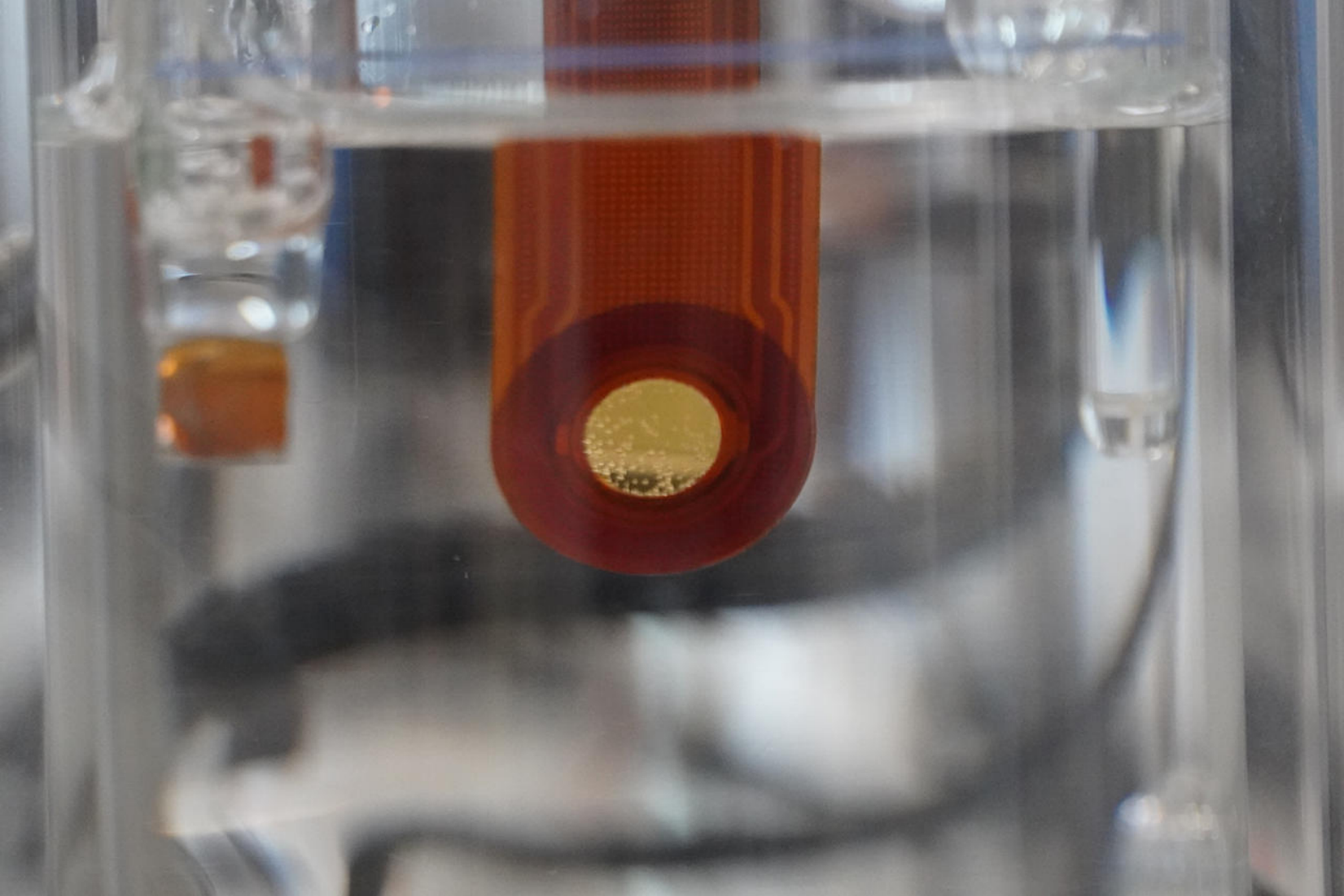




Application Note AN-EC-042

Studio dei rivestimenti di zinco mediante EQCM-D ed EIS

EQCM-D con 3T analytik e Metrohm Autolab

In un lavoro precedente ([AN-EC-041](#)), è stata introdotta la eSorptionProbe, la quale opera naturalmente come elettrodo di lavoro in una configurazione a becher, e ne è stata dimostrata l'applicazione per studi di deposizione elettrochimica e di ciclaggio relativi a un materiale di interesse per le batterie.

Monitorando simultaneamente la frequenza e lo smorzamento (dissipazione) in corrispondenza della risonanza fondamentale e di diverse armoniche superiori, questa piattaforma EQCM-D (microbilancia a cristallo di quarzo elettrochimica con monitoraggio della dissipazione) consente una caratterizzazione

dettagliata della formazione di strati morbidi e viscoelastici in combinazione con misure elettrochimiche, inclusa la EIS (spettroscopia di impedenza elettrochimica). È stata inoltre presentata la corrosione come ulteriore ambito applicativo per la EQCM-D.

Partendo da queste funzionalità, il presente studio estende l'impiego della eSorptionProbe alla deposizione elettrochimica dello zinco. In questa nota applicativa, il medesimo sistema viene utilizzato per la deposizione e lo studio di rivestimenti di zinco, in presenza e in assenza di un additivo comune: il polietilenglicole (PEG).

INTRODUZIONE

I rivestimenti a base di zinco rivestono un'importanza industriale per la protezione dell'acciaio dalla corrosione. Essendo un elemento biocompatibile già presente nell'organismo umano, lo zinco è particolarmente rilevante per il rivestimento di apparecchiature mediche e impianti destinati all'uso umano [1].
L'elettrodeposizione è il metodo più diffuso per

realizzare rivestimenti di zinco di alta qualità su substrati metallici. Il processo può essere controllato, entro certi limiti, non solo dai parametri elettrochimici ma anche dagli additivi presenti nell'elettrolita; tali additivi sono concepiti per migliorare le proprietà morfologiche finali del rivestimento in funzione dell'applicazione richiesta.

CAMPIONI E DETTAGLI SULL'ANALISI

Il potenziostato/galvanostato utilizzato per questo studio era un Metrohm Autolab AUT204, equipaggiato con il modulo FRA32M. Il sistema EQCM-D impiegato era un 3T analytik eSorptionProbe OS, che consente di misurare sia la frequenza fondamentale sia diverse frequenze armoniche (overtone). L'elettrodo di lavoro è costituito da un cristallo EQCM in oro da 10 MHz, racchiuso in un supporto plastico con una struttura simile a quella di un elettrodo serigrafato, che può essere montato su una sonda. La sonda può quindi essere inserita in quasi tutte le celle elettrochimiche standard, purché sia disponibile un'apertura SGJ 14/16. È importante

inserire la sonda lentamente nell'elettrolita, evitando di immergere il contatto elettrico. Per l'acquisizione e l'associazione dei dati elettrochimici e QCM-D sono stati utilizzati i software NOVA, qGraph e qGraph Viewer.
In questo esperimento sono state utilizzate due soluzioni: (A) 0.01 mol/L ZnCl_2 e 2.8 mol/L KCl, e (B) 0.01 mol/L ZnCl_2 , 2.8 mol/L KCl, e 10^{-3} mol/L PEG (mw ~6000). Su ciascuna soluzione sono state effettuate le seguenti misure: voltammetria ciclica (CV), cronoamperometria (CA) e spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS). I parametri sono riportati nella **Tabella 1**.

Tabella 1. Parametri utilizzati in questo esperimento.

Soluzione	A	B
Composizione dell'elettrolita	0.01 mol/L ZnCl_2 , 2.8 mol/L KCl	0.01 mol/L ZnCl_2 , 2.8 mol/L KCl, and 10^{-3} mol/L PEG
Tecnica – CA	-1.35 V, 90 s	-1.35 and -1.8 V, 90 s
Tecnica – CV	Start/Stop: 0 V Upper: 0.5 V Lower: -1.8 V Scan Rate: 30 mV/s	
Tecnica – EIS	DC Offset: 0 V vs OCP Frequency: 100 kHz to 0.1 Hz Amplitude: 10 mV RMS	

È stata utilizzata una cella a tre elettrodi costituita dal cristallo QCM d'oro come elettrodo di lavoro (WE), un controelettrodo (CE) in platino e un elettrodo di riferimento Ag/AgCl.

L'elettrolita è stato degasato con azoto per almeno 45 minuti prima di ogni misurazione e lo spazio di testa della cella è stato mantenuto costantemente sotto atmosfera di azoto. Ciò ha permesso di effettuare le

misurazioni in un ambiente a basso contenuto di ossigeno, un vantaggio significativo dato che il degasaggio non è generalmente praticabile in altre configurazioni EQCM-D che utilizzano camere statiche o celle a flusso. Di conseguenza, eSorptionProbe OS offre un metodo più efficace per mantenere tali condizioni controllate rispetto alle configurazioni convenzionali di celle a flusso EQCM-D.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In primo luogo, è stata eseguita una voltammetria ciclica utilizzando i parametri elencati nella **Tabella 1**. I risultati sono riportati nella **Figura 1**.

Nel caso di **A**, nella scansione catodica si rileva un singolo picco a -1.23 V corrispondente alla deposizione non inibita di Zn^{2+} con formazione di uno strato di Zn.

Nella scansione di ritorno è presente un picco di stripping a -0,8 V, corrispondente alla rimozione dello strato di Zn. In questo caso, durante il ciclo, la deposizione di Zn è accompagnata da una variazione della frequenza di risonanza di circa -44000 Hz, in base all'equazione di Sauerbrey Equation (below), (riportata di seguito), ciò corrisponde a un accumulo di circa 190,000 ng/cm² sul cristallo.

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

In questo caso, il termine $C_f = 4.3 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Hz}^{-1}$ rappresenta il coefficiente di sensibilità per questo cristallo, mentre $\Delta\phi = \Delta m / A_q$ indica la densità superficiale. Lo spessore dello strato può quindi essere calcolato dividendo $\Delta\phi$ per la densità del materiale ρ .

La variazione dello smorzamento rimane ben al di sotto del 10% della corrispondente variazione di frequenza, una soglia caratteristica del comportamento a strato rigido a cui è applicabile il modello di Sauerbrey. Di conseguenza, considerando la densità dello Zn a 7.13 g cm^{-3} , lo spessore dello

strato può essere calcolato in circa 268 nm. Il segnale di smorzamento consente inoltre di stimare che un singolo monostrato abbia uno spessore di circa 0,3 nm, sulla base di una variazione della frequenza di risonanza di circa 54 Hz a fronte di un segnale di smorzamento invariato.

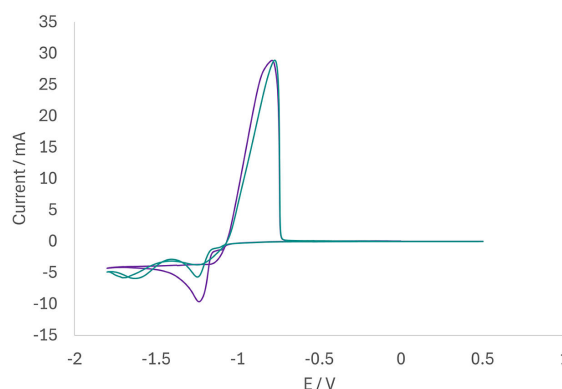


Figure 1. Curve voltammetriche (CV) delle soluzioni A (viola) e B (verde).

Nel caso **B**, l'introduzione di PEG nell'elettrolita riduce l'altezza del primo picco catodico a circa la metà del valore originale. Si osserva un leggero spostamento, con il picco che si colloca ora più vicino a -1,24 V. Un secondo picco compare a un potenziale più negativo, pari a -1,63 V. In questo caso, il picco di stripping si trova a -0,78 V. La variazione del voltamperogramma ciclico in seguito all'aggiunta di PEG è documentata anche in letteratura [2]. Tali nuove caratteristiche sono attribuite all'adsorbimento del PEG sulla superficie dell'elettrodo. La fase catodica iniziale è ostacolata dal PEG, che blocca alcuni dei siti attivi, determinando così una minore altezza del picco. La seconda fase catodica corrisponde sia all'occupazione dei siti attivi liberati dal desorbimento del PEG (che avviene a questo potenziale negativo), sia alla deposizione di zinco dal bulk della soluzione.

La **Figura 2** mostra la variazione della frequenza di risonanza in funzione del potenziale. Ciò indica che la deposizione di Zn è più lenta in presenza di PEG, come evidenziato dalla ridotta pendenza della variazione di frequenza (curva verde rispetto a quella viola).

La variazione nella voltammetria ciclica (CV) si riflette anche nel segnale di smorzamento, mostrato in **Figura 3**. Il segnale di smorzamento relativo alla CV condotta nel caso **A** presenta un doppio picco, mentre nel caso **B** mostra un triplo picco. Il doppio picco è coerente, dapprima, con l'aumento della rugosità dovuto alla deposizione di Zn tramite la formazione di isole e, successivamente, con una diminuzione man mano che le isole si trasformano in strati, in accordo con risultati precedentemente riportati [3]. Per quanto riguarda il caso **B**, la deposizione avviene in due fasi. Quando, nella seconda fase, il PEG si desorbe dall'elettrodo, la rugosità aumenta poiché i siti rimasti vengono esposti, provocando un incremento del segnale di smorzamento (picco centrale); tale segnale diminuisce poi di conseguenza al completamento della deposizione di Zn. In entrambi i casi, l'ultimo picco corrisponde alla rimozione dello Zn e alla pulizia della superficie.

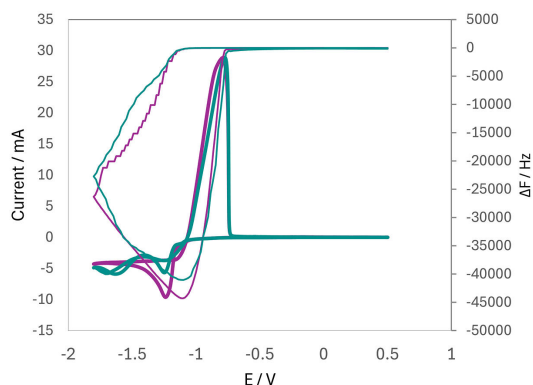


Figure 2. Risposta ΔF durante la voltammetria ciclica (CV) nelle soluzioni A (viola) e B (verde).

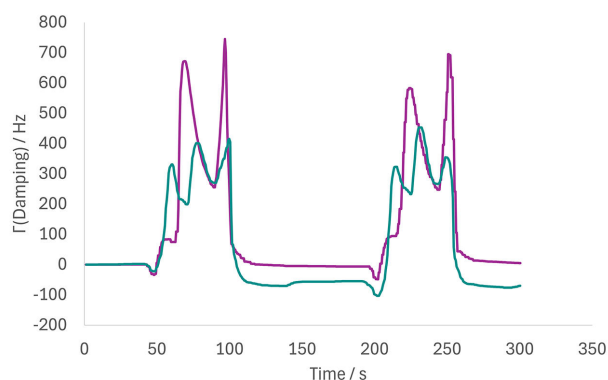


Figure 3. Segnale di smorzamento durante la CV in A (viola) e B (verde). In questa figura sono mostrati due cicli.

Sulle soluzioni **A** e **B** è stata inoltre effettuata una deposizione potenziostatica (cronoamperometria) in combinazione con il monitoraggio EQCM-D. Nel caso della soluzione **A**, è stato eseguito un solo esperimento di deposizione in corrispondenza del tratto successivo al picco catodico, mentre per la soluzione **B** la deposizione è stata effettuata successivamente a entrambi i picchi, in sequenza. I dettagli relativi ai parametri sono riportati nella **Tabella 1**. I risultati sono illustrati nella **Figura 4**.

È particolarmente interessante esaminare innanzitutto le curve superiori, di colore verde e viola. Esse corrispondono ai casi **A** e **B**, caratterizzati dal medesimo potenziale di deposizione (-1,35 V). Nei primi 20 secondi di deposizione, come previsto, il PEG influisce in modo evidente sulla velocità del processo. La pendenza è nettamente maggiore in assenza di PEG rispetto alla sua presenza, riflettendo una deposizione non ostacolata dal PEG stesso. Successivamente, la pendenza si stabilizza e i valori coincidono, condizione che probabilmente corrisponde alla deposizione di zinco di massa (bulk). Nella **Figura 4** è inoltre interessante notare che la deposizione effettuata nella soluzione **B**, ma a -1,8 V (curva verde inferiore), coincide molto bene con la curva misurata per la soluzione **A**. Ciò suggerisce che, a questo potenziale più basso, il PEG non è più adsorbito sulla superficie dell'elettrodo e la deposizione può procedere speditamente, senza limitazioni legate ai siti attivi.

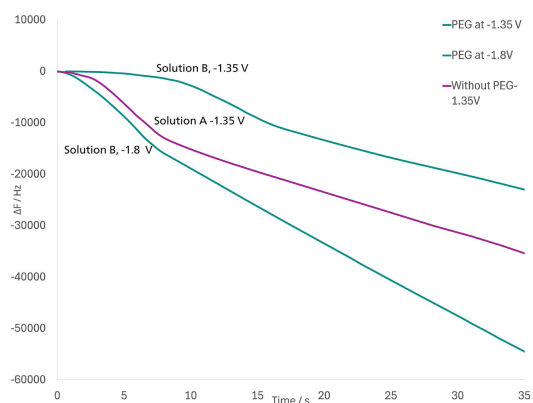


Figure 4. Curve di deposizione per le soluzioni A e B, a -1,35 V e -1,8 V. Per chiarezza, sono mostrati solo i primi ~30 secondi.

È stata inoltre eseguita un'analisi EIS in seguito alla deposizione. I diagrammi di Nyquist sono sovrapposti e riportati nella **Figura 5**. In verde è mostrato il diagramma di Nyquist registrato dopo la deposizione nella soluzione **B** a -1,35 V, mentre in viola quello relativo alla deposizione nella soluzione **A** a -1,35 V. Si noti che lo spettro registrato per la soluzione **A** (viola) e quello per la soluzione **B** a -1,8 V (nero) presentano un grado di somiglianza molto più elevato rispetto ai due diagrammi registrati per la soluzione **B** (verde e nero). Il diagramma di Nyquist registrato a -1,35 V nella soluzione **B** (verde) evidenzia una reazione di trasferimento di carica più marcata, poiché la deposizione risulta incompleta a causa dell'effetto bloccante del PEG, che lascia scoperta una parte della superficie.

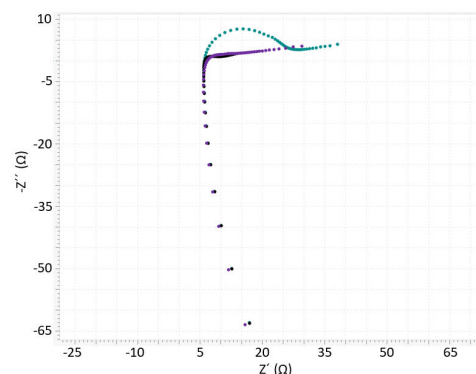


Figure 5. Spettri EIS in A e B in seguito a deposizione a -1,35 V (viola e verde) e -1,8 V (nero).

CONCLUSIONE

L'elettrodeposizione di metalli per rivestimenti è un processo complesso che richiede una gestione accurata di additivi e parametri. Questa Application Note illustra come la tecnica EQCM-D, utilizzata in combinazione con i metodi elettrochimici tradizionali, rappresenti un potente strumento per approfondire i meccanismi di deposizione e supportare i ricercatori

nell'ottimizzazione del processo. Il PEG è un noto additivo per l'elettrodeposizione, ritenuto capace di rallentare la reazione e conferire una maggiore levigatezza alla superficie; il presente studio ne conferma l'efficacia proprio grazie all'impiego della EQCM-D.

RIFERIMENTI

1. Tamurejo-Alonso, P.; González-Martín, M. L.; Pacha-Olivenza, M. Á. Electrodeposited Zinc Coatings for Biomedical Application: Morphology, Corrosion and Biological Behaviour. *Materials (Basel)* **2023**, *16* (17), 5985. DOI:10.3390/ma16175985
2. Ballesteros, J. C.; Díaz-Arista, P.; Meas, Y.; et al. Zinc Electrodeposition in the Presence of Polyethylene Glycol 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. Exploring Metal Electroplating for Energy Storage by Quartz Crystal Microbalance: A Review. *Advanced Sensor Research* **2024**, *3* (9), 2400025. DOI:10.1002/adsr.202400025

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.