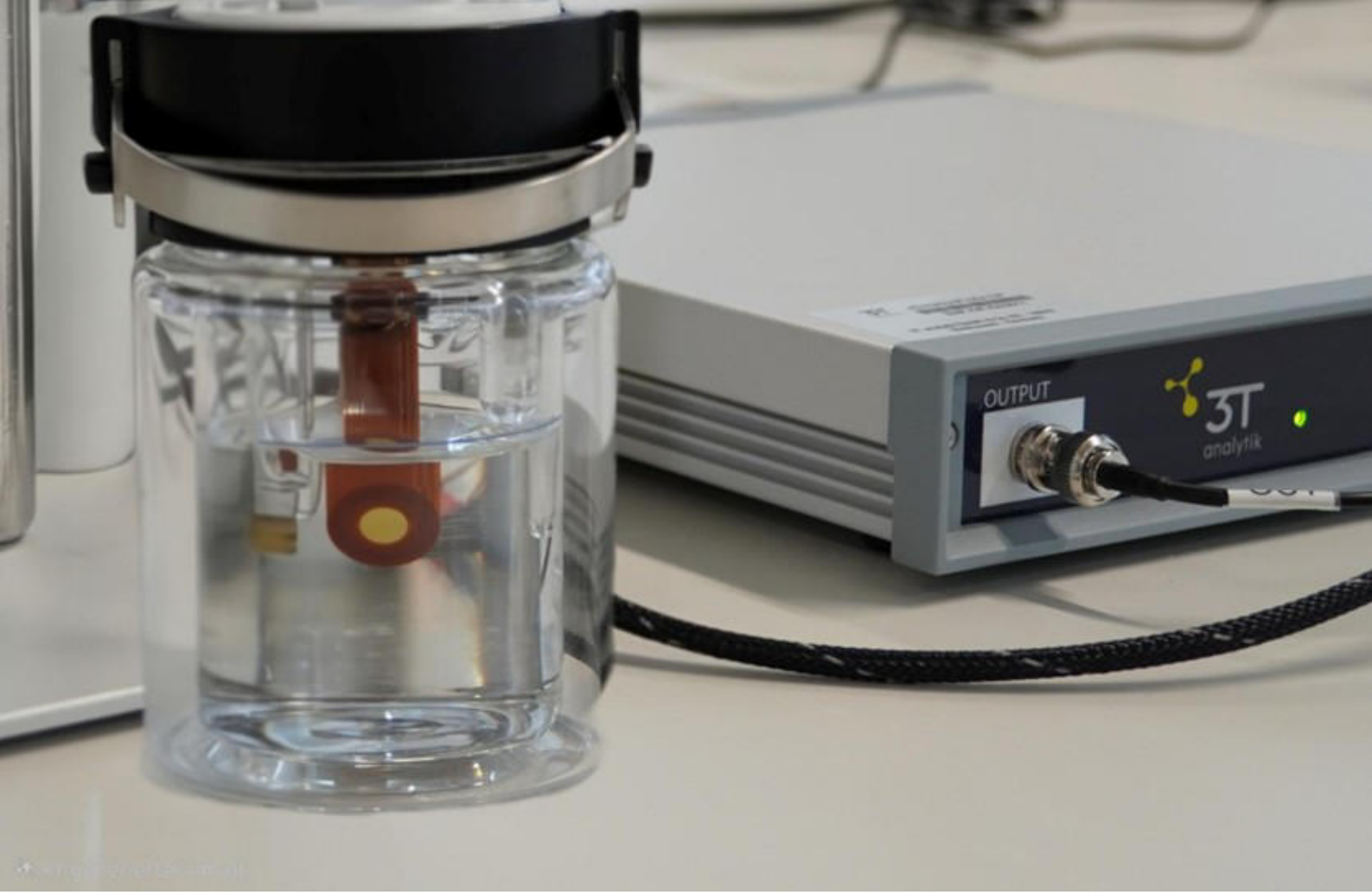

Application Note AN-EC-041

Estudio de la deposición de níquel con EQCM-D y EC-Raman

EQCM-D con 3T analytik y Metrohm Autolab

La microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica con monitorización de la disipación (EQCM-D) es un potente dispositivo analítico. A diferencia de la EQCM tradicional, que solo correlaciona los cambios de masa en el electrodo con la senal electroquímica, la EQCM-D también correlaciona la amortiguación de la oscilación causada por el entorno local. En el aire, este efecto es prácticamente despreciable; sin embargo, cuando el cristal se sumerge en un electrolito, la energía se transfiere del cristal oscilante al entorno local, y la senal de amortiguación resultante tiene valor diagnóstico. Por ejemplo, puede proporcionar información sobre la estructura de las capas electrodepositadas y cómo las diferentes condiciones afectarán a la capa resultante. La EQCM-D se puede aplicar a numerosas áreas de la electroquímica, incluyendo la corrosión y la energía. Esta nota de aplicación describe el uso de la EQCM-D para estudiar la deposición de Ni(OH)2, que se utiliza en baterías de Ni-MH y en electrocatálisis para la activación de moléculas pequenas. La sonda eSorptionProbe de 3T analytik se presenta tanto en un montaje con vaso de precipitados como integrada en una celda Raman electroquímica. Al medir la frecuencia y la amortiguación (disipación) de la resonancia fundamental y sus múltiples armónicos, la sonda eSorptionProbe amplía las capacidades analíticas para estudiar la deposición de capas blandas y viscoelásticas junto con mediciones electroquímicas.

DETALLES DE LA MUESTRA Y DEL EXPERIMENTO

El potenciostato/galvanostato utilizado es un Metrohm Autolab AUT204 equipado con el módulo FRA32M. El sistema EQCM-D es un 3T analytik, eSorptionProbe OS. Con este sistema, se pueden medir la frecuencia fundamental y varias frecuencias armónicas. Esta nota de aplicación se centra en la frecuencia fundamental.

El electrodo de trabajo consiste en un cristal de oro EQCM de 10 MHz (área activa de 19,2 mm2) encapsulado en un sustrato de plástico, similar a un electrodo serigrafiado (véase la figura 1). Se puede montar sobre una sonda, que luego se puede insertar en la mayoría de las celdas electroquímicas estándar (aquí se utiliza la CORR250.CELL.S), siempre que haya una abertura adecuada. Es importante tener cuidado al insertar la sonda en el electrolito y evitar sumergir el contacto eléctrico. Los paquetes de software utilizados son NOVA, qGraph y qGraph Viewer para asociar los datos QCM-D y electroquímicos.

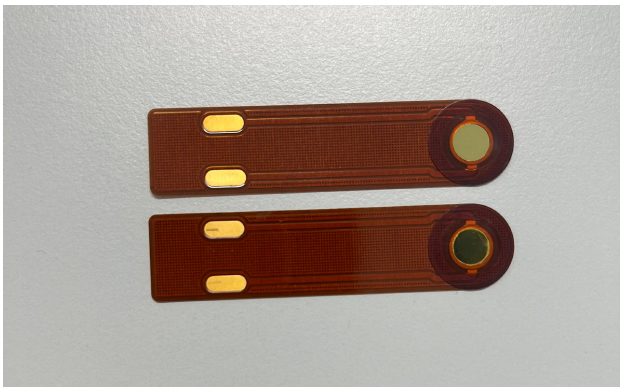

Figura 1. El cristal antes (abajo) y después (arriba) de la deposición.

Este experimento consta de tres partes. La primera es un experimento de deposición galvanostática en el que se deposita níquel sobre el cristal de oro como Ni(OH)2 y la segunda es un experimento de voltametría cíclica (VC) en el que la capa depositada se somete a ciclos electroquímicos para simular la carga y descarga de una batería en condiciones reales. Los parámetros de cada experimento se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros utilizados en las partes 1 y 2 de este experimento.

Component	Part 1	Part 2
Technique	Chronopotentiometry	Cyclic voltammetry
Parameters	100 µA 300 seconds	Start/Stop: 0 V Upper: 0.9 V Lower: -0.2 V Scan rate: 0.01 V/s
Cell	Two-electrode	Three-electrode
Working electrode	QCM Au Crystal	QCM Au Crystal
Counter electrode	Pt sheet	Pt sheet
Reference electrode	-	Ag/AgCl
Electrolyte	50 mmol/L $NiSO_4$	0.1 mol/L NaOH

En los dos primeros experimentos, los datos QCM-D se registran simultáneamente con los datos electroquímicos. Tras la medición, los datos pueden asociarse con las herramientas del software qGraph. En la tercera parte, se inserta una segunda sonda EQCM-D en una celda EC-Raman (DRP-RAMANCELL-M) y se somete a un proceso electroquímico de rugosidad para obtener un sustrato SERS. Posteriormente, se repiten las dos primeras partes del experimento, combinándolas con el monitoreo de los espectros Raman. La desintonización inducida por la luz (LID) afecta la adquisición simultánea de datos EQCM y Raman, por lo que los espectros solo se registran antes y después del ciclado de la película entre Ni(OH)2 y NiOOH, que presenta mayor actividad Raman. Existen estrategias en la literatura para superar este efecto, pero no se han probado en este estudio [1]. Los parámetros del proceso de rugosidad electroquímica se resumen en la Tabla 2. Se utiliza un sistema i-Raman Plus 532H (Metrohm) para la adquisición de los espectros Raman, con una potencia láser del 100%, un tiempo de integración de 20 s y un promedio de tres mediciones. En un caso, se emplea el complemento de línea de tiempo junto con la activación de entrada/salida digital (DIO) del AUT204 para la adquisición de espectros Raman durante la variación del voltaje en un experimento de cronoamperometría (CA).

Table 2. Parámetros utilizados en el rugosamiento electroquímico

Component	Part 3
Technique	Chronoamperometry (CA), linear sweep voltammetry (LSV)
Parameters	Repeat 25x, -0.3 V (CA, 30s) -0.3 to 1.2 V, 10 mV/s (LSV) 1.2 V (CA, 60s) 1.2 to -0.3 V, 10 mV/s (LSV)
Cell	DRP-RAMANCELL-M
Working electrode	QCM Au Crystal
Counter electrode	Pt wire
Reference electrode	Ag/AgCl
Electrolyte	0.1 mol/L KCl

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Parte 1 – Experimento de deposición

La Figura 2 muestra los datos electroquímicos y sincronizados de QCM-D. El potencial (verde) disminuye rápidamente antes de alcanzar un estado estacionario, lo cual es consistente con la mayoría de los experimentos de cronopotenciometría. Se muestra la caída correspondiente en los datos de QCM (gris) y los pequenos cambios en la senal de amortiguación (naranja).

Se espera que la capa de hidróxido de níquel depositada sea rígida, lo cual se confirma por la amortiguación insignificante (<10% del desplazamiento de frecuencia). Esto significa que el modelo de Sauerbrey puede aplicarse con un alto grado de confianza en su precisión [2]. Para capas menos rígidas, el modelado viscoelástico proporciona una mayor precisión para la interpretación de los datos. El análisis basado en cualquiera de las dos opciones está disponible en el software qGraph Viewer.

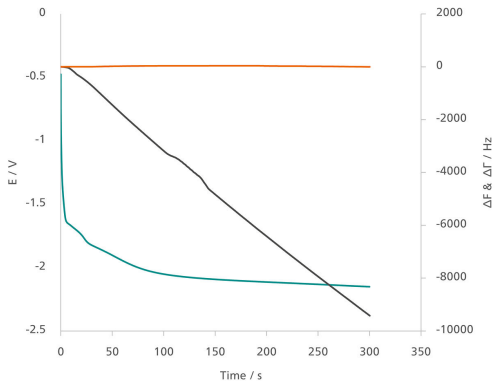

Figura 2. Señales de potencial sincronizado (E frente al tiempo, verde), frecuencia de resonancia (gris) y amortiguación (naranja) registradas durante el transcurso de la deposición.

La deposición va acompanada de un cambio en la frecuencia de resonancia de aproximadamente -9500 Hz. Utilizando la ecuación de Sauerbrey (que se muestra a continuación), esto corresponde a unos 41 000 ng/cm2 depositados en el cristal.

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

Donde Cf = 4,3 ng cm−2 Hz−1 es el coeficiente de sensibilidad para este cristal, y $\Delta\phi = \Delta m / Aq$ representa la densidad superficial. El espesor de la capa se puede calcular dividiendo Δϕ entre la densidad del material ρ.

La senal de amortiguación (Figura 3) proporciona información útil sobre la topografía de la superficie. En capas viscoelásticas, como los polímeros, la amortiguación suele ser el resultado de pérdidas de energía disipativas debidas a la deformación del material adsorbido. Sin embargo, en las capas rígidas analizadas en este estudio, el mecanismo es bastante diferente. En este caso, la amortiguación o disipación proviene de interacciones hidrodinámicas entre la superficie rugosa y el electrolito circundante [2].

Una superficie más rugosa o porosa genera una mayor interacción y, por lo tanto, un mayor cambio en la senal de amortiguación. En una capa rígida, solo existen unos pocos escenarios posibles a medida que avanza la deposición:

1. La senal de amortiguación aumenta constantemente cuando la capa es gruesa, rugosa y se forman dendritas.
2. La senal de amortiguación aumenta hasta alcanzar un máximo, correspondiente a una superficie menos rugosa y sin dendritas.
3. La senal aumenta inicialmente y luego vuelve a cero, lo que corresponde a una capa plana y rígida [2].

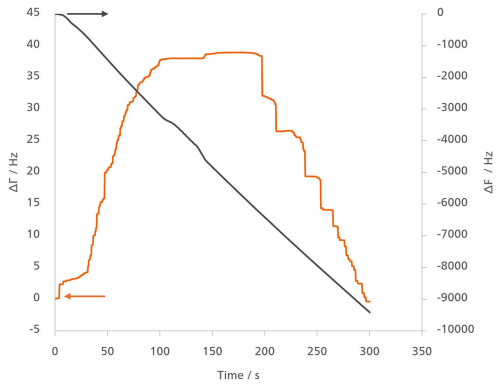

Figura 3. Vista en primer plano de la señal de amortiguación (naranja) (frecuencia fundamental, F1), registrada durante la deposición electroquímica. En gris se muestra la frecuencia de resonancia.

La figura 3 muestra claramente el escenario final que se produce durante este experimento. La senal de amortiguación aumenta inicialmente a medida que se forman islas (de Ni(OH)2) en el electrodo al comienzo de la deposición, lo que crea una rugosidad artificial que permite que se produzcan las interacciones hidrodinámicas necesarias. A medida que continúa la deposición, las islas se transforman en una capa «completa», las interacciones desaparecen y la senal de amortiguación vuelve a cero.

Parte 2 – Experimento de voltametría cíclica

La capa depositada puede someterse a ciclos, según:

$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$

Esta reacción es la base de la reacción catódica en las baterías de Ni-MH. El ciclado produce un cambio de masa medible en la capa de Ni(OH)2 a medida que el hidróxido se oxida a oxihidróxido y viceversa. Durante el ciclado de oxidación-reducción, se anaden o eliminan reversiblemente aproximadamente 1500 ng/cm2, lo que corresponde a un cambio de ±3 nm en el espesor de la capa. Esto se debe principalmente a la intercalación de agua y cationes del electrolito en la estructura durante el ciclado. En este caso, tanto la amortiguación como la frecuencia también vuelven a ser casi cero, lo que indica que se trata de un proceso en gran medida reversible [4].

Es sencillo asociar los datos electroquímicos con los datos QCM utilizando las herramientas disponibles en el software qGraph Viewer, lo que permite una fácil sincronización entre ambas senales. Esto se muestra en la Figura 4. Con el número reducido de barridos realizados, los cambios en la senal de masa (así como en la senal electroquímica) son reversibles. Sin embargo, los cambios en la senal de masa o de amortiguación como resultado del ciclado pueden ser un indicador temprano de reacciones secundarias, además de una valiosa ayuda para estudiar las deformaciones de los electrodos y caracterizarlos mecánicamente in situ [5,6].

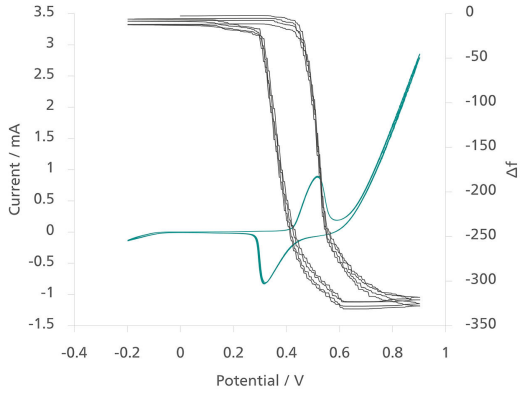

Figura 4. Señales CV (verde) y EQCM (gris) sincronizadas.

Parte 3 – EC-Raman

En la Figura 5 se muestra la celda EC-Raman utilizada en esta parte del experimento. Está montada en su posición sobre el soporte de la sonda Raman.

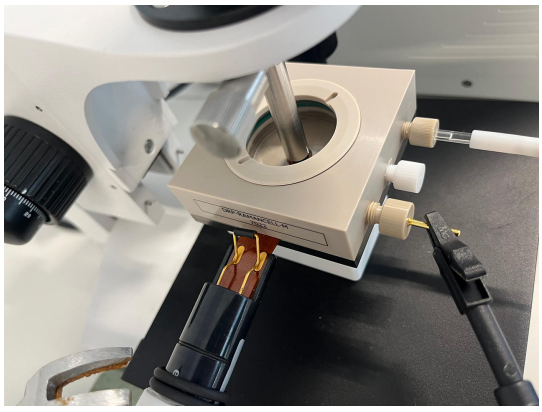

Figura 5. Celda EC-Raman con la sonda Raman y su soporte en el centro. A los lados de la celda se aprecian los electrodos y la sonda EQCM-D.

Después de rugosizar el sustrato SERS, se deposita una capa de Ni(OH)2, que según los datos de EQCM tiene aproximadamente el mismo espesor que en la parte 1. Luego, la capa se cicla aplicando un potencial apropiado durante 30 s para oxidarla suficientemente a NiOOH (0,65 V) o reducirla a Ni(OH)2 (-0,2 V). Los espectros Raman se recogen en cada potencial y se muestran en la Figura 6. Mientras que el Ni(OH)2 parece ser Raman inactivo en la región de 200–800 cm-1, el NiOOH tiene dos picos en 476 y 556 cm-1. También se realiza cronoamperometría EC-Raman en cuatro pasos de 30 segundos a -0,2, 0, 0,3 y 0,6 V, lo que demuestra la transformación.

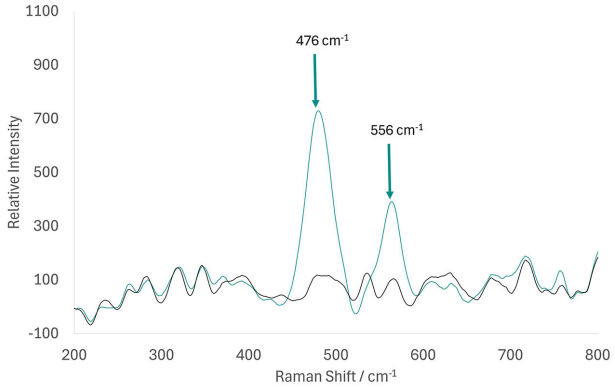

Figura 6. Espectroscopia Raman EC, realizada a -0,2 V (gris) y 0,65 V (verde), correspondientes al ciclo electroquímico de Ni(OH)2 en NiOOH.

CONCLUSIÓN

Se presenta un sistema para EQCM-D, compuesto por un Metrohm Autolab AUT204 y una sonda 3T analytik eSorptionProbe OS. El sistema es versátil y fácil de manejar, ya que la sonda se puede insertar en diversas celdas y el electrodo es compatible con una amplia gama de productos químicos. En esta nota de aplicación, el sistema se aplica con éxito a la deposición y posterior ciclado electroquímico de hidróxido de níquel, demostrando su utilidad para aplicaciones en baterías. La versatilidad y potencia del sistema de sonda EQCM-D se demuestran aún más al integrarlo en una celda EC-Raman. Esto abre nuevas vías de investigación, ya que la monitorización in situ de senales Raman y EQCM simultáneas representa una opción muy potente.

REFERENCIAS

1. Ortner, P.; Umlandt, M.; Lomadze, N.; et al. Artifact Correction of Light Induced Detuning in QCM-D Experiments. *Anal. Chem.* **2023**, *95* (42), 15645–15655. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02814.
2. Vanoppen, V.; Johannsmann, D.; Hou, X.; et al. Exploring Metal Electroplating for Energy Storage by Quartz Crystal Microbalance: A Review. *Advanced Sensor Research* **2024**, *3* (9), 2400025. https://doi.org/10.1002/adsr.202400025.
3. *Realizing Two-Electron Transfer in Ni(OH)2 Nanosheets for Energy Storage | Journal of the American Chemical Society*. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c13523 (accessed 2025-08-19).
4. Wu, T.-H.; Scivetti, I.; Chen, J.-C.; et al. Quantitative Resolution of Complex Stoichiometric Changes during Electrochemical Cycling by Density Functional Theory-Assisted Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (4), 3347–3357. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02386.
5. Levi, M. D.; Daikhin, L.; Aurbach, D.; et al. Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (EQCM-D) for in-Situ Studies of Electrodes for Supercapacitors and Batteries: A Mini-Review. *Electrochemistry Communications* **2016**, *67*, 16–21. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.03.006.
6. Shpigel, N.; Levi, M. D.; Aurbach, D. EQCM-D Technique for Complex Mechanical Characterization of Energy Storage Electrodes: Background and Practical Guide. *Energy Storage Materials* **2019**, *21*, 399–413. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.026.

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de Patricios 1456
1266 Buenos Aires
info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN



Autolab PGSTAT204

El PGSTAT204 combina un pequeno tamano con un diseno modular. El aparato incluye un potenciostato/galvanostato base con una tensión de cumplimiento de 20 V y una corriente máxima de 400 mA o de 10 A cuando se combina con el BOOSTER10A. El potenciostato se puede ampliar en todo momento con un módulo adicional, por ejemplo, el módulo FRA32M para la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

EL PGSTAT204 es un aparato asequible que puede colocarse en cualquier lugar del laboratorio. Dispone de entradas y salidas analógicas y digitales para controlar los accesorios de Autolab y los dispositivos externos. El PGSTAT204 incluye un integrador analógico incorporado. Junto con el potente software NOVA, puede usarse para la mayoría de las técnicas electroquímicas estándar.