

Die elektrochemische Charakterisierung des Nickeloxidfilms wurde mit zyklischer Voltammetrie durchgeführt. Ein typisches Voltammogramm wird in **Abbildung 4a** angezeigt mit einem Paar reversibler Peaks, charakteristisch für die reversible Oxidation von $\text{Ni}(\text{OH})_2$ zu NiOOH , beobachtet um 0,50 V vs. Ag/AgCl. Während des Vorwärtsscans (anodisch) ist die Hauptspezies $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bis das Potential 0,45 V vs. Ag/AgCl erreicht. Nach diesem Potential besteht der Film hauptsächlich aus NiOOH , bis das Potential beim umgekehrten (kathodischen) Scan etwa 0,35 V gegenüber Ag/AgCl erreicht.

Notiz: Die EC-Raman-Zelle verwendet eine echte Ag/AgCl-Referenzelektrode (3 mol/L KCl) mit einem stabilen Referenzpotential, während die 220BT SPE über eine Ag-Pseudoreferenz verfügt. Das Potential verschiebt sich mit der Sauerstoffkonzentration in dieser Zelle: O_2 , Sauerstoff, das bei hohen Potentialen

erzeugt wird, sättigt den Elektrolyten und definiert ein neues Referenzpotential für die Ag-Pseudoreferenz.

Um die Hauptspezies an der Oberfläche der Elektrode zu bestätigen, wurden Raman-Spektren während eines vollständigen Entlade-/Ladezyklus der EC-Raman-Zelle gesammelt. Das Raman-Profil für drei verschiedene Spannungen ist in **Abbildung 4b** dargestellt. Bei 0,0 V vs. Ag/AgCl wurde keine mit $\text{Ni}(\text{OH})_2$ verbundene Raman-Bande entdeckt – ein mögliches Ergebnis eines geringen Raman-Querschnitts oder einer geringen Ablagerungsschichttiefe [2]. Wenn das Potential den reversiblen $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ Punkt erreicht, erscheinen NiOOH -bezogene Banden bei 476 und 556 cm^{-1} , was eine eindeutige Identifizierung von NiOOH im dünnen Film ermöglicht. Diese Bänder verschwinden wieder, wenn die Spannung auf 0,0 V reduziert wird.



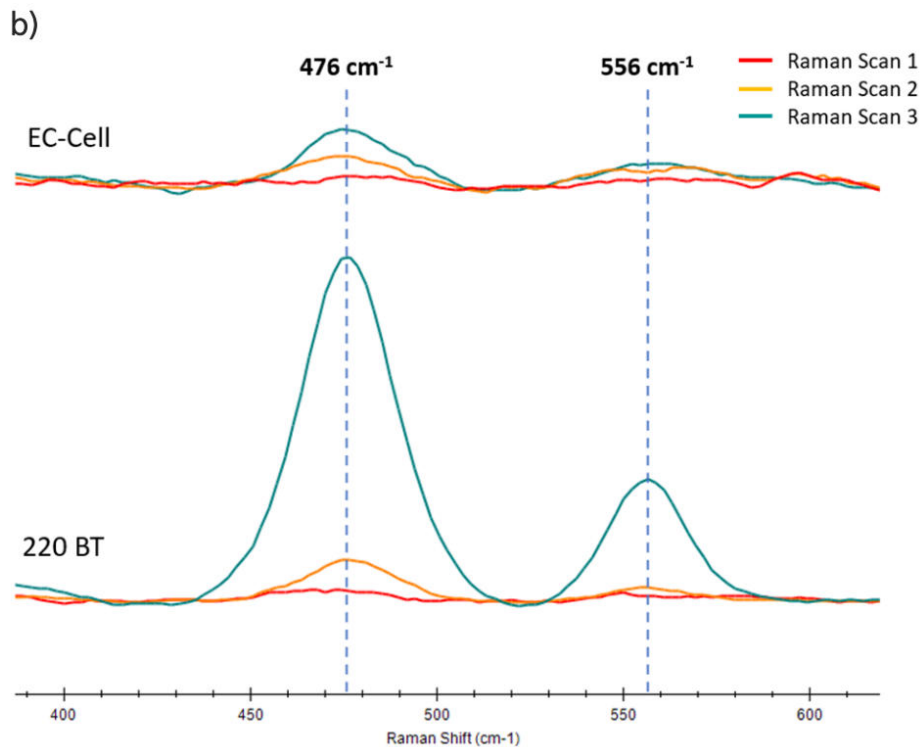


Abbildung 4. (a) Zyklisches Voltammogramm der Nickeloxidfilme in zwei verschiedenen Zellen, aufgezeichnet bei 10 mV/s. Der Pfeil neben der x-Achse gibt die Richtung des Scans an. (b) Raman-Messung der EC-Raman-Zelle und der 220BT-Elektrode in verschiedenen Phasen der Reaktion.

Das Raman-Profil der 220BT SPE war vergleichbar mit dem der EC-Raman-Zelle, jedoch mit stärkerer Peakintensität und geringerem Redoxpotential. Dies wird möglicherweise durch den Versuchsaufbau verursacht, z. B. Elektrodenpezifikation, Laserfokus/Elektrolyttiefe, das Glasfenster, Abmessungen des WE-, RE-Typs usw. Es gibt Vor- und Nachteile jeder Konfiguration:

- Die EC-Raman-Zelle ist ein geschlossenes System, das eine kontrollierte Umgebung bietet und kontinuierliche Flussreaktionen ermöglichen kann. Die Intensität der Raman-Peaks ist bei einer geschlossenen Zelle geringer und das Raman-Signal kann durch Blasen, die sich während der Reaktion bilden, beeinträchtigt werden.

- Die Siebdruckelektrode 220BT ist ein kostengünstigeres offenes System, das weniger anfällig für Störungen durch Blasen ist, die Probe ist jedoch anfällig für Kontamination. Darüber hinaus kann sich die Position des CV-Peaks aufgrund des Einflusses von Sauerstoff an der Arbeitselektrode oder der Referenzelektrode ändern.

FELDTTEST-NOTIZ

- i-Raman Plus 532 liefert vergleichbare Ergebnisse wie i-Raman Prime.
- Die EC-Raman-Zelle und 220BT SPE können nach dem Aufrauen einige Tage gelagert werden.
- Blasen können die Raman-Messung einer EC-Raman-Zelle beeinträchtigen.
- Bei Verwendung des 220BT kann sich der CV abhängig von den Experimentparametern ändern.
- Optimale Ergebnisse werden durch die Erhöhung der elektrochemischen Ätzung und Ni(OH)₂ erzielt. Ablagerung auf der WE-Oberfläche.

FAZIT

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften von Ni(OH)₂ Ablagerungen auf einer Elektrode während eines simulierten Entlade-/Ladezyklus wurden mit einem Metrohm-EC-Raman-System überwacht. Die Änderungen in der Intensität der Raman-Banden

deuteten auf eine Oxidation und Reduktion von Nickel während des CV hin und bestätigten die Fähigkeit des Systems, Änderungen in Energiespeichermaterialien durch gekoppeltes EC-Raman zu überwachen.

REFERENZEN

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/> (abgerufen am 25.07.2023).
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

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



i-Raman Plus 532H Tragbares Raman-Spektrometer

Das i-Raman[®] Plus 532H ist Bestandteil unserer preisgekrönten Serie der i-Raman tragbaren Raman-Spektrometer mit unserer innovativen intelligenten Spektromerertechnologie. Dieses tragbare Raman-Spektrometer nutzt einen CCD-Array-Detektor mit hoher Quanteneffizienz, TE-Kühlung sowie hohem Dynamikbereich und liefert so eine hervorragende Leistung mit geringem Rauschen, selbst bei Integrationszeiten von bis zu 30 Minuten. Somit können auch schwache Raman-Signale gemessen werden.

Das i-Raman Plus 532H verfügt über die einzigartige Kombination aus einem breiten Spektralbereich und einer hohen Auflösung mit Konfigurationen, die Messungen von 65 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1} ermöglichen. Die kleine Grundfläche des Systems, die leichte Bauweise und der geringe Energieverbrauch sorgen überall für die Möglichkeit, Raman-Analysen auf Forschungsniveau durchzuführen. Das i-Raman Plus ist mit einer faseroptischen Sonde zur leichten Probennahme ausgestattet und kann mit einem Küvettenhalter, einem Videomikroskop, einem XYZ-Verschiebetisch mit Sondenhalter sowie unserer unternehmenseigenen multivariaten Analysesoftware BWIQ[®] und der Identifikationssoftware BWID[®] verwendet werden. Mit dem i-Raman Plus haben Sie immer eine hochpräzise Raman-Lösung für qualitative und quantitative Analysen zur Hand.