



Application Note AN-RS-042

Revelando los secretos de las baterías con soluciones EC-Raman

Una mirada al funcionamiento de las pilas de níquel-hidruro metálico

El desarrollo de baterías recargables de plomo-ácido y su uso en automóviles ha impulsado la investigación de nuevas químicas de baterías con propiedades superiores. Como resultado, se crearon baterías de hidruro metálico de níquel (NiMH) y de iones de litio con mayor densidad de energía y ciclos de vida más largos. La tecnología de almacenamiento de energía contribuye a sociedades más limpias y sostenibles al aumentar el acceso tanto a fuentes de energía eficientes como a energías renovables. La sustitución de los motores de combustión interna por alternativas eléctricas tiene como objetivo reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y la contaminación del www.metrohm.com

aire. Estos cambios hacia tecnologías más limpias se reflejan en el fuerte crecimiento del mercado de baterías, que se prevé que se cuadruplica entre 2021 y 2030 [1].

La espectroscopía electroquímica Raman (EC-Raman) es una potente herramienta analítica que aumenta la comprensión del funcionamiento de los dispositivos de almacenamiento de energía mediante el seguimiento de los cambios fisicoquímicos. Esta nota de aplicación explica los conocimientos de EC-Raman descubiertos durante la carga y descarga simuladas de una batería de hidruro metálico de níquel.

INTRODUCCIÓN

La espectroscopia Raman se utiliza, entre otras cosas, para el seguimiento in situ y en tiempo real de reacciones químicas. Cuando se combina con técnicas electroquímicas (por ejemplo, EC-Raman), esto permite a los investigadores monitorear los cambios fisicoquímicos que ocurren en los electrolitos a

diferentes profundidades, en las superficies de los electrodos y más. Esta poderosa combinación de técnicas (también conocida como espectroelectroquímica o SEC) proporciona más información sobre el progreso de las reacciones electroquímicas.

MATERIALES

Todos los materiales utilizados en este estudio se enumeran en **tabla 1**. El experimento se realizó utilizando un i-Raman Prime 532H y un PGSTAT302N.

La solución inicial Metrohm EC-Raman logrará resultados comparables. El diseño experimental se basó en un estudio de Yeo y Bell [2].

Tabla 1. Instrumentos, electrodos y productos químicos utilizados en este documento.

| Materiales experimentales | |
|---------------------------|--|
| Potenciostato | PGSTAT302N (Autolab Metrohm) |
| Instrumento raman | i-Raman Prime 532H, sistema de videomicroscopio BAC151C con objetivo de 50x, soporte de sonda BAC150B, software BWSpec (B&W Tek) |
| Célula EC-Raman | Celda de flujo EC-Raman con oro WE, alambre de platino CE y plata/cloruro de plata RE (Ag/AgCl, 3 mol/L KCl) (RedoxMe) |
| Electrodo | Conector de cable para electrodo serigrafiado (CAC4MMH) y electrodo 220BT con WE y CE impresos en oro y RE impreso en plata (Metrohm DropSens, Figura 1) |
| Químicos | 0,1 mol/L KCl, 0,01 mol/L Ni(NO ₃) ₂ , y 0,1 mol/L de NaOH (Sigma Aldrich) |

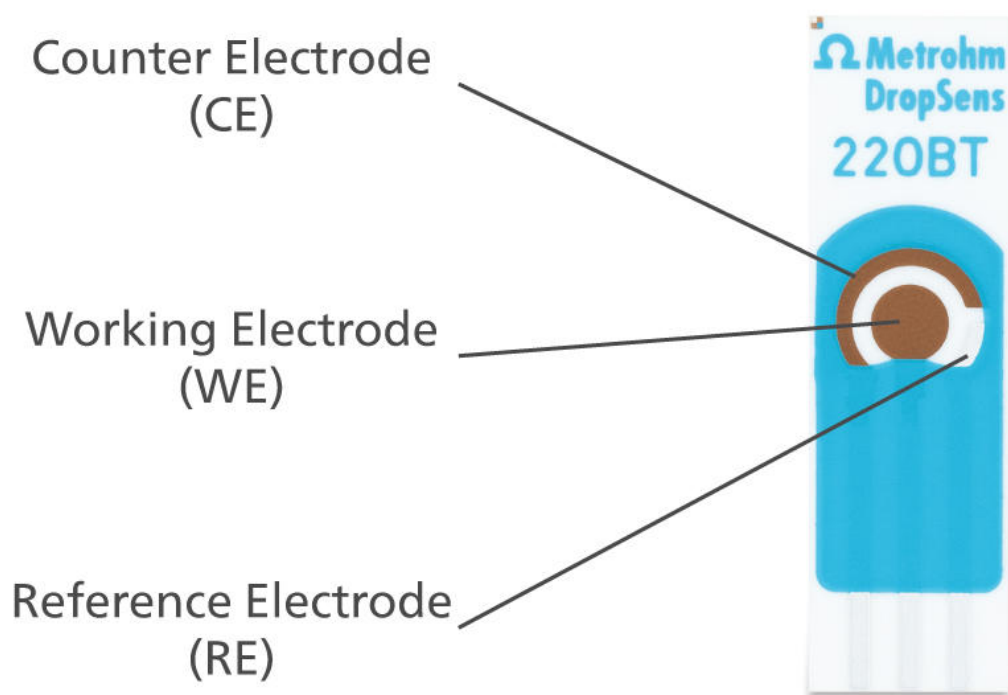


Figure 1. Un electrodo serigrafiado (SPE) de Metrohm Dropsens con los electrodos contador, de trabajo y de referencia indicados.

PROCEDIMIENTO

Rugosidad electroquímica de la superficie WE.

Agregue 5 ml de KCl de 0,1 mol/L a la celda EC-Raman (ajuste el volumen según las especificaciones de la celda). Asegúrese de que no haya burbujas en la superficie WE. Deje caer 100 l de 0,1 mol/l de KCl sobre la superficie impresa de 220BT, asegurándose de que todos los electrodos estén sumergidos. El

desbaste WE sigue el procedimiento detallado en **Tabla 2** [3]. Durante el proceso, el electrodo debe cambiar de color, como se muestra en **Figura 2**. Una vez completado el proceso de rugosidad, enjuague el sustrato con agua desionizada (DI). El WE ya está listo para la deposición electroquímica de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

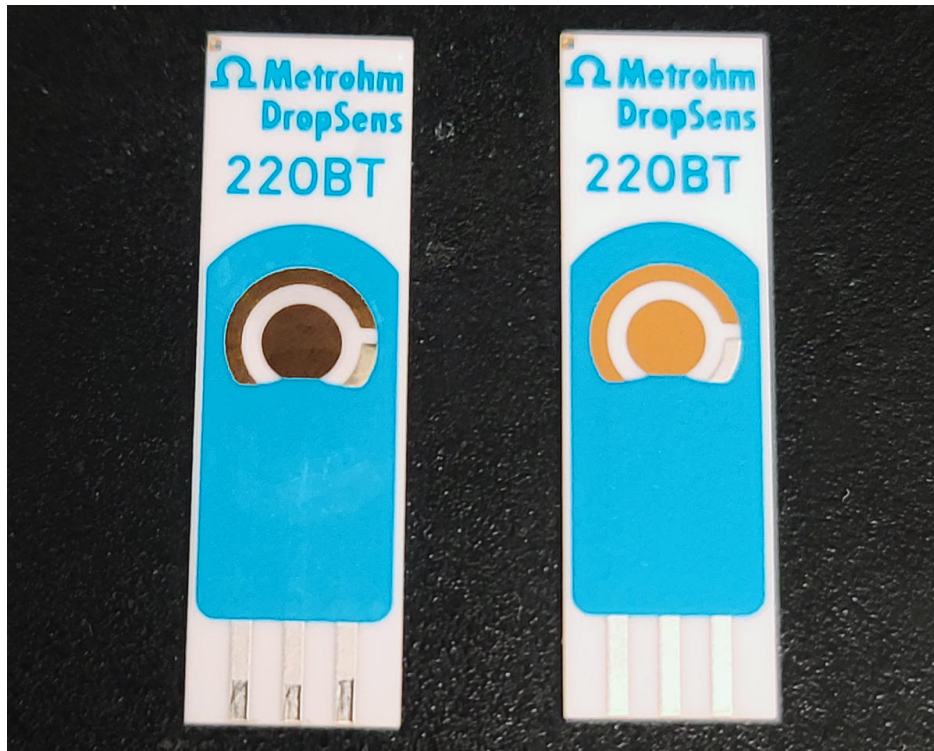


Figure 2. Superficie del WE antes (izquierda) y después (derecha) del endurecimiento electroquímico.

Tabla 2. Configuraciones operativas para la descarga/carga simulada de Ni(OH)₂ electrodo. La configuración puede cambiar según los resultados experimentales.

| Configuración de operación de PGSTAT302 | |
|---|--|
| Tarea | Control de laboratorio automático |
| Desbastado electroquímico de WE | Repetir 25x*: cronoamperometría (CA) a -0,3 V frente a Ag/AgCl (30 s), voltamperometría de barrido lineal (LSV) de -0,3 a 1,2 V a 10 mV/s, CA a 1,2 V (60 s), LSV de 1,2 a -0,3 V a 10 mV/s. |
| Ni(OH) electroquímico ₂ declaración sobre NOSOTROS | Cronopotenciometria (-100 µA, 300 s) en una celda de dos electrodos (WE = disco Au, CE/RE = Punto)** |
| Ciclo simulado de Ni(OH) ₂ electrodo | CV entre -0,4 y 1,5 V vs. Ag/AgCl (inicio/parada a 0V, velocidad de escaneo 10 mV/s) [†] . |

Deposición electroquímica de Ni(OH)₂ en NOSOTROS

Conecte todos los cables a la celda EC-Raman y agregue 5 ml de Ni (NO₃)₂ de 0,01 mol/L sobre la superficie impresa de 220BT, comprobando al mismo tiempo que no quedan burbujas en la superficie. Dejar caer 100 µL de Ni(NO₃)₂ 0,01 mol/L sobre la superficie impresa de 220BT, asegurándose de que todos los electrodos estén sumergidos. La deposición en la superficie WE se logra mediante la precipitación del Ni(NO₃)₂ sal por cronopotenciometría (CA) según los ajustes descritos en **Tabla 2**. Después de la deposición, desconecte la celda EC-Raman y 220BT SPE y enjuague el sustrato con agua desionizada. Los electrodos están listos para el ciclo de carga y descarga electroquímica.

Descarga/carga electroquímica WE

Vuelva a conectar la celda EC-Raman, luego agregue 5 ml de NaOH 0,1 mol/L a la celda EC-Raman y asegúrese de que no haya burbujas en el Ni(OH)₂ NOSOTROS emergemos. Deje caer 100 l de NaOH de

0,1 mol/l sobre la superficie impresa de 220BT. Compruebe que todos los electrodos estén sumergidos. Someter la película de níquel depositada a voltamperometría cíclica (CV) según los detalles en **Tabla 2**. El níquel se deposita con una oxidación +2. estado como Ni(OH)₂ y puede oxidarse reversiblemente a Ni⁺³ (NiOOH) según la siguiente ecuación:



Monitoreo de la superficie WE con i-Raman Prime 532

Coloque la celda EC-Raman o 220BT en un soporte de sonda BAC150B o en una etapa de microscopio de video BAC151C y coloque el láser en la superficie WE. Para este experimento se utiliza un objetivo de 50x; ajuste la ampliación a la profundidad de enfoque requerida (**figura 3**). Los espectros EC-Raman se adquirieron con la función de línea de tiempo de BWSpec: tiempo de integración = 5 s, potencia del láser = 100% y promedio = 1.

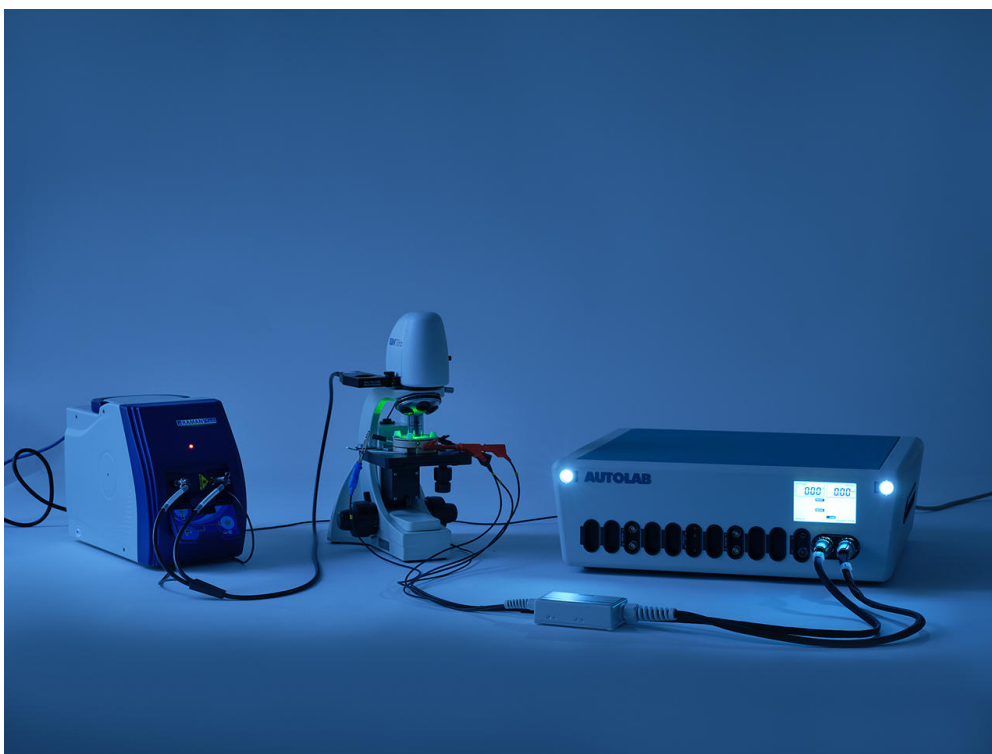


Figure 3. Ejemplo de una configuración EC-Raman con guiones de Metrohm.

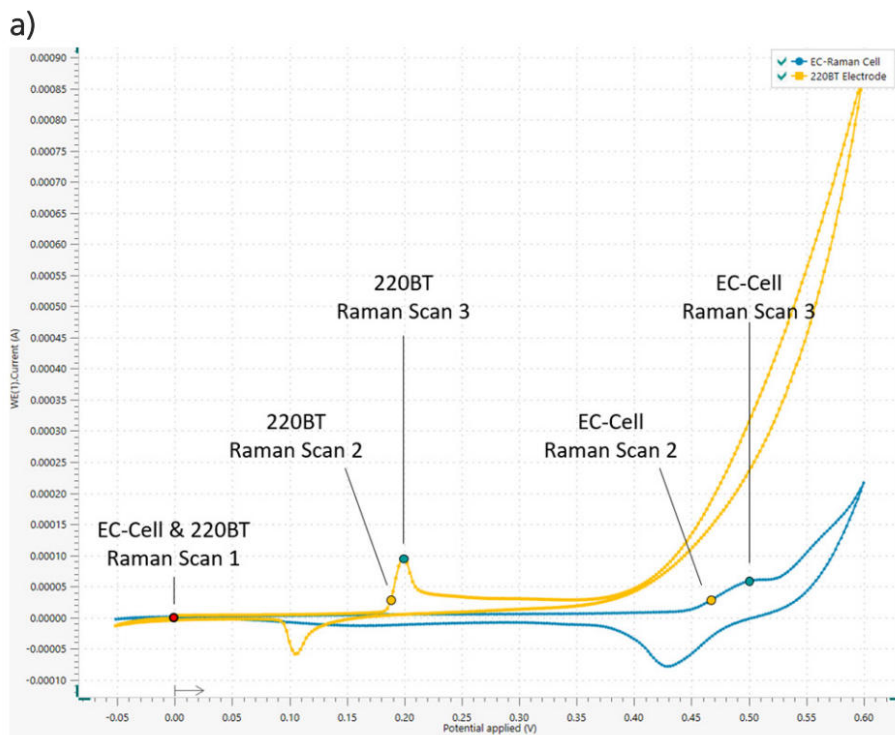
RESULTADOS

La caracterización electroquímica de la película de óxido de níquel se realizó con voltamperometría cíclica. Un voltamograma típico se muestra en **Figura 4a** con un par de picos reversibles, característicos de la oxidación reversible de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a NiOOH , observado alrededor de 0,50 V frente a Ag/AgCl . Durante la exploración directa (anódica), la principal especie presente es $\text{Ni}(\text{OH})_2$ hasta que el potencial alcance 0,45 V vs. Ag/AgCl . Después de este potencial, la película se compone principalmente de NiOOH hasta que el potencial alcanza aproximadamente 0,35 V frente a Ag/AgCl en el escaneo inverso (catódico).

Nota: La celda EC-Raman utiliza un electrodo de referencia verdadero de Ag/AgCl (3 mol/L KCl) con un potencial de referencia estable, mientras que el 220BT SPE tiene una pseudoreferencia de Ag . El potencial cambiará con la concentración de oxígeno en esta

celda: el O_2 que se genera a altos potenciales satura el electrolito y define un nuevo potencial de referencia para la pseudoreferencia de Ag .

Para confirmar las especies principales en la superficie del electrodo, se recolectaron espectros Raman a lo largo de un ciclo completo de descarga/carga de la celda EC-Raman. El perfil Raman para tres voltajes diferentes se presenta en **Figura 4b**. A 0,0 V frente a Ag/AgCl , no hay banda Raman asociada con $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se detectó: un posible resultado de una sección transversal Raman baja o una profundidad de la capa de depósito [2]. A medida que el potencial alcanza el $\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ reversible punto, bandas relacionadas con NiOOH a 476 y 556 cm^{-1} aparecen, lo que permite una identificación clara de NiOOH en la película delgada. Estas bandas desaparecen nuevamente cuando el voltaje se reduce a 0,0 V.



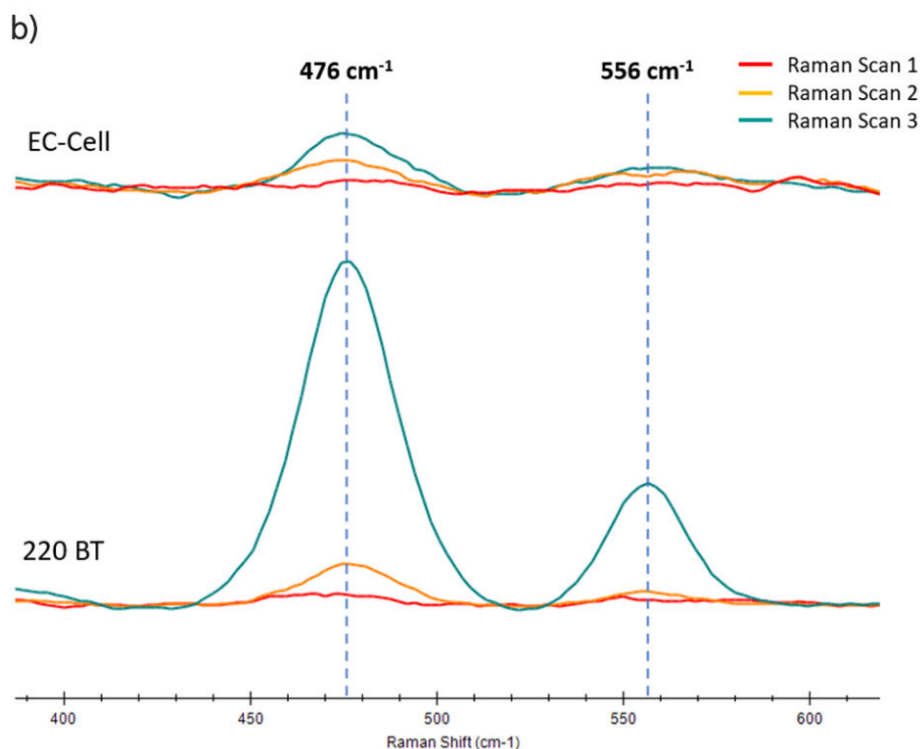


Figure 4. (a) Voltamograma cíclico de las películas de óxido de níquel en dos celdas diferentes, registrado a 10 mV/s. La flecha al lado del eje x indica la dirección del escaneo. (b) Medición Raman de la celda EC-Raman y el electrodo 220BT en diferentes fases de la reacción.

El perfil Raman para el 220BT SPE fue comparable al de la celda EC-Raman, pero con una intensidad máxima más fuerte y un potencial redox más bajo. Esto posiblemente se deba a la configuración del experimento, por ejemplo, especificación del electrodo, enfoque del láser/profundidad del electrolito, ventana de vidrio, dimensión del tipo WE, RE, etc. Hay ventajas y desventajas de cada configuración:

- La celda EC-Raman es un sistema cerrado que proporciona un entorno controlado y puede adaptarse a reacciones de flujo continuo. La intensidad de los picos Raman es menor para una celda cerrada y la señal Raman puede verse comprometida por las burbujas que se forman durante la reacción.

- El electrodo serigrafiado 220BT es un sistema abierto más asequible que es menos susceptible a la interferencia de las burbujas, pero la muestra es vulnerable a la contaminación y los derrames. Además, la posición del pico CV puede cambiar debido a la influencia del oxígeno en el electrodo de trabajo o en el electrodo de referencia.

INFORMACIÓN SOBRE LA PRUEBA

- i-Raman Plus 532 produce resultados comparables a los de i-Raman Prime.
- La celda EC-Raman y el 220BT SPE se pueden almacenar durante unos días después del desbaste.
- Las burbujas pueden interferir con la medición Raman de una celda EC-Raman.
- El CV puede cambiar según los parámetros del experimento cuando se utiliza el 220BT.
- Se logran resultados óptimos aumentando el grabado electroquímico y el Ni(OH)₂ deposición en la superficie WE.

CONCLUSIÓN

Las propiedades fisicoquímicas del Ni(OH)₂ Los depósitos en un electrodo durante un ciclo de carga/descarga simulado se controlaron utilizando un sistema EC-Raman con guiones de Metrohm. Los cambios en la intensidad de las bandas Raman fueron

indicativos de oxidación y reducción del níquel durante la CV, lo que confirma la capacidad del sistema para monitorear los cambios en los materiales de almacenamiento de energía mediante EC-Raman con guiones.

REFERENCIAS

1. O'Dea, S. *Tamaño del mercado de baterías a nivel mundial por tecnología 2018-2030*. Estadista. <https://www.statista.com/statistics/1339880/global-battery-market-size-by-technology/> (consultado el 25 de julio de 2023).
2. Yo, B. S.; Bell, A. T. Estudio Raman in situ de catalizadores de óxido de níquel y óxido de níquel soportados en oro para la evolución electroquímica del oxígeno. *J. Física. Química. C* **2012**, *116* (15), 8394–8400. <https://doi.org/10.1021/jp3007415>.
3. Tian, Z.-Q.; Ren, B.; Wu, D.-Y. Dispersión Raman mejorada en superficie: de metales nobles a metales de transición y de superficies rugosas a nanoestructuras ordenadas. *J. Física. Química. B* **2002**, *106* (37), 9463–9483. <https://doi.org/10.1021/jp0257449>.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Espectrómetro Raman portátil i-Raman Plus 532H

El i-Raman[®] Plus 532H forma parte de nuestra serie premiada de espectrómetros Raman portátiles i-Raman con nuestra innovadora tecnología de espectrómetro inteligente. Este espectrómetro Raman portátil utiliza un detector equipado con una matriz de CCD con una alta eficiencia cuántica, refrigeración termoeléctrica y elevado rango dinámico, y proporciona un funcionamiento excepcional con poco ruido, incluso con tiempos de integración de hasta 30 minutos. Por lo tanto, también se pueden medir las señales Raman débiles.

El i-Raman Plus 532H ofrece una combinación única de amplio rango espectral y alta resolución con configuraciones que permiten medidas de 65 cm^{-1} a 3400 cm^{-1} . El pequeño tamaño del sistema, su diseño ligero y su bajo consumo de energía permiten el análisis Raman en el ámbito de investigación en todas partes. El i-Raman Plus está equipado con una sonda de fibra óptica para facilitar el muestreo y se puede utilizar con un soporte de cubeta, un microscopio de vídeo, un carro de rodillos dobles XYZ con soporte de sonda y nuestro software de análisis multivariado BWIQ[®] y el software de identificación BWID[®]. Con el i-Raman Plus, siempre tendrá una solución Raman de alta precisión para el análisis cualitativo y cuantitativo.