

Estudio EQCM de adlayer de plomo depositado bajo potencial (UPD) en oro

La microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) de Autolab es un módulo opcional para los PGSTAT de Metrohm Autolab que se puede utilizar para controlar un oscilador de cristal de 6 MHz.

La técnica EQCM relativa se puede utilizar para realizar mediciones electrogravimétricas con límites de detección en el rango de sub- μg .

La inmersión de un oscilador de cristal de cuarzo en una solución electrolítica, con control simultáneo del potencial aplicado de la película metálica superpuesta, permite en el lugar determinación de la variación de masa en relación con la densidad de carga superficial, asociada a un proceso de electrosorción o electrodeposición.

La técnica ahora se ha convertido en un procedimiento valioso en la ciencia electroquímica de superficies, complementaria a los procedimientos de evaluación de carga como la voltamperometría cíclica (CV) y la cronoamperometría. Las aplicaciones de esta

técnica van desde el metalizado hasta la detección de interacciones biológicas.

Una de las aplicaciones para las que el EQCM es especialmente adecuado es la deposición de subpotencial (UPD) de capas adláminas metálicas sobre un cristal recubierto de oro. UPD es un fenómeno que ocurre en valores potenciales más positivos que el potencial de equilibrio de Nernst. Este modo de depósito, promovido por la existencia de una interacción ión metálico-superficie, a menudo conduce a la formación de una monocapa atómica única. La variación de masa debida a la formación de esta monocapa está dentro del límite de detección del Autolab EQCM (rango $\approx 100 \text{ ng/cm}^2$).

Esta nota de aplicación ilustra el uso de Autolab EQCM mediante la investigación de la deposición de bajo potencial de plomo en un cristal de 6 MHz recubierto de oro.

La deposición de plomo se realizó en un cristal de cuarzo de corte AT de 6 MHz recubierto con una capa de oro pulido de 100 nm, con una capa de adhesión de óxido de titanio de 10 nm de espesor.

La solución de depósito era perclorato de plomo (II) 0,01 M en ácido perclórico 0,1 M.

El contraelectrodo era una bobina de oro y el electrodo de referencia era Ag/AgCl (3 M KCl).

Todos los potenciales citados en esta nota de aplicación se expresan en relación con el electrodo de referencia.

PRETRATAMIENTO

Antes de los experimentos de deposición, los cristales recubiertos de oro se expusieron a un pretratamiento que constaba de 30 exploraciones potenciales entre -0,4 V y 1,45 V a una velocidad de exploración de 500

mV/s en solución de ácido perclórico 0,1 M. Este pretratamiento se aplicó hasta obtener un voltamograma cíclico estable consistente con un electrodo de oro policristalino, **Figura 1**.

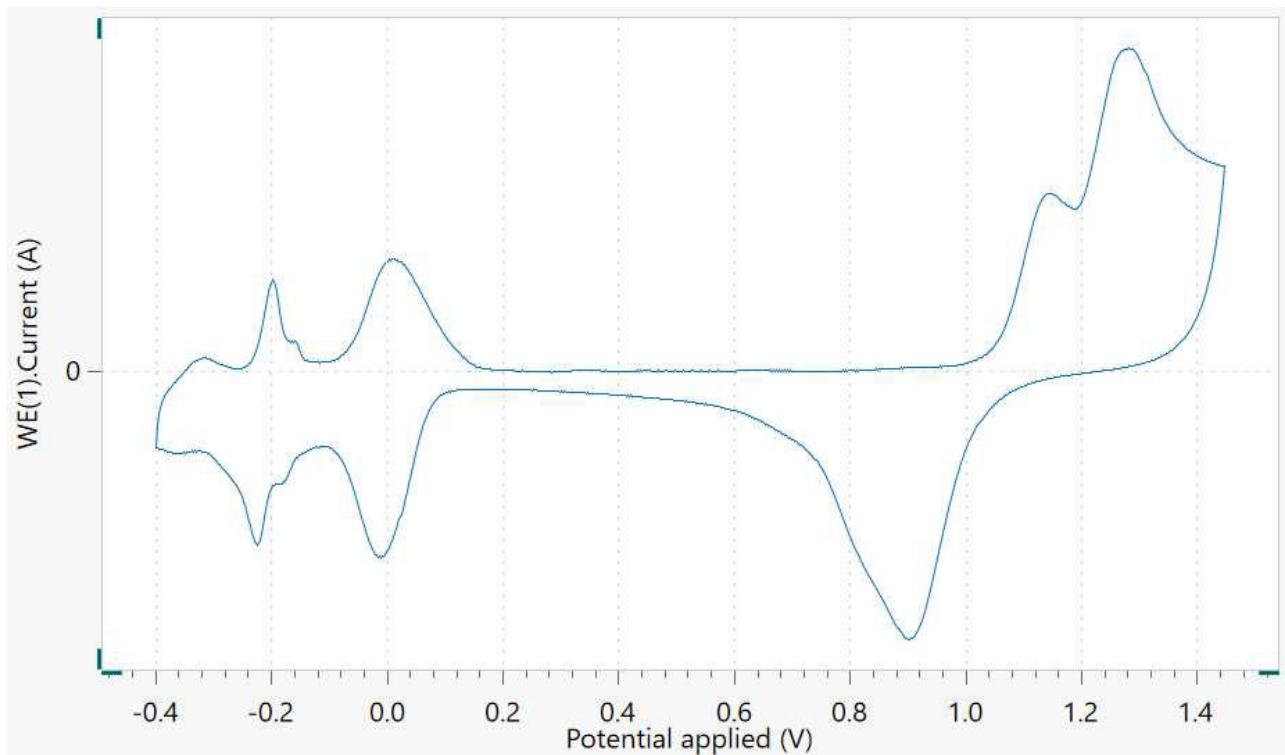


Figure 1. Voltamograma cíclico de una solución de ácido perclórico 0,1 M en el cristal recubierto de oro.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Deposición de sobrepotencial de plomo

Antes de investigar la UPD de plomo sobre oro mediante la medición EQCM, se investigó la deposición de sobrepotencial (OPD) o la deposición a granel. La OPD se logra cuando el potencial se vuelve más negativo que el potencial de equilibrio de Nernst y este modo de deposición conduce a la formación de una gruesa capa de metal. El espesor puede alcanzar hasta cientos de capas atómicas.

Antes de iniciar el voltamograma cíclico, el potencial se mantuvo en 0,6 V durante 15 segundos, lo que corresponde a la región de doble capa. El valor de Δ Frecuencia se estableció en 0 Hz en este momento. Establecer el valor de Δ Frecuencia en cero

en la región de doble capa garantiza que la variación de frecuencia medida se pueda correlacionar directamente con el aumento (y posterior disminución) de masa generada por la electrodeposición (y la electrodissolución) de plomo. La exploración potencial se realizó entre un valor de vértice superior de 0,8 V y un valor de vértice inferior de -0,8 V, con una velocidad de exploración de 50 mV/s.

Figura 2 muestra un voltamograma cíclico típico (línea azul) y el cambio de frecuencia Δ Frecuencia correspondiente (línea roja) registrado para la deposición de plomo sobrepotencial en el cristal recubierto de oro.

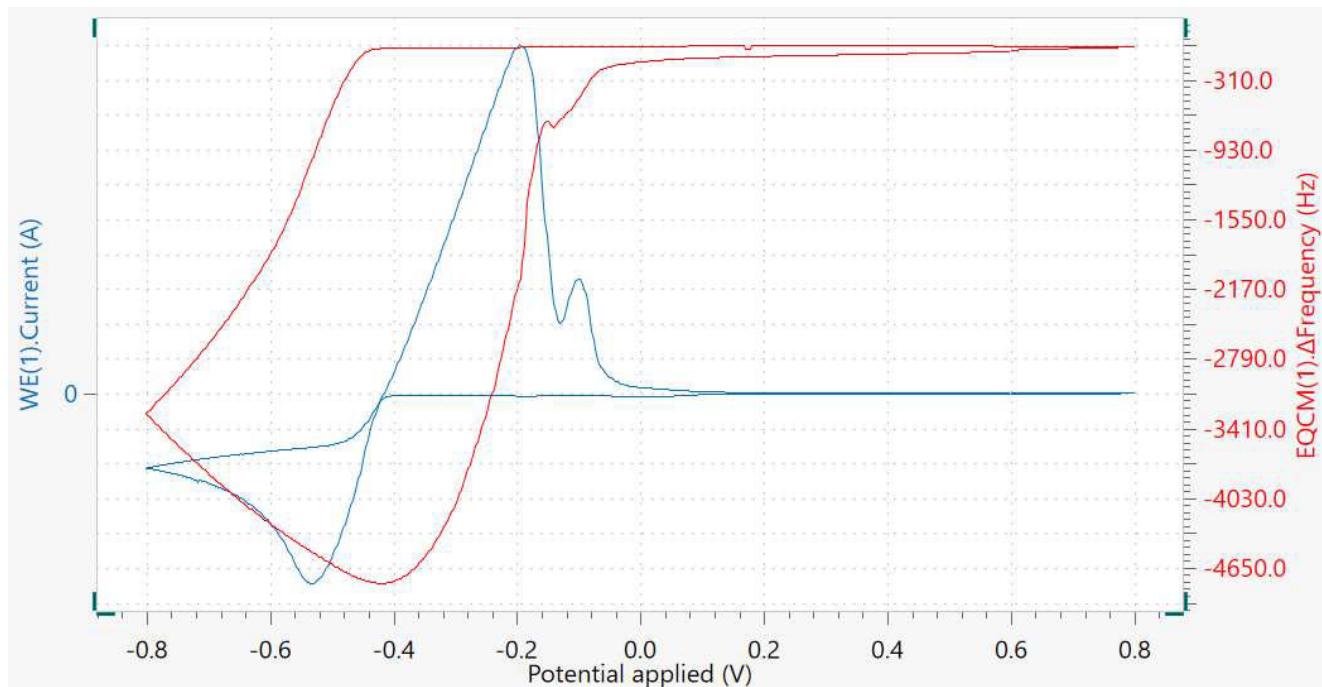


Figure 2. Voltamograma cíclico (curva azul) y cambio de Δ Frecuencia correspondiente (curva roja) para la OPD de plomo sobre oro.

Aquí se puede notar que durante la OPD de plomo sobre oro se observa una variación máxima de ≈ 4650 Hz.

La ecuación de Sauerbrey (**Ecuación 1**) muestra la

relación entre el cambio experimental de frecuencia $-\Delta$ (Hz) y es el correspondiente cambiar de masa por unidad de área Δm (gramo cm^{-2}).

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

1

Donde, C_f ($= 0,0815 \text{ Hz } ng^{-1} cm^2$) es la sensibilidad coeficiente del cristal de cuarzo de 6 MHz.

Con **Ecuación 1**, es posible calcular el cambio de masa equivalente generado por la OPD de plomo sobre oro. Para los datos experimentales presentados en **Figura 2**, el cambio de masa total fue $\Delta m \approx 57 \mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Figura 2 también muestra el dominio potencial en el

que se produce la UPD de plomo. Comenzando con un potencial de aproximadamente 0,1 V y yendo en la dirección negativa de la exploración de potencial, hay un pequeño aumento de la corriente catódica (negativa), que permanece estable hasta el inicio de la OPD a un potencial de -0,42 V. Se observa un pequeño pico a -0,2 V.

Deposición de bajo potencial de plomo
figura 3 muestra un voltamperograma cíclico típico

para la UPD de plomo sobre oro.

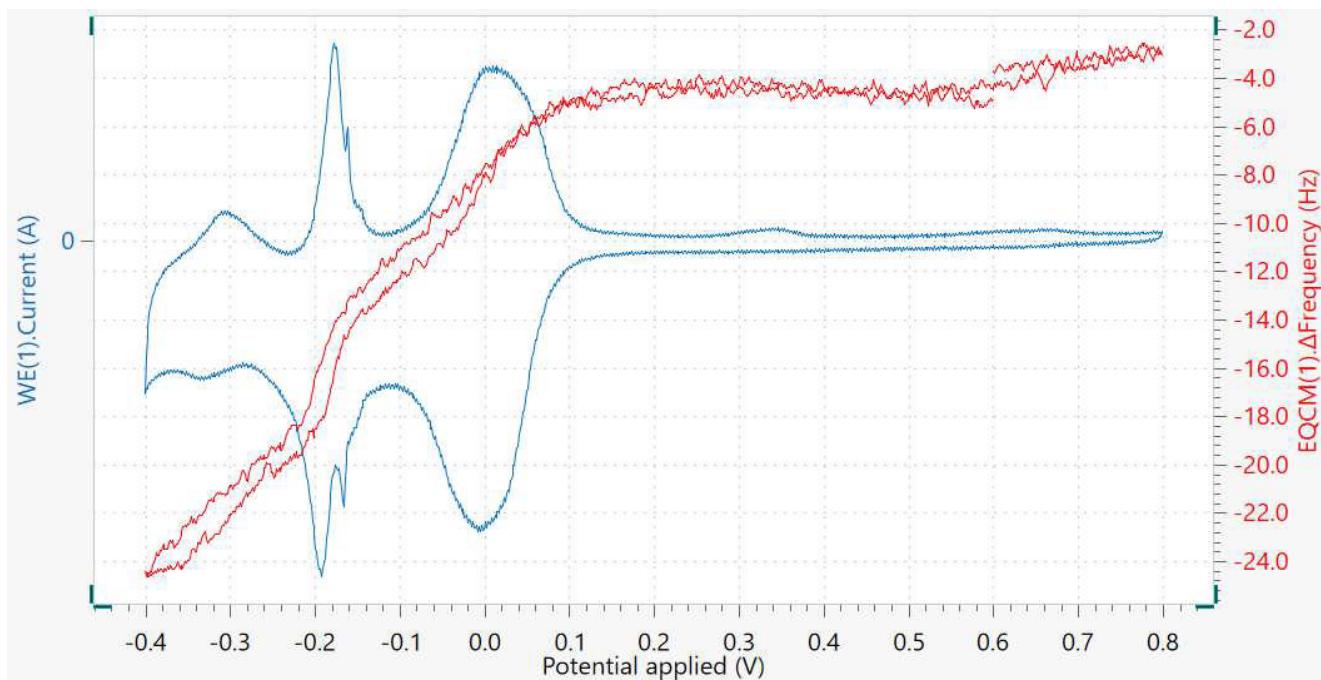


Figure 3. Voltamograma cíclico (curva azul) y cambio de Δ Frecuencia correspondiente (curva roja) para la UPD de plomo sobre oro.

El inicio de la UPD se ubica en 0,1 V, y el primer pico ancho en 0 V es seguido por dos picos agudos en \approx -0,2 V. Se observan dos picos coincidentes en la corriente de oxidación (positiva). Esto suele ser una indicación de una superficie de sustrato bien

organizada.

La variación de frecuencia es muy pequeña, alrededor de 22 Hz. La disminución de la frecuencia se observa poco después de 0,1 V en dirección negativa, lo que corresponde al inicio de la UPD.

Cronoamperometría

La variación de frecuencia correspondiente a la formación de la monocapa de plomo se puede medir con mayor precisión en un experimento

cronoamperométrico. **Figura 4** muestra los transitorios de corriente y Δ Frecuencia medidos cuando el potencial pasó de 0,6 V a -0,4 V.

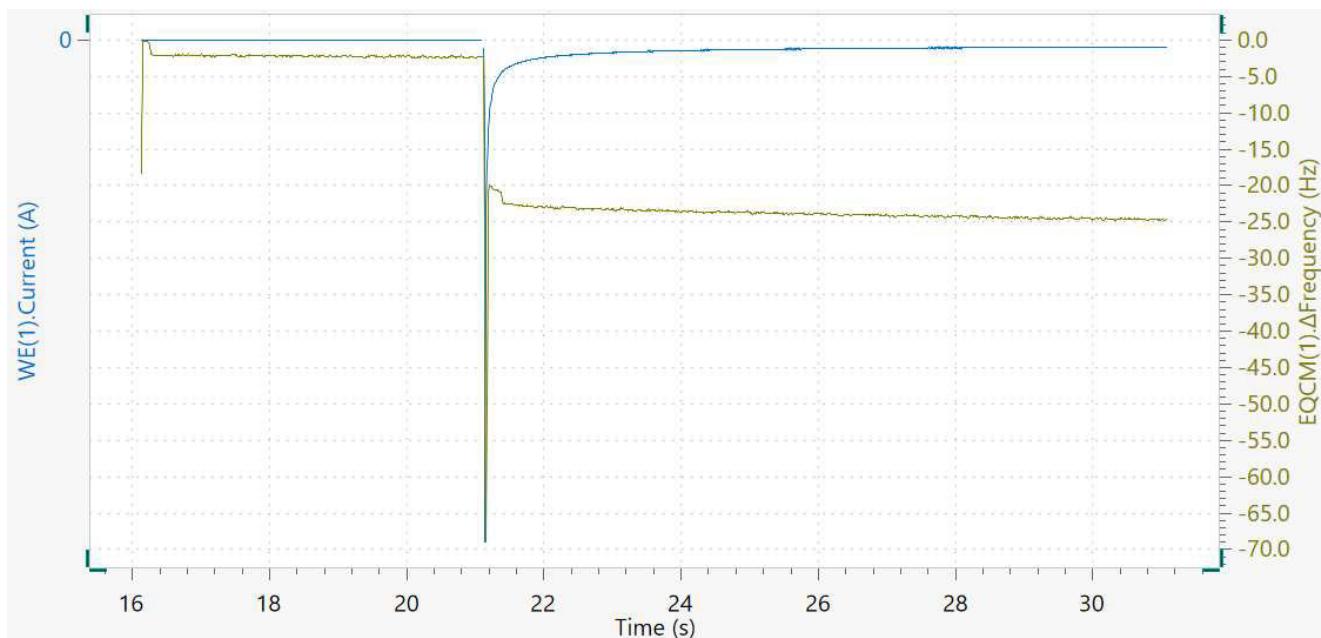


Figure 4. Transitorio cronoamperométrico (curva azul) y cambio de Δ Frecuencia correspondiente (curva amarilla).

Los valores de Δ Frecuencia cambian rápidamente, en 1 segundo, de 0 Hz a \approx -25 Hz. Es de destacar que la Δ Frecuencia alcanza un valor estable después de la disminución inicial, lo que indica que no se produce más deposición después de la formación de la capa adyacente de UPD.

La cuantificación del cambio de masa se puede realizar utilizando la ecuación de Sauerbrey, Ecuación

1. Utilizando el C_F valor para un cristal de 6 MHz, el valor de Δ Frecuencia se puede convertir a un cambio de masa de 306,7 ng/cm². Este valor está muy cerca de la masa teórica de una capa adlayer de UPD de plomo, 324,5 ng/cm², que se puede calcular a partir de la carga necesaria para la formación de una monocapa de plomo sobre oro (302 μ C/cm²).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Esta aplicación ilustró el uso del módulo Autolab EQCM en combinación con los PGSTAT de Metrohm Autolab para la determinación de la masa de una

monocapa metálica de plomo depositada en un cristal QCM recubierto de oro.

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid

mh@metrohm.es

CONFIGURACIÓN



Autolab PGSTAT204

El PGSTAT204 combina un pequeño tamaño con un diseño modular. El aparato incluye un potenciómetro/galvanómetro 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 potenciómetro 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.



Autolab PGSTAT302N

Este potenciómetro/galvanómetro de calidad superior y alta corriente, con una tensión de cumplimiento de 30 V y un ancho de banda de 1 MHz, combinado con nuestro módulo FRA32M, está especialmente diseñado para la espectroscopía de impedancia electroquímica.

El PGSTAT302N es el sucesor del popular PGSTAT30. La corriente máxima es de 2 A, cuyo rango se puede ampliar a 20 A con el BOOSTER20A, y la resolución de corriente es de 30 fA con un rango de corriente de 10 nA.



Módulo de microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica

El módulo EQCM ofrece un método para realizar experimentos con una microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica. El módulo EQCM mide un cambio de masa por unidad de superficie documentando el cambio de la frecuencia de resonancia de un oscilador de cristal de cuarzo.

Es posible realizar medidas inferiores a $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. El EQCM se puede equipar con cristales de 6 MHz para corte AT.

El módulo EQCM se suministra con una célula electroquímica adecuada, electrodo de referencia y contraelectrodo y dos cristales de 6 MHz recubiertos de oro.



Software avanzado para la investigación electroquímica

NOVA es el paquete diseñado para controlar todos los aparatos de Autolab con la interfaz USB.

Este paquete, creado por electroquímicos para electroquímicos y que integra más de 2 décadas de experiencia del usuario y la última tecnología de software .NET, aporta más potencia y flexibilidad al potenciómetro/galvanómetro de Autolab.

NOVA ofrece las siguientes funciones únicas:

- Editor de procedimientos flexible y potente
- Visión conjunta y clara de los datos importantes en tiempo real
- Potentes herramientas de representación y análisis de datos
- Control integrado de los aparatos externos, como los aparatos de manejo de líquidos de Metrohm

[Descargue la última versión de NOVA](#)