

Studio EQCM sull'adlayer di piombo sottopotenzialmente depositato (UPD) sull'oro

L'Autolab Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (EQCM) è un modulo opzionale per i PGSTAT Metrohm Autolab che può essere utilizzato per controllare un oscillatore a cristallo da 6 MHz.

La tecnica EQCM relativa può essere utilizzata per eseguire misurazioni elettrogravimetriche con limiti di rilevamento nell'intervallo sub- μg .

L'immersione di un oscillatore a cristallo di quarzo in una soluzione elettrolitica, con controllo simultaneo del potenziale applicato del film metallico sovrastante, consente sul posto determinazione della variazione di massa in relazione alla densità di carica superficiale, associata ad un processo di elettroassorbimento o elettrodeposizione.

La tecnica è ora diventata una procedura preziosa nella scienza delle superfici elettrochimiche, complementare alle procedure di valutazione della carica come la voltammetria ciclica (CV) e la

cronoamperometria. Le applicazioni di questa tecnica vanno dalla placcatura dei metalli al rilevamento delle interazioni biologiche.

Una delle applicazioni per le quali l'EQCM è particolarmente adatto è la deposizione sottopotenziale (UPD) di adlayer metallici su un cristallo rivestito d'oro. UPD è un fenomeno che si verifica a valori di potenziale più positivi del potenziale di equilibrio di Nernst. Questa modalità di deposizione, promossa dall'esistenza di un'interazione ione metallico – superficie, porta spesso alla formazione di un singolo monostrato atomico. La variazione di massa dovuta alla formazione di questo monostrato rientra nel limite di rilevabilità dell'Autolab EQCM (range $\approx 100 \text{ ng/cm}^2$).

Questa Application Note illustra l'uso di Autolab EQCM studiando la deposizione sottopotenziale di piombo su un cristallo da 6 MHz rivestito in oro.

CONDIZIONI DI ANALISI

La deposizione di piombo è stata eseguita su un cristallo di quarzo tagliato AT da 6 MHz rivestito con uno strato di oro lucido da 100 nm, con uno strato di adesione di ossido di titanio spesso 10 nm.

La soluzione di deposizione era perclorato di piombo

(II) 0,01 M in acido perclorico 0,1 M.

Il contro elettrodo era una bobina d'oro e l'elettrodo di riferimento era Ag/AgCl (3 M KCl).

Tutti i potenziali citati in questa Application Note sono espressi rispetto all'elettrodo di riferimento.

PRETRATTAMENTO

Prima degli esperimenti di deposizione, i cristalli rivestiti in oro sono stati esposti a un pretrattamento consistente in 30 scansioni di potenziale tra -0,4 V e 1,45 V a una velocità di scansione di 500 mV/s in una

soluzione di acido perclorico 0,1 M. Questo pretrattamento è stato applicato fino a ottenere un voltammogramma ciclico stabile coerente con un elettrodo in oro policristallino, **Figura 1**.

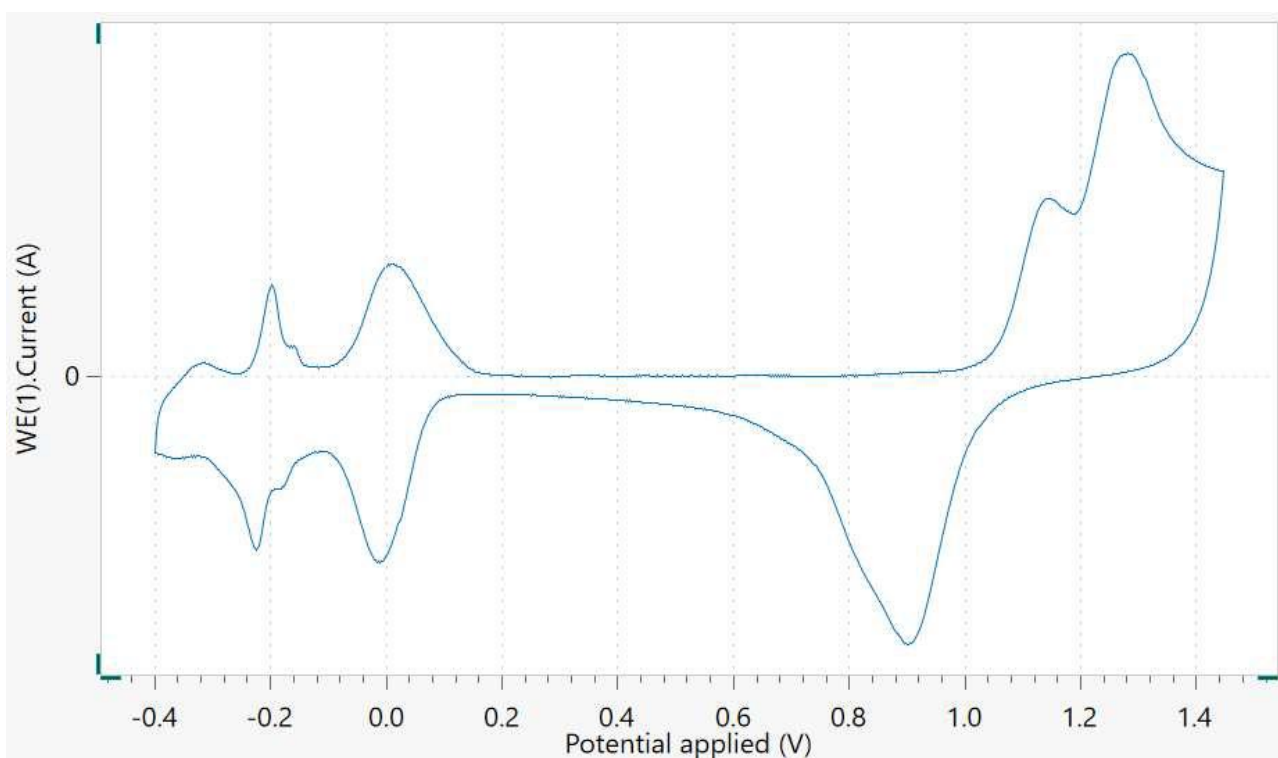


Figure 1. Voltammogramma ciclico di 0,1 M di soluzione di acido perclorico nel cristallo rivestito d'oro.

RISULTATI DI ANALISI

Deposizione di sovrapotenziale di piombo

Prima di studiare l'UPD del piombo sull'oro mediante la misurazione EQCM, è stata studiata la deposizione di sovrapotenziale (OPD) o la deposizione di massa. L'OPD si ottiene quando il potenziale diventa più negativo del potenziale di equilibrio di Nernst e questa modalità di deposizione porta alla formazione di uno spesso strato di metallo. Lo spessore può raggiungere fino a centinaia di strati atomici.

Prima di iniziare il voltammogramma ciclico, il potenziale è stato mantenuto a 0,6 V per 15 secondi, che corrisponde alla regione del doppio strato. Il valore Δ Frequency è stato impostato su 0 Hz in questo momento potenziale. L'impostazione del valore Δ Frequency a zero nella regione del doppio

strato garantisce che la variazione misurata della frequenza possa essere direttamente correlata all'aumento (e conseguente diminuzione) della massa generata dall'elettrodeposizione (e dall'elettrodissoluzione) del piombo.

La scansione del potenziale è stata eseguita tra un valore di vertice superiore di 0,8 V e un valore di vertice inferiore di -0,8 V, con una velocità di scansione di 50 mV/s.

La **figura 2** mostra un tipico voltammogramma ciclico (linea blu) e la corrispondente variazione di frequenza Δ Frequency (linea rossa) registrata per la deposizione di sovrapotenziale di piombo sul cristallo rivestito d'oro.

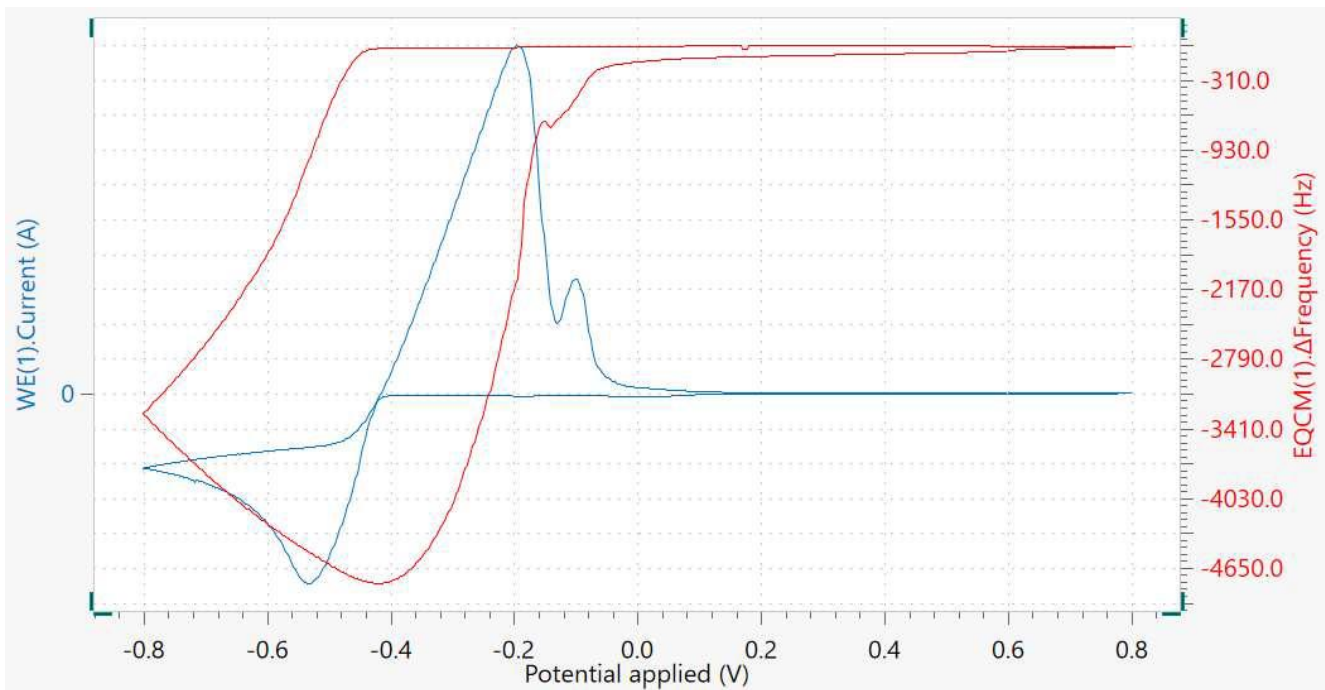


Figure 2. Voltammogramma ciclico (curva blu) e corrispondente Δ Variazione di frequenza (curva rossa) per l'OPD del piombo sull'oro.

Qui si può notare che durante l'OPD del piombo sull'oro si osserva una variazione massima di ≈ 4650 Hz.

L'equazione di Sauerbrey (Equazione 1) mostra la

relazione tra la variazione sperimentale di frequenza $-\Delta$ (Hz) e la corrispondente variazione di massa per unità di superficie Δm ($G\ cm^{-2}$).

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

1

Dove, C_f ($= 0,0815\ Hz\ ng^{-1}\ cm^2$) è la sensibilità coefficiente del cristallo di quarzo 6 MHz.

Insieme all' **Equazione 1**, è possibile calcolare la variazione equivalente di massa generata dall'OPD del piombo sull'oro. Per i dati sperimentali presentati in **figura 2**, la variazione di massa totale è stata $\Delta m \approx 57\ \mu g/cm^2$.

La **figura 2** mostra anche il potenziale dominio in cui si verifica l'UPD di piombo. Partendo da un potenziale di circa 0,1 V, e andando nella direzione negativa della scansione del potenziale, si verifica un piccolo aumento della corrente catodica (negativa), che rimane stabile fino all'inizio dell'OPD a un potenziale di -0,42 V. Si osserva un piccolo picco a -0,2 V.

Deposizione sottopotenziale di piombo

La **figura 3** mostra un tipico voltammogramma ciclico

per l'UPD del piombo sull'oro.

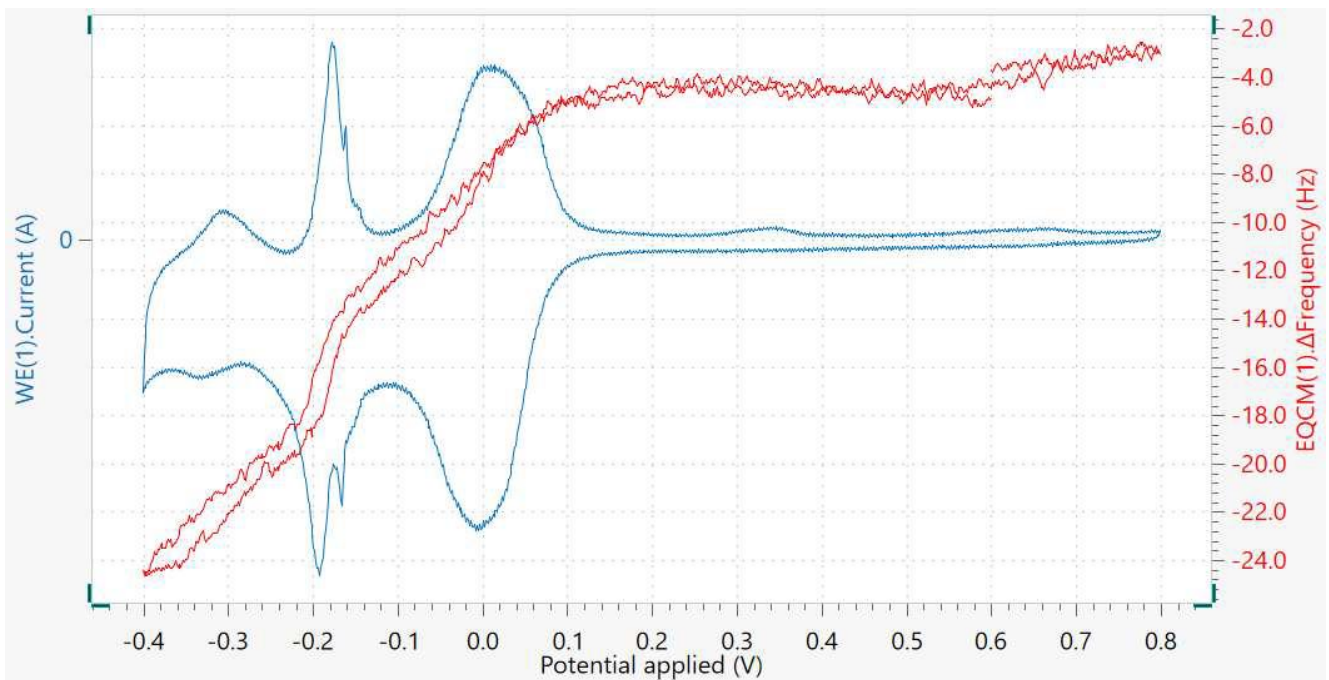


Figure 3. Voltammogramma ciclico (curva blu) e corrispondente Δ Variazione di frequenza (curva rossa) per l'UPD del piombo sull'oro.

L'inizio dell'UPD si trova a 0,1 V e il primo ampio picco a 0 V è seguito da due picchi acuti a $\approx -0,2$ V. Si osservano due picchi corrispondenti nella corrente di ossidazione (positiva). Questa è solitamente un'indicazione di una superficie del substrato ben

organizzata.

La variazione di frequenza è molto piccola, intorno ai 22 Hz. La diminuzione della frequenza si osserva poco dopo 0,1 V nella direzione di marcia negativa, che corrisponde all'inizio dell'UPD.

Cronoamperometria

La variazione di frequenza corrispondente alla formazione del monostrato di piombo può essere misurata con maggiore precisione in un esperimento

cronoamperometrico. La **figura 4** mostra i transitori di corrente e Δ Frequency misurati quando il potenziale è stato spostato da 0,6 V a -0,4 V.

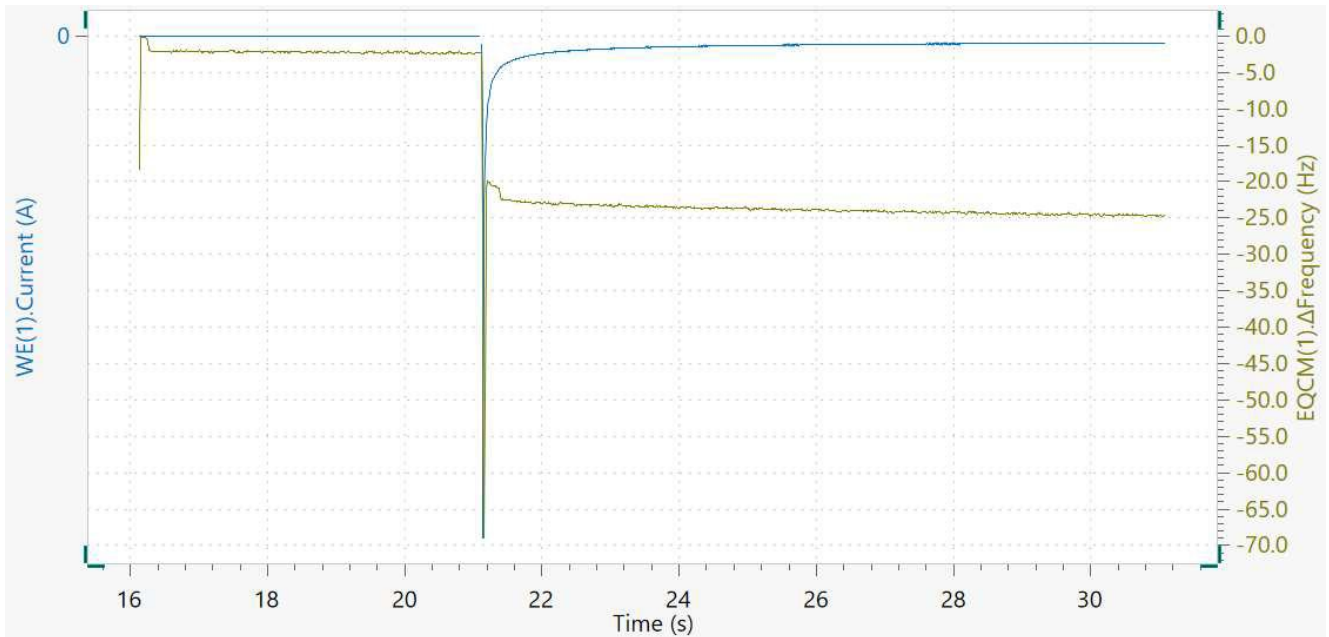


Figure 4. Transitorio cronoamperometrico (curva blu) e corrispondente variazione Δ Frequenza (curva gialla).

I valori di Δ Frequency cambiano rapidamente, entro 1 secondo, da 0 Hz a ≈ -25 Hz. È interessante notare che la Δ Frequency raggiunge un valore stabile dopo la diminuzione iniziale, che indica che non si verificano ulteriori deposizioni dopo la formazione dell'adlayer UPD.

La quantificazione della variazione di massa può essere eseguita utilizzando l'equazione di Sauerbrey,

Equazione 1. Usando il C_F valore per un cristallo da 6 MHz, il valore Δ Frequency può essere convertito in una variazione di massa di $306,7 \text{ ng/cm}^2$. Questo valore è molto vicino alla massa teorica di uno strato di piombo UPD, $324,5 \text{ ng/cm}^2$, che può essere calcolata dalla carica richiesta per la formazione di un monostrato di piombo sull'oro ($302 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$).

Questa applicazione ha illustrato l'uso del modulo Autolab EQCM in combinazione con Metrohm Autolab PGSTAT per la determinazione della massa di

un monostrato metallico di piombo depositato su un cristallo QCM rivestito in oro.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



Autolab PGSTAT204

Il PGSTAT204 combina il minimo ingombro con un design modulare. Lo strumento comprende un potenziostato/galvanostato di base con una tensione conforme di 20 V e una corrente massima di 400 mA o 10 A in combinazione con il BOOSTER10A. Il potenziostato può essere ampliato in qualsiasi momento con un modulo aggiuntivo, per esempio il modulo per la spettroscopia di impedenza elettrochimica FRA32M (EIS).

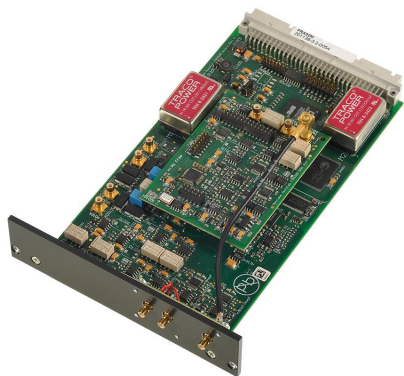
Il PGSTAT204 è uno strumento economico, che può essere posizionato ovunque in laboratorio. Gli ingressi e le uscite analogici e digitali sono disponibili per controllare gli accessori e i dispositivi esterni Autolab. Il PGSTAT204 include un integratore analogico integrato. In combinazione con il potente software NOVA può essere utilizzato per la maggior parte delle tecniche elettrochimiche standard.



Autolab PGSTAT302N

Questo potenziostato/galvanostato di fascia elevata e ad alta corrente, con una tensione di 30 V e una larghezza di banda di 1 MHz, combinato con il nostro modulo FRA32M, è appositamente progettato per la spettroscopia di impedenza elettrochimica.

Il PGSTAT302N è il successore del famoso PGSTAT30. La corrente massima è 2 A, l'intervallo di corrente può essere esteso a 20 A con il BOOSTER20 A, la risoluzione di corrente è 30 fA in un intervallo di corrente di 10 nA.

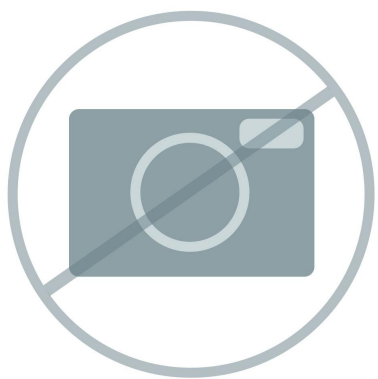


Modulo Electrochemical Quartz Crystal Microbalance

Il modulo EQCM fornisce i mezzi per eseguire esperimenti Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. Il modulo EQCM misura una variazione di massa per area unitaria registrando la variazione nella frequenza di risonanza di un oscillatore a cristallo di quarzo.

Sono possibili misurazioni al di sotto di mg/cm^2 . L'EQCM può essere dotato di cristalli con taglio AT da 6 MHz.

Il modulo EQCM viene fornito con una cella elettrochimica adatta, elettrodo e contro elettrodo di riferimento e due cristalli rivestiti in oro da 6 MHz.



Software avanzato per la ricerca elettrochimica

NOVA è il pacchetto software progettato per controllare tutti gli strumenti Autolab con interfaccia USB.

Progettato da elettrochimici per elettrochimici e integrando oltre due decenni di esperienza degli utenti e la più recente tecnologia software .NET, NOVA offre più potenza e maggiore flessibilità al vostro potenziostato/galvanostato Autolab.

NOVA offre le seguenti caratteristiche uniche:

- editor di sequenza potente e flessibile
- chiara visione dei dati in tempo reale rilevanti
- potenti analisi dei dati e strumenti di plottaggio
- Controllo integrato per dispositivi esterni come dispositivi Metrohm Liquid Handling