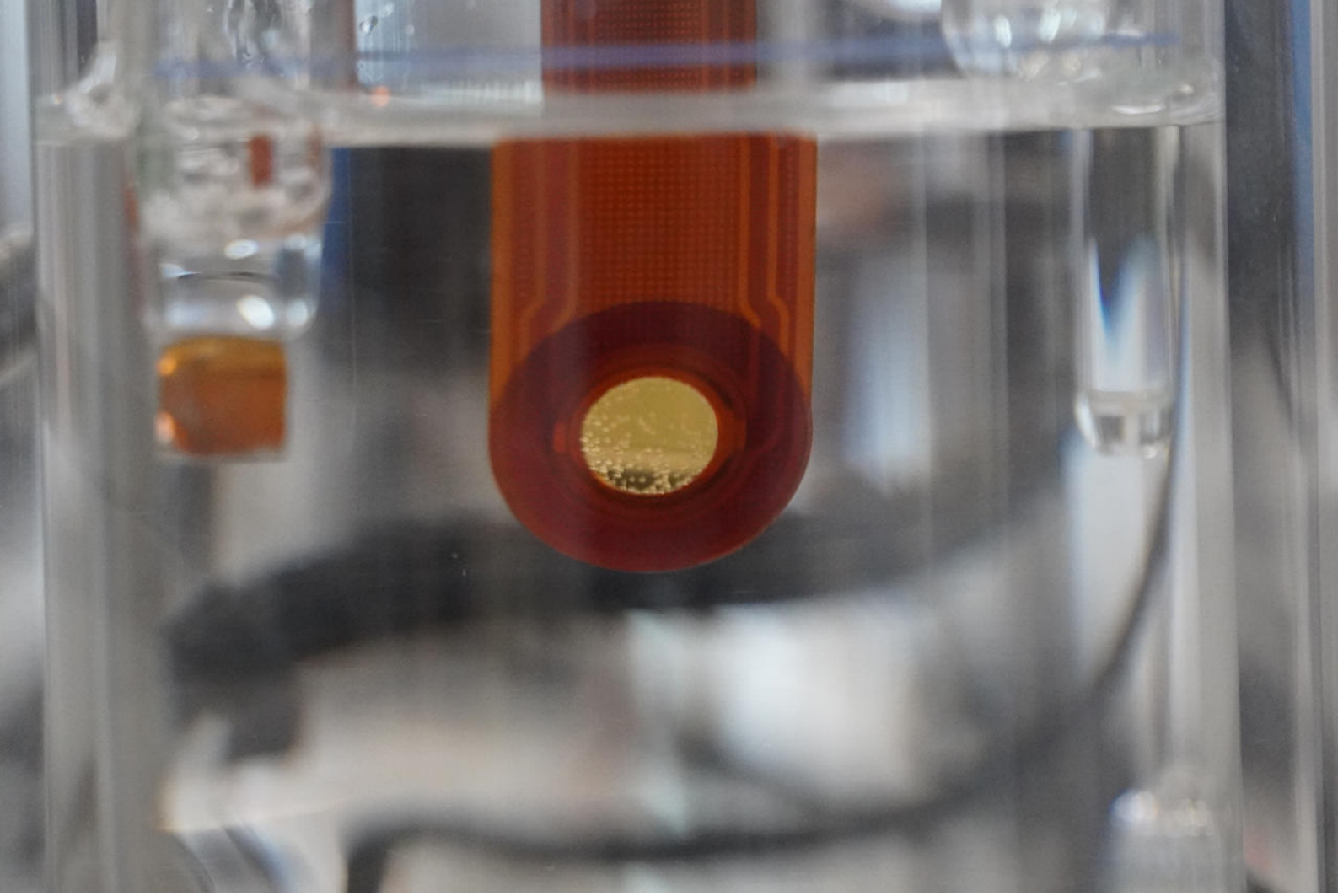


Application Note AN-EC-042

Estudio de recubrimientos de zinc con EQCM-D y EIS

EQCM-D con 3T analytik y Metrohm Autolab

En trabajos anteriores (AN-EC-041), la sonda eSorptionProbe, que funciona de forma natural como electrodo de trabajo en un montaje con vaso de precipitados, se presentó y se demostró para estudios de deposición electroquímica y ciclado de un material relevante para baterías.

Mediante la monitorización simultánea de la frecuencia y la amortiguación (disipación) a través de la resonancia fundamental y los múltiples sobretonos, esta plataforma EQCM-D (microbalanza de cristal de cuarzo electroquímica con monitorización de la disipación) permite una caracterización detallada de la formación de capas blandas y viscoelásticas en combinación con mediciones electroquímicas, incluida la EIS (espectroscopia de impedancia electroquímica). La corrosión también se presentó como un área de aplicación adicional para EQCM-D.

Aprovechando estas capacidades, el presente estudio amplía el uso de la sonda eSorptionProbe a la deposición electroquímica de zinc. En esta nota de aplicación, se aplica el mismo sistema a la deposición y el estudio de recubrimientos de Zn en presencia y ausencia de un aditivo común, el polietilenglicol (PEG).

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de zinc son relevantes a nivel industrial para proteger el acero contra la corrosión. Como elemento biocompatible que ya está presente en el cuerpo humano, es particularmente relevante en el recubrimiento de equipos médicos e implantes para uso humano.[1].

La electrodeposición es el método más común para preparar recubrimientos de Zn de alta calidad sobre sustratos metálicos. La electrodeposición puede controlarse hasta cierto punto no solo mediante los parámetros electroquímicos, sino también mediante los aditivos presentes en el electrolito. Estos aditivos están disenados para mejorar las propiedades morfológicas finales del recubrimiento para la aplicación requerida.

DETALLES DE LA MUESTRA Y DEL EXPERIMENTO

El potenciostato/galvanostato utilizado en este estudio fue un Metrohm Autolab AUT204 equipado con el módulo FRA32M. El sistema EQCM-D era un Analytik eSorptionProbe OS de 3T. Con este sistema se pueden medir tanto la frecuencia fundamental como varias frecuencias armónicas. El electrodo de trabajo consta de un Cristal de oro EQCM de 10 MHz encapsulado en un sustrato de plástico, de construcción similar a un electrodo serigrafiado, que se puede montar sobre una sonda. La sonda se puede insertar en casi cualquier celda electroquímica estándar, siempre que disponga de una abertura SGJ 14/16. Tenga en cuenta que se debe tener cuidado al insertar la sonda lentamente en el electrolito y de no sumergir el contacto eléctrico. Los paquetes de software utilizados fueron NOVA, qGraph y qGraph Viewer para asociar los datos QCM-D y electroquímicos.

En este experimento se utilizaron dos soluciones: (A) 0,01 mol/L $ZnCl_2$ y 2,8 mol/L de KCl, y (B) 0,01 mol/L $ZnCl_2$, 2,8 mol/L de KCl y 10^{-3} mol/L de PEG (peso molecular ~6000). En cada solución se realizaron las siguientes mediciones: voltametría cíclica (VC), cronoamperometría (CA) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los parámetros se enumeran en Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros utilizados en este experimento.

Solución	A	B
Composición de electrolitos	0,01 mol/L $ZnCl_2$, 2,8 mol/L de KCl	0,01 mol/L $ZnCl_2$, 2,8 mol/L de KCl y 10^{-3} mol/L PEG
Técnica – CA	-1,35 V, 90 s	-1,35 y -1,8 V, 90 s
Técnica – CV	Arranque/Parada: 0 V Superior: 0,5 V Inferior: -1,8 V Velocidad de barrido: 30 mV/s	
Técnica – EIS	Desplazamiento de CC: 0 V frente a OCP Frecuencia: de 100 kHz a 0,1 Hz Amplitud: 10 mV RMS	

Se utilizó una celda de tres electrodos compuesta por un cristal de oro QCM como electrodo de trabajo (WE), un contraelectrodo de platino (Pt CE) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl.

El electrolito se desgasificó con nitrógeno durante al menos 45 minutos antes de cada medición, y el espacio de cabeza de la celda se mantuvo continuamente bajo atmósfera de nitrógeno. Esto permitió realizar mediciones en un entorno con bajo contenido de oxígeno, una ventaja importante, ya que la desgasificación generalmente no es factible en otras configuraciones de EQCM-D que emplean cámaras estáticas o celdas de flujo. En consecuencia, el sistema eSorptionProbe OS ofrece un medio más eficaz para mantener dichas condiciones controladas en comparación con las configuraciones convencionales de celdas de flujo EQCM-D.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En primer lugar, se realizó voltametría cíclica utilizando los parámetros enumerados en Tabla 1Los resultados se muestran en Figura 1.

En el caso de AEn el barrido catódico se detecta un único pico a -1,23 V que corresponde a la deposición no inhibida de Zn^{2+} para formar una capa de Zn.

En el escaneo inverso hay un pico de desprendimiento en -0,8 V correspondiente a la eliminación de la capa de Zn. En este caso, durante el ciclo, la deposición de Zn va acompanada de un cambio en la frecuencia de resonancia de aproximadamente -44000 Hz, según la ecuación de Sauerbrey (ver más abajo), que corresponde a unos 190 000 ng/cm2.[2] cargado sobre el cristal.

$\Delta\phi = -do_F \cdot \Delta F$

Aquí, el término do_F = 4,3 ng · cm^{-2} Hz^{-1} es el coeficiente de sensibilidad para este cristal, y $\Delta\phi = \Delta m / A_q$ representa la densidad del área. El espesor de la capa se puede calcular dividiendo $\Delta\phi$ por la densidad del material. ρ.

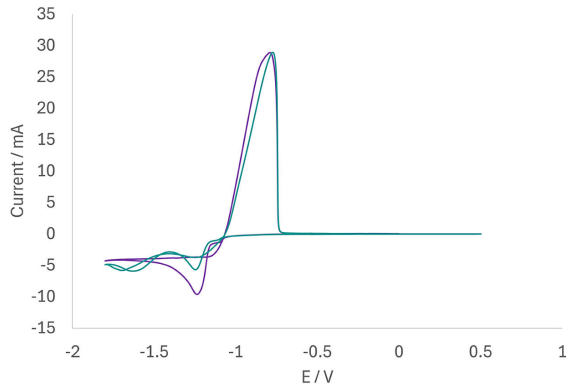


Figure 1. Curvas de voltametría cíclica de las soluciones A (púrpura) y B (verde).

El cambio en la amortiguación se mantiene muy por debajo del 10 % del cambio de frecuencia correspondiente, un umbral característico del comportamiento de capa rígida al que se aplica el modelo de Sauerbrey. En consecuencia, considerando la densidad del Zn, de 7,13 g/cm3^{-3} El espesor de la capa se puede calcular en aproximadamente 268 nm.

La senal de amortiguación también nos permite estimar que una monocapa tiene un espesor de aproximadamente 0,3 nm, debido al cambio en la frecuencia de resonancia de aproximadamente 54 Hz, sin que se produzca ningún cambio en la senal de amortiguación.

En el caso de BLa introducción de PEG en el electrolito reduce el primer pico catódico a una altura que es aproximadamente la mitad de la original. Se observa un pequeno desplazamiento, que ahora se sitúa más cerca de -1,24 V. Se observa un segundo pico a un potencial más negativo de -1,63 V. En este caso, el pico de desorción se encuentra en -0,78 V. El cambio en el voltamograma cíclico tras la adición de PEG también se observa en la literatura [2]. Las nuevas características y los cambios observados se atribuyen a la adsorción de PEG en la superficie del electrodo. El paso catódico inicial se ve obstaculizado por el PEG, que bloquea algunos de los sitios activos; de ahí la menor altura del pico. La segunda etapa catódica corresponde al llenado de los sitios activos que se liberan cuando se produce la desorción de PEG a este potencial negativo, así como a la deposición masiva de Zn.

Figura 2 muestra el cambio en la frecuencia de resonancia en función del potencial. Esto indica que la deposición de Zn es más lenta en presencia de PEG, como lo demuestra la menor pendiente del cambio de frecuencia (curva verde frente a curva morada).

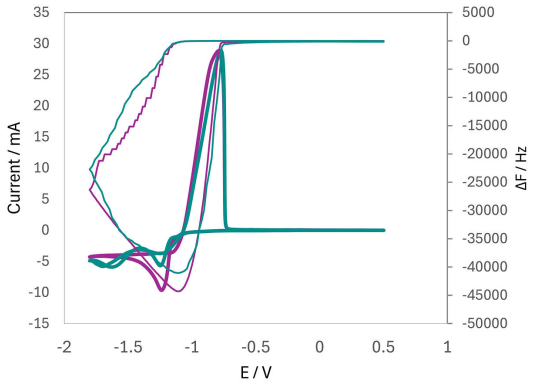


Figure 2. Respuesta ΔF durante la voltametría cíclica en las soluciones A (púrpura) y B (verde).

El cambio en el CV también se refleja en la senal de amortiguación, como se muestra en Figura 3. La senal de amortiguación correspondiente para la CV realizada en A muestra un doble pico, mientras que en B Muestra un triple pico. Un doble pico es consistente primero con un aumento de la rugosidad debido a la deposición de Zn, a través de la formación de islas, y luego una caída posterior a medida que las islas se convierten en capas, consistente con hallazgos reportados anteriormente [3]. Acerca de BLa deposición se produce en dos partes. Cuando el PEG se desorbe del electrodo en el segundo paso, esto también aumenta la rugosidad a medida que se exponen los sitios restantes, lo que provoca un aumento en la senal de amortiguación (pico medio), que luego disminuye cuando se completa la deposición de Zn. En ambos casos, el último pico corresponde a la eliminación de Zn y a la limpieza de la superficie.

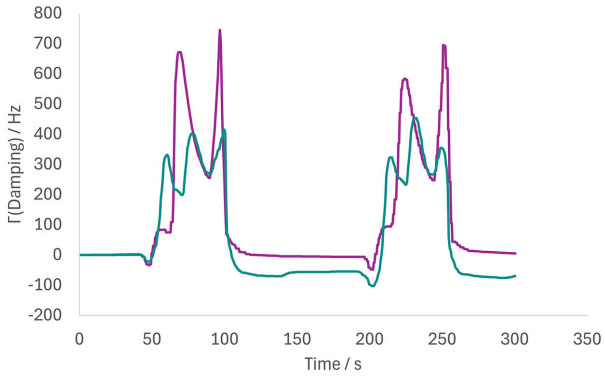


Figure 3. Señal de amortiguación durante el transcurso de la CV en A (púrpura) y B (verde). En esta figura se muestran dos ciclos.

También se realizó una deposición potenciostática (cronoamperometría) junto con la monitorización EQCM-D en las soluciones. A y B. En el caso de A, solo se realizó un experimento de deposición detrás del pico catódico, mientras que en BLa deposición se produjo detrás de ambos picos, uno tras otro. Ver Tabla 1 para obtener detalles sobre los parámetros. Los resultados se muestran en Figura 4.

Lo más interesante es considerar primero las curvas superiores verdes y moradas. Estos corresponden a A y B al mismo potencial de deposición (-1,35 V). En el primero A los 20 segundos de la deposición, el PEG influye de forma muy evidente en la velocidad de deposición, tal como se esperaba. El gradiente es mucho mayor sin PEG que con PEG, lo que corresponde a una deposición de PEG sin restricciones. Finalmente, el gradiente se estabiliza y coincide, lo que probablemente corresponde a la deposición masiva de Zn.

En Figura 4 También es interesante observar que la deposición se realizó en solución. B, pero a -1,8 V (curva verde inferior), coincide muy bien con la curva medida para la solución A. Esto sugiere que en A este menor potencial, el PEG ya no se adsorbe en la superficie del electrodo y la deposición puede proceder a buen ritmo sin restricción de los sitios activos.

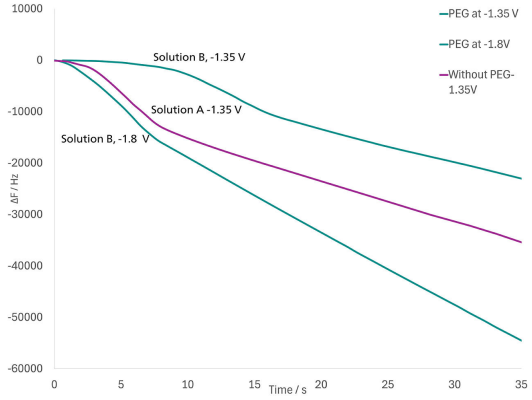


Figure 4. Curvas de deposición para las soluciones A y B, a -1,35 V y -1,8 V. Para mayor claridad, solo se muestran los primeros ~30 segundos.

También se realizó un estudio de impacto ambiental tras el depósito. Los diagramas de Nyquist se superponen y se muestran en Figura 5En verde se muestra el diagrama de Nyquist registrado después de la deposición en B a -1,35 V, y en púrpura la deposición en A a -1,35 V. Tenga en cuenta que el espectro registrado para A (púrpura), y para B a -1,8 V (negro), muestran un grado de similitud mucho mayor que los dos gráficos registrados para la solución B (verde y negro). El diagrama de Nyquist registrado a -1,35 V en B (verde) muestra una reacción de transferencia de carga mayor porque la deposición es incompleta debido al bloqueo del PEG que deja parte de la superficie expuesta.

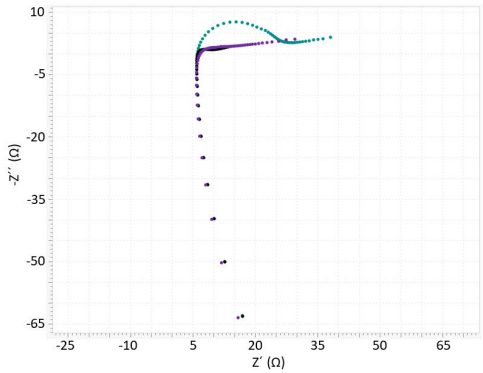


Figure 5. EIS en A y B después de la deposición a -1,35 V (púrpura y verde) y -1,8 V (negro).

CONCLUSIÓN

La electrodeposición de metales para recubrimientos es un proceso complejo que requiere una gestión considerable de aditivos y parámetros. Esta nota de aplicación muestra cómo se puede utilizar la técnica EQCM-D junto con las técnicas electroquímicas tradicionales como una herramienta poderosa para investigar más a fondo los mecanismos de deposición y ayudar a los investigadores a optimizar el proceso. El PEG es un aditivo conocido para la electrodeposición que, en teoría, ralentiza la reacción y produce una superficie más lisa. Aquí se demuestra que, efectivamente, este es el caso utilizando EQCM-D.

REFERENCIAS

1. Tamurejo-Alonso, P.; González Martín, M. L.; Pacha-Olivenza, M. A. Recubrimientos de zinc electrodepositado para aplicaciones biomédicas: morfología, corrosión y comportamiento biológico. *Materiales (Basilea)* **2023**, *16* (17), 5985. DOI:10.3390/ma16175985
2. Ballesteros, J. DO.; Díaz-Arista, P.; Meas, Y.; et al. Electrodeposición de zinc en presencia de polietilenglicol 20000. *Electrochimica Acta* **2007**, *52* (11), 3686–3696. DOI:10.1016/j.electacta.2006.10.042
3. Vanoppen, V.; Johannsmann, D.; Hou, X.; et al. Exploración del recubrimiento electrolítico de metales para el almacenamiento de energía mediante microbalanza de cristal de cuarzo: una revisión. *Investigación avanzada de sensores* **2024**, *3* (9), 2400025. DOI:10.1002/adsr.202400025

CONTACT

Metrohm Hispania
Calle Aguacate 15
28044 Madrid
mh@metrohm.es

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.