

EQCM-Untersuchung der Unterpotentialabscheidung (UPD) einer Bleischicht auf Gold

Die elektrochemische Quarzmikrowaage (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM) von Metrohm Autolab ist ein optionales Modul für Metrohm Autolab-Potentiostaten/Galvanoistaten (PGSTAT), das zur Steuerung eines 6 MHz-Quarzkristall-Oszillators verwendet werden kann.

Mit der relativen EQCM-Technik lassen sich elektrogravimetrische Messungen mit Nachweisgrenzen im sub- μg -Bereich durchführen. Das Eintauchen eines Quarzkristall-Oszillators in eine Elektrolytlösung bei gleichzeitiger Kontrolle des angelegten Potentials des darüber liegenden Metallfilms ermöglicht die In-situ-Bestimmung der Massenänderung, die mit einem Elektrosorptions- oder Elektroabscheidungsprozess verbunden ist, in Relation zur Oberflächenladungsdichte. Die Technik hat sich inzwischen zu einem wichtigen Verfahren in der elektrochemischen Oberflächenforschung entwickelt und ergänzt Messtechniken wie bspw. die zyklische Voltammetrie (CV) und

Chronoamperometrie. Die Anwendungen dieser Technik reichen von der Metallbeschichtung bis hin zur Erkennung biologischer Wechselwirkungen. Eine der Anwendungen, für die sich die EQCM besonders gut eignet, ist die Unterpotentialabscheidung (UPD) von Metallschichten auf einem goldbeschichteten Kristall. UPD ist ein Phänomen, das bei Potentialen auftritt, die positiver sind als das Nernst-Gleichgewichtspotential. Diese Art der Abscheidung, die durch die Wechselwirkung zwischen Metallionen und Oberfläche begünstigt wird, führt häufig zur Bildung einer einzelnen atomaren Monolage. Die auf die Bildung dieser Monoschicht basierende Massenänderung liegt innerhalb der Nachweisgrenze der Metrohm Autolab-EQCM (Bereich $\approx 100 \text{ ng/cm}^2$). Diese Application Note veranschaulicht die Anwendung der Metrohm Autolab-EQCM anhand der Untersuchung der Unterpotentialabscheidung von Blei auf einem goldbeschichteten 6 MHz-Kristall.

EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN

Die Abscheidung von Blei erfolgte auf einem 6 MHz-Quarzkristall mit AT-Schliff, der mit einer 100 nm dicken polierten Goldschicht und einer 10 nm dicken Titanoxid-Haftschrift beschichtet war. Die Abscheidungslösung war zusammengesetzt aus 0,01 M Blei(II)-perchlorat in 0,1 M Perchlorsäure. Als

Gegenelektrode wurde eine Goldspirale und als Referenzelektrode eine Ag/AgCl-Elektrode (gefüllt mit 3 M KCl) eingesetzt. Alle in dieser Application Note angegebenen Potentiale sind auf das Potential der Referenzelektrode bezogen.

Vor den Abscheidungsexperimenten wurden die goldbeschichteten Kristalle einer Vorbehandlung unterzogen. Dazu wurden 30 Potential-Scans zwischen -0,4 V und 1,45 V bei einer Scanrate von

500 mV/s in 0,1 M Perchlorsäure-Lösung so lange durchgeführt, bis ein stabiles Cyclovoltammogramm erhalten wurde, das mit dem einer polykristallinen Goldelektrode übereinstimmt (Abbildung 1).

VORBEHANDLUNG

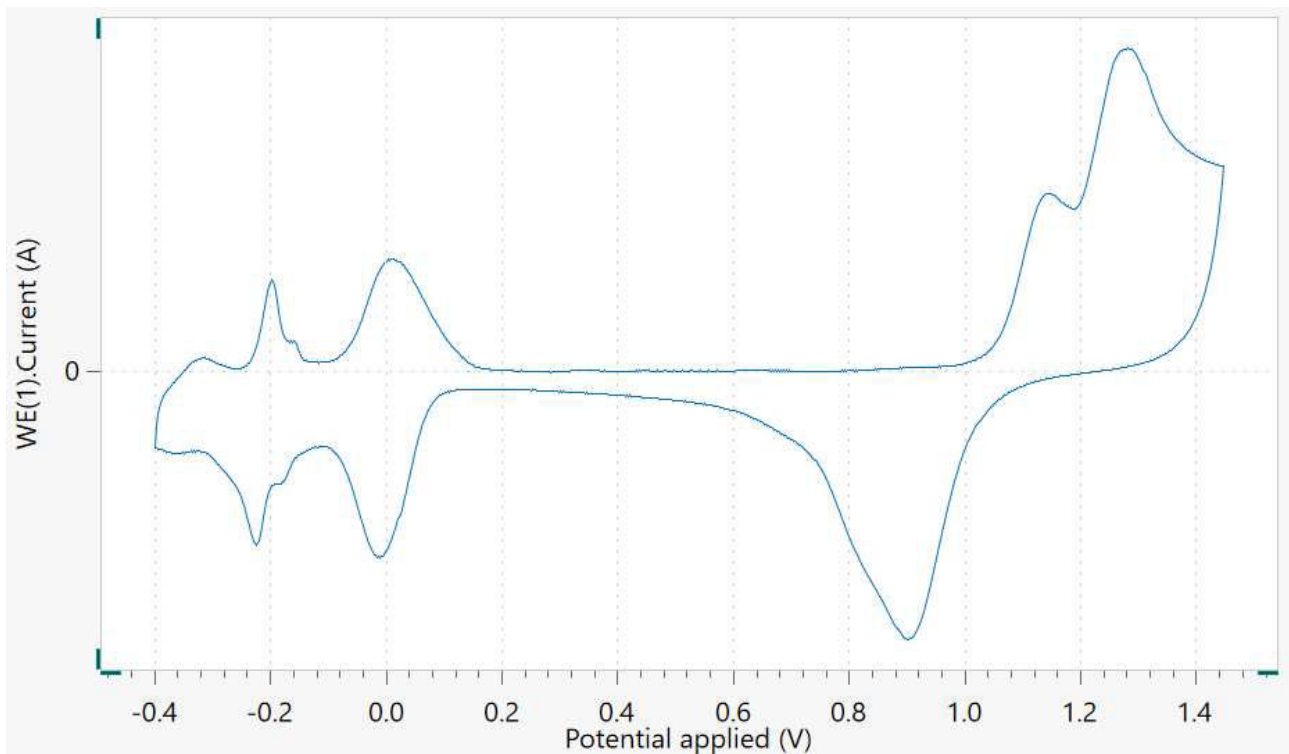


Abbildung 1. Cyclovoltammogramm am goldbeschichteten Kristall in einer 0,1 M Perchlorsäure-Lösung.

Überpotentialabscheidung von Blei

Vor der Untersuchung der UPD von Blei auf Gold durch EQCM-Messungen, wurde die Überpotentialabscheidung (OPD) bzw. Bulk-Abscheidung untersucht. Die OPD wird erreicht, wenn das Potential negativer als das Nernst-Gleichgewichtspotential wird. Diese Abscheidungsart führt zur Bildung einer dicken Metallschicht, wobei die Dicke mehrere Hundert Atomschichten betragen kann. Vor Beginn des zyklischen Voltammogramms wurde das Potential für 15 Sekunden bei 0,6 V gehalten und der Δ Frequency-Wert bei diesem Potential auf 0 Hz eingestellt. Die Einstellung des Δ Frequency-Werts auf Null gewährleistet, dass die

gemessene Änderung der Frequenz direkt mit der Zunahme (und anschließenden Abnahme) der Masse korreliert werden kann, die durch die galvanische Abscheidung (und die elektrolytische Auflösung) von Blei erzeugt wird. Der Potential-Scan wurde zwischen einem oberen Umkehrpotential von 0,8 V und einem unteren Umkehrpotential von -0,8 V mit einer Scanrate von 50 mV/s durchgeführt. **Abbildung 2** zeigt ein typisches Cyclovoltammogramm (blaue Linie) und die entsprechende Frequenzänderung Δ Frequency (rote Linie), aufgenommen bei der Überpotentialabscheidung von Blei auf dem goldbeschichteten Kristall.

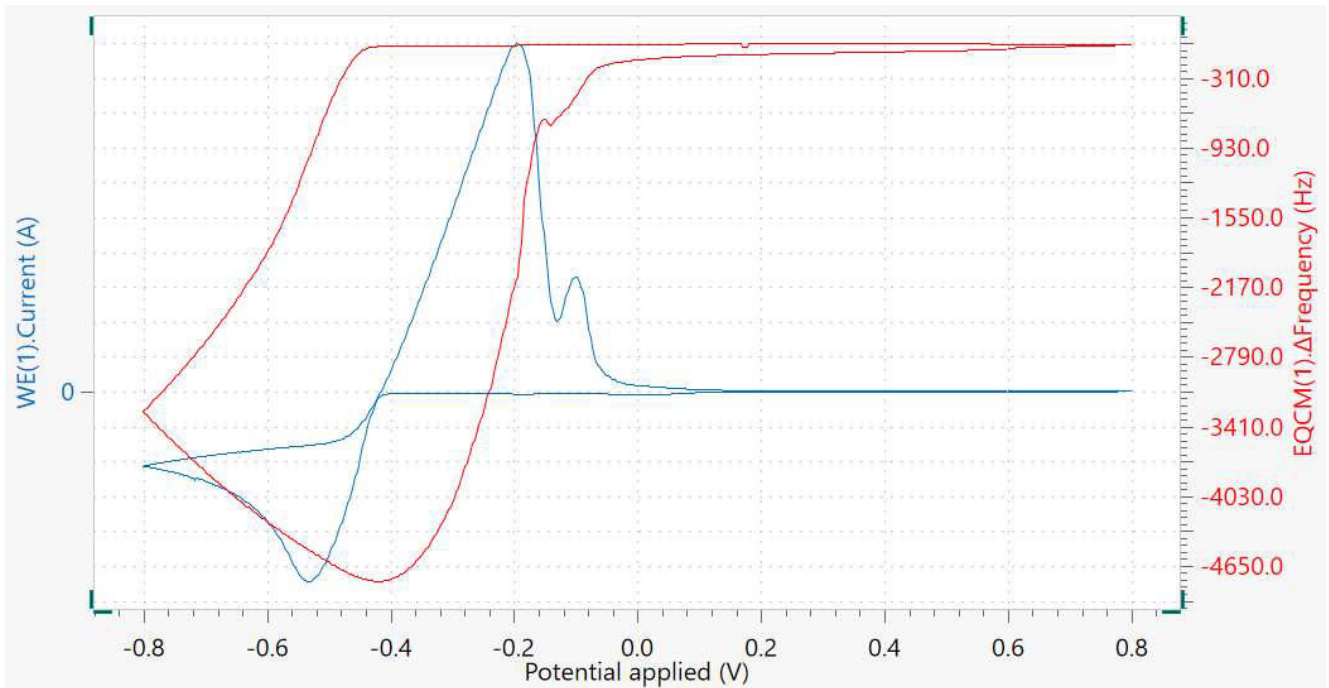


Abbildung 2. Cyclovoltammogramm (blaue Kurve) und entsprechende Δ Frequency-Änderung (rote Kurve) für die OPD von Blei auf Gold.

Hier ist festzustellen, dass bei der OPD von Blei auf Gold eine maximale Änderung von ≈ 4650 Hz zu beobachten ist. Die Sauerbrey-Gleichung (**Gleichung 1**) zeigt die Beziehung zwischen der experimentellen

Änderung der Frequenz $-\Delta f$ (Hz) und der entsprechenden Änderung der Masse pro Flächeneinheit Δm ($g\ cm^{-2}$).

$$-\Delta f = C_f \cdot \Delta m$$

1

Dabei ist C_f ($= 0,0815\ Hz\ ng^{-1}\ cm^2$) der Empfindlichkeitskoeffizient des 6 MHz-Quarzkristalls. Mit **Gleichung 1** lässt sich die äquivalente Massenänderung berechnen, die durch die OPD von Blei auf Gold bedingt ist. Anhand den in **Abbildung 2** dargestellten experimentellen Daten betrug die gesamte Massenänderung $\Delta m \approx 57\ \mu g/cm^2$.

Abbildung 2 zeigt auch den Potentialbereich, in dem die UPD von Blei stattfindet. Beginnend bei einem Potential von etwa 0,1 V und in negative Richtung des Potentialscans ist ein geringer Anstieg des kathodischen (negativen) Stroms zu verzeichnen, der bis zum Einsetzen der OPD bei einem Potential von -0,42 V stabil bleibt.

Unterpotentialabschneidung von Blei

Abbildung 3 zeigt ein typisches zyklisches

Voltammogramm für die UPD von Blei auf Gold.

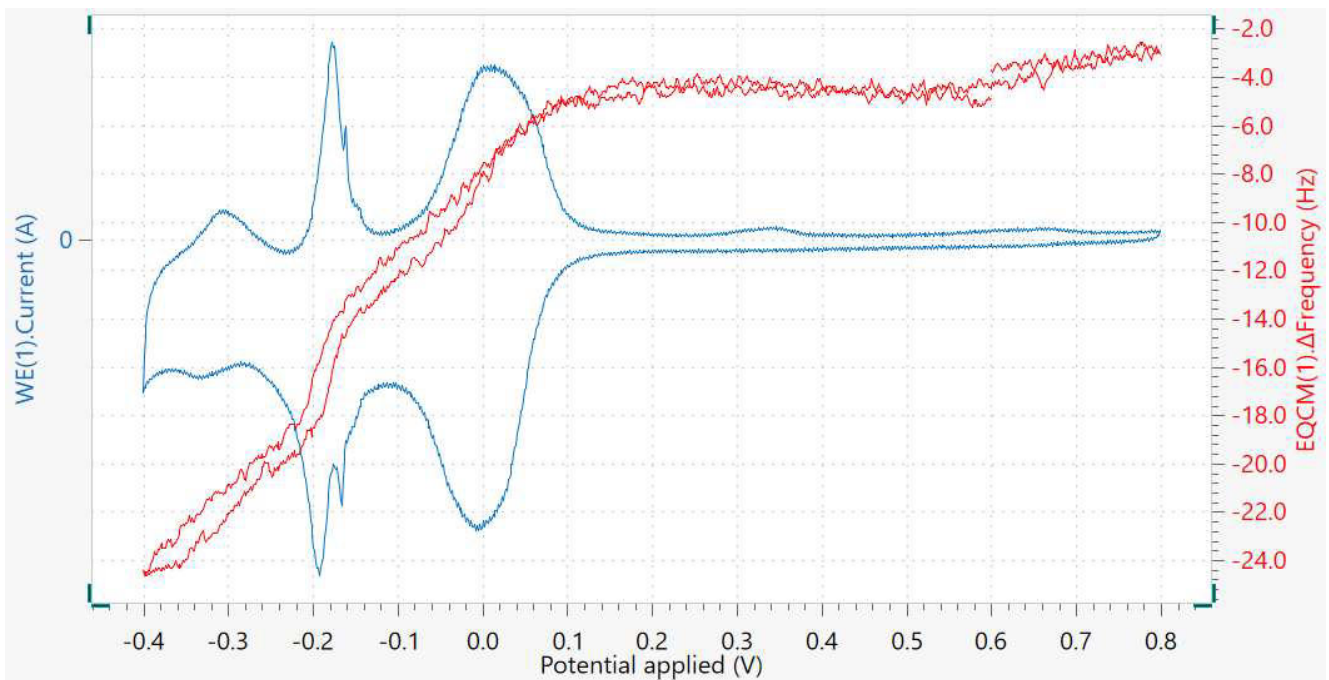


Abbildung 3. Cyclovoltammogramm (blaue Kurve) und die entsprechende Δ Frequency-Änderung (rote Kurve) für die UPD von Blei auf Gold.

Der Beginn der UPD liegt bei 0,1 V. Auf den ersten breiten Peak bei 0 V folgen zwei schmale Peaks bei $\approx -0,2$ V. Beim (positiven) Oxidationsstrom werden zwei übereinstimmende Peaks beobachtet. Dies ist normalerweise ein Hinweis auf eine gut beschaffene

Substratoberfläche.

Die Frequenzänderungen sind sehr gering und liegen bei 22 Hz. Die Abnahme der Frequenz wird kurz nach 0,1 V in negativer Richtung beobachtet, was dem Beginn der UPD entspricht.

Chronoamperometrie

Die Frequenzänderung, die der Bildung der Bleischicht entspricht, kann in einem chronoamperometrischen Experiment genauer gemessen werden. **Abbildung 4**

zeigt die gemessenen Strom- und Δ Frequency-Transienten bei einem Potentialverlauf von 0,6 V auf -0,4 V.

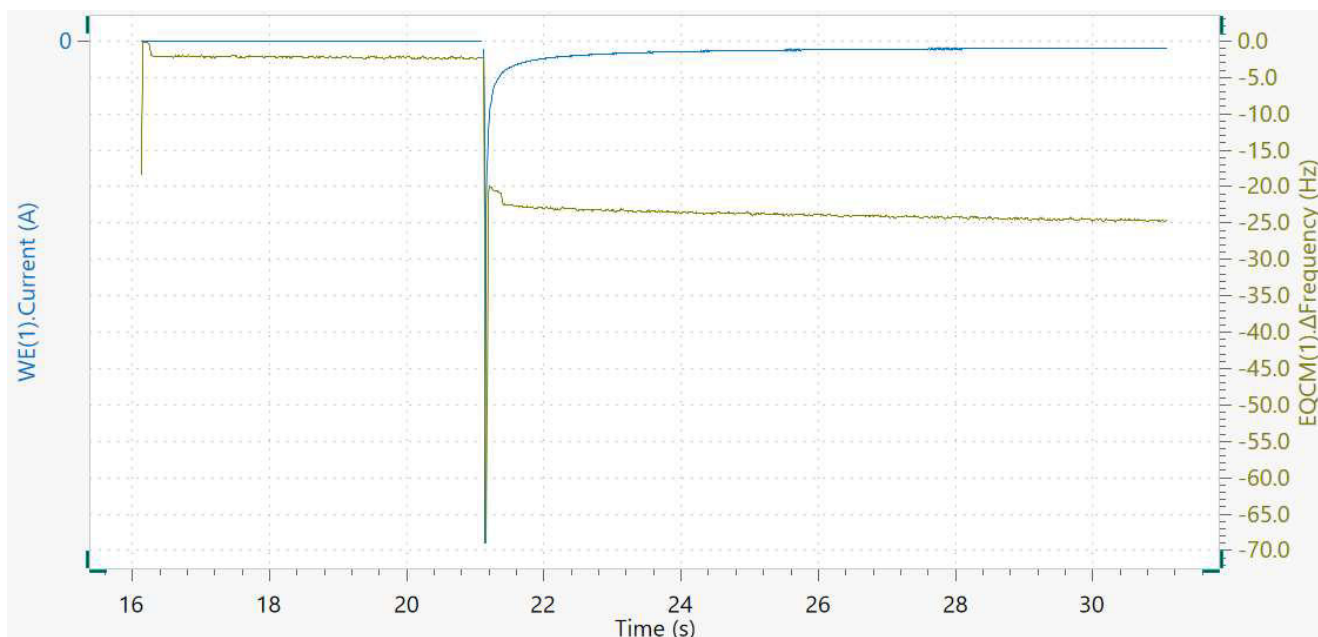


Abbildung 4. Chronoamperometrische Transiente (blaue Kurve) und entsprechende Δ Frequency-Änderung (grüne Kurve).

Die Δ Frequency-Werte ändern sich schnell, innerhalb von 1 Sekunde, von 0 Hz auf ≈ -25 Hz. Es ist bemerkenswert, dass diese nach der anfänglichen Abnahme einen stabilen Wert erreichen, was darauf hindeutet, dass nach der Bildung der UPD-Schicht keine weitere Abscheidung erfolgt.

Die Quantifizierung der Massenänderung kann mit Hilfe der Sauerbrey-Gleichung (**Gleichung 1**)

vorgenommen werden. Unter Verwendung des C_F -Werts für einen 6 MHz-Kristall, kann der Δ Frequency-Wert in eine Massenänderung von $306,7 \text{ ng/cm}^2$ umgerechnet werden. Dieser Wert liegt sehr nahe an der theoretischen Masse einer Blei-UPD-Schicht von $324,5 \text{ ng/cm}^2$, die sich berechnen lässt aus der erforderlichen Ladung ($302 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$) für die Bildung einer Blei-Monolage auf Gold.

EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE

Diese Applikation demonstriert den Einsatz des EQCM-Moduls in Kombination mit Potentiostaten/Galvanostaten von Metrohm Autolab

zur Bestimmung der Masse einer metallischen Monolage aus Blei, die auf einem goldbeschichteten QCM-Kristall abgeschieden wurde.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

KONFIGURATION



Autolab PGSTAT204

Der Autolab PGSTAT204 vereint eine kleine Standfläche mit modularer Bauweise. Das Gerät enthält einen Potentiostaten/Galvanostaten mit einer Ausgangsspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 400 mA oder 10 A in Kombination mit dem BOOSTER10A. Der Potentiostat kann jederzeit um ein zusätzliches Modul erweitert werden, z. B. dem FRA32M, einem Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS).

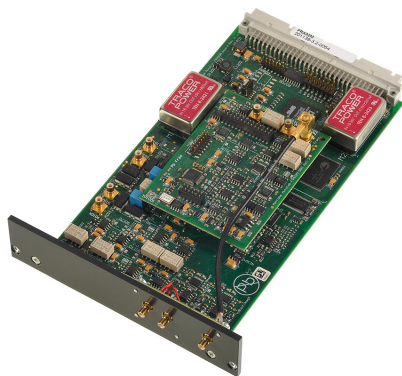
Der PGSTAT204 ist ein kostengünstiges Gerät, das überall im Labor aufgestellt werden kann. Analoge und digitale Ein- und Ausgänge zum Steuern von Autolab-Zubehör und Peripheriegeräten sind verfügbar. Der PGSTAT204 enthält einen eingebauten Analogintegrator. In Kombination mit der leistungsfähigen Software NOVA kann er für die meisten Standardmessverfahren in der Elektrochemie eingesetzt werden.



Autolab PGSTAT302N

Dieser Hochleistungspotentiostat/Galvanostat mit einer Klemmspannung von 30 V und einer Bandbreite von 1 MHz ist in Verbindung mit unserem FRA32M-Modul speziell für die elektrochemische Impedanzspektroskopie geeignet.

Der PGSTAT302N ist der Nachfolger des beliebten PGSTAT30. Die maximale Stromstärke liegt bei 2 A. Mit dem BOOSTER20A kann der Stromstärkebereich auf 20 A erweitert werden. Die Stromauflösung beträgt 30 fA in einem Stromstärkebereich von 10 nA.



Modul für elektrochemische Experimente mit der Quarzkristallmikrowaage

Das EQCM-Modul bietet die Möglichkeit, elektrochemische Experimente mit der Quarzkristallmikrowaage-Technik durchzuführen. Mit dem EQCM-Modul wird anhand der Änderung der Resonanzfrequenz eines Quarzkristalloszillators die Masseänderung pro Flächeneinheit bestimmt.

Es sind Masseänderungen von weniger als $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ messbar. Das EQCM-Modul kann mit AT-Schnitt-Quarzen mit einer Frequenz von 6 MHz ausgerüstet werden.

Das EQCM-Modul ist mit einer geeigneten elektrochemischen Zelle, einer Referenz- und Gegenelektrode sowie zwei goldbeschichteten 6-MHz-Kristallen ausgestattet.



Moderne Software für die elektrochemische Forschung

NOVA ist das Paket für die Steuerung aller Autolab-Geräte mit USB-Schnittstelle.

Entwickelt von Elektrochemikern für Elektrochemiker auf der Grundlage unserer zwanzigjährigen Erfahrung sowie der neuesten .NET-Software-Technologie, verschafft NOVA Ihrem Autolab-Potentiostat/Galvanostat ein höheres Leistungsvermögen und mehr Flexibilität.

Folgende Merkmale zeichnen die Software aus:

- Leistungsstarker und flexibler Methodeneditor
- Klare Übersicht über relevante Echtzeitdaten
- Leistungsfähige Werkzeuge für Datenanalyse und -darstellung
- Integrierte Steuerung für externe Geräte wie Liquid-Handling-Geräte von Metrohm

[Laden Sie die aktuellste Version von NOVA herunter](#)