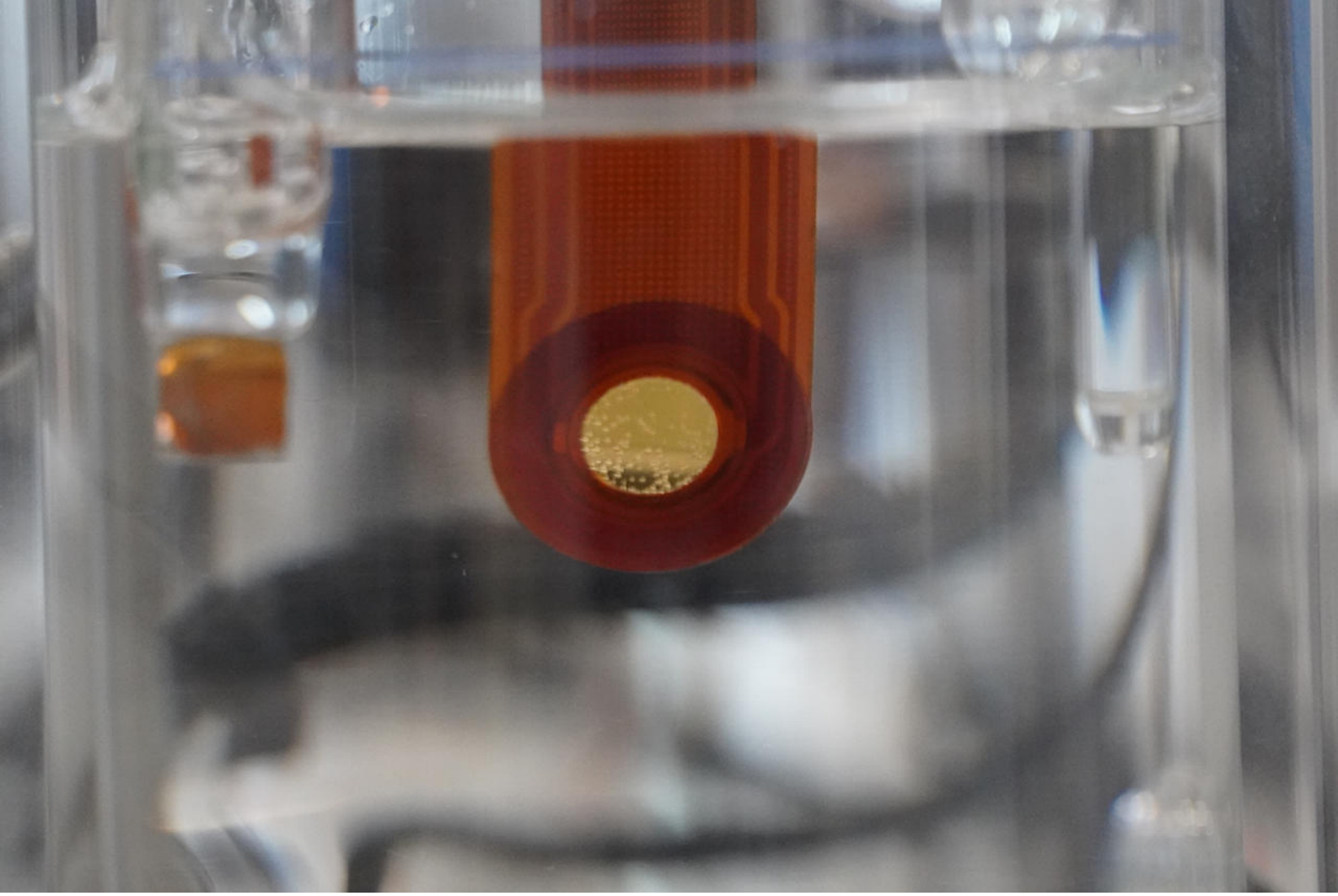


Application Note AN-EC-042

【技術資料】EQCM-DとEISによる亜鉛めっきの添加剤効果解析

EQCM-D with 3T analytik and Metrohm Autolab

これまでの研究(AN-EC-041)では、ビーカーセットアップにおいて作用電極として自然に機能するeSorptionProbeを紹介し、電池関連材料の電気化学的析出およびサイクリング試験への適用を示しました。

このEQCM-D(散逸モニタリング機能付き電気化学水晶振動子マイクロバランス)プラットフォームは、基本共振および複数のオーバートーンにわたる周波数と減衰(散逸)を同時にモニタリングすることで、EIS(電気化学インピーダンス分光法)を含む電気化学測定と組み合わせて、柔らかい粘弾性層の形成を詳細に評価できます。EQCM-Dの追加の応用分野として、腐食も紹介されました。

これらの機能を踏まえ、本研究ではeSorptionProbeの用途を亜鉛の電気化学的析出に拡張します。本アプリケーションノートでは、同じシステムを用いて、一般的な添加剤であるポリエチレングリコール(PEG)の存在下および非存在下でのZnコーティングの析出と評価に適用します。

はじめに

亜鉛コーティングは、鋼を腐食から保護するために工業的に重要です。亜鉛はすでに人体に存在する生体適合性の元素であるため、人体に使用される医療機器やインプラントのコーティングにおいて特に重要です [1]。
電析は、金属基板上に高品質なZnコーティングを作製する最も一般的な方法です。電析は、電気化学的パラメータだけでなく、電解液中に存在する添加剤によってもある程度制御できます。これらの添加剤は、目的とする用途に求められるコーティングの最終的な形態特性を改善するように設計されています。

サンプルおよび実験の詳細

本研究で使用したポテンショスタット/ガルバノスタットは、FRA32Mモジュールを搭載したMetrohm Autolab AUT204です。EQCM-Dシステムは3T analytik eSorptionProbe OSでした。このシステムでは、基本周波数に加えて複数のオーバートーン周波数を測定できます。作用電極は、プラスチック基板に封入された 10 MHz EQCM Auクリスタルで構成されており、構造はスクリーン印刷電極に似ていて、プローブに取り付けることができます。プローブは、SGJ 14/16の開口部があれば、ほぼすべての標準的な電気化学セルに挿入できます。プローブは電解液にゆっくり挿入し、電気接点を浸漬させないよう注意してください。QCM-Dデータと電気化学データを関連付けるために使用したソフトウェアパッケージは、NOVA、qGraph、およびqGraph Viewerです。
この実験では、2種類の溶液を使用しました。(A)0.01 mol/L $ZnCl_2$および2.8 mol/L KCl、(B)0.01 mol/L $ZnCl_2$、2.8 mol/L KCl、および10^{-3} mol/L PEG(分子量 約6000)。各溶液に対して、サイクリックボルタンメトリー(CV)、クロノアンペロメトリー(CA)、電気化学インピーダンス分光法(EIS)の測定を行いました。パラメータは**表1**に示しています。

表1. 本実験で使用したパラメータ。

溶液	A	B
電解液組成	0.01 mol/L $ZnCl_2$, 2.8 mol/L KCl	0.01 mol/L $ZnCl_2$, 2.8 mol/L KCl、および 10^{-3} mol/L PEG
手法 – CA	-1.35 V、90 秒	-1.35 V および -1.8 V、90 秒
手法 – CV	開始/終了:0 V 上限:0.5 V 下限:-1.8 V 走査速度:30 mV/s	
手法 – EIS	DCオフセット:0 V vs OCP 周波数:100 kHz~0.1 Hz 振幅:10 mV RMS	

QCM AuクリスタルをWE、PtをCE、Ag/AgCl参照電極を用いた3電極セルを使用しました。
電解液は、各測定の前に少なくとも45分間窒素で脱気し、セルのヘッドスペースは窒素下で継続的に維持しました。これにより、低酸素環境で測定を行うことができました。静置チャンバーやフローセルを使用する他のEQCM-Dセットアップでは一般に脱気が困難であるため、これは重要な利点です。その結果、eSorptionProbe OSは、従来のEQCM-Dフローセル構成と比べて、このような制御された条件をより効果的に維持する手段を提供します。

結果と考察

最初に、**表1**に示すパラメータを用いてサイクリックボルタンメトリーを行いました。結果を**図1**に示します。
Aの場合、カソード走査では-1.23 Vに単一のピークが検出され、これはZn^{2+}が抑制されることなく析出してZn層を形成することに対応します。
逆走査では -0.8 Vにストリッピングピークがあり、これはZn層の除去に対応します。この場合、サイクル中のZnの析出に伴い、共振周波数は約-44000 Hz変化しました。下記のSauerbrey式から、これはクリスタル上に約190,000 ng/cm^2 が負荷されたことに相当します。

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

ここで、$C_f = 4.3\ ng \cdot cm^{-2} \cdot Hz^{-1}$はこのクリスタルの感度係数であり、$\Delta\phi = \Delta m / A_q$は面密度を表します。層の厚さは、$\Delta\phi$を材料の密度$\rho$で割ることで算出できます。

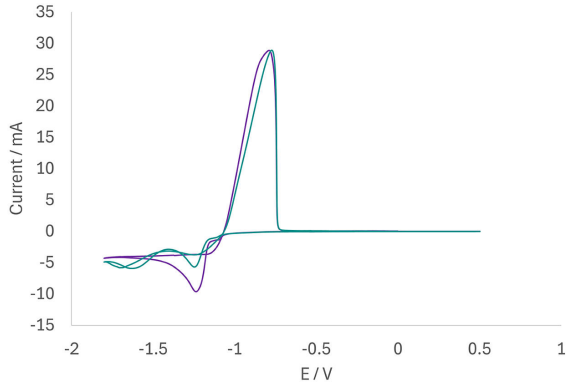


図 1. 溶液A(紫)およびB(緑)のCV。

減衰の変化は、対応する周波数変化の10%を大きく下回っています。この値は剛体層の挙動に特徴的なしきい値であり、Sauerbreyモデルが適用できます。したがって、Znの密度7.13 g cm^{-3}を考慮すると、層の厚さは約268 nmと算出できます。また、減衰信号が変化しないまま共振周波数が約54 Hz変化することから、減衰信号により、1原子層の厚さは約0.3 nmと推定できます。

Bの場合、電解液にPEGを加えると、最初のカソードピークは元の約半分の高さにまで小さくなります。わずかなシフトも見られ、現在は-1.24 Vに近くなっています。-1.63 Vというより負の電位に、2つ目のピークが観測されます。この場合のストリッピングピークは-0.78 Vです。PEGの添加によるサイクリックボルタモグラムの変化は、文献でも指摘されています [2]。新たに現れた特徴および変化した特徴は、電極表面へのPEGの吸着によるものと考えられます。最初のカソードステップはPEGによって妨げられ、PEGが一部の活性サイトをブロックするため、ピークの高さが低くなります。2つ目のカソードステップは、この負の電位でPEGが脱離する際に空く活性サイトが埋められることに加え、バルクのZn析出にも対応します。

図2は、電位の関数としての共振周波数の変化を示しています。周波数変化の傾きが小さくなっていること(緑と紫の曲線の比較)から、PEGの存在下ではZnの析出が遅くなることがわかります。

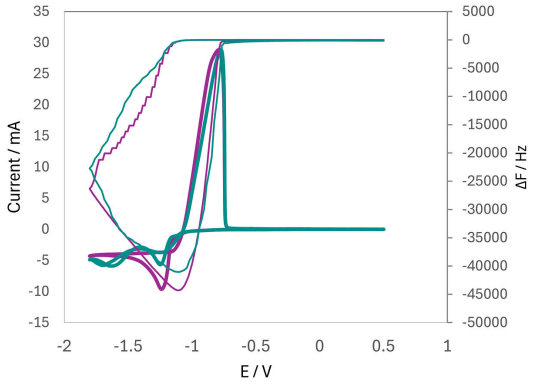


図 2. 溶液A(紫)およびB(緑)中でのCV測定中のΔF応答。

CVの変化は、**図3**に示す減衰信号にも反映されています。Aで行ったCVに対応する減衰信号は二重ピークを示し、Bでは三重ピークを示しています。二重ピークは、まず島状成長を伴うZn析出による粗さの増加と、続いて島が層へと変化するにつれて生じる減少と整合しており、これまでに報告されている知見と一致します [3]。Bについては、析出は2段階で起こります。2つ目のステップでPEGが電極から脱離すると、残りのサイトが露出するため粗さも増加し、減衰信号が上昇します(中央のピーク)。その後、Zn析出が完了すると減衰信号は低下します。いずれの場合も、最後のピークはZnの除去と表面のクリーニングに対応します。

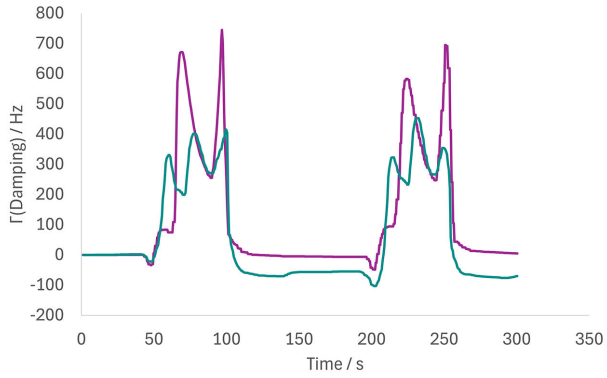


図 3. A(紫)およびB(緑)におけるCV測定中の減衰信号。この図には2サイクルが示されています。

EQCM-Dモニタリングと組み合わせた定電位析出(クロノアンペロメトリー)も、溶液AおよびBで行いました。Aの場合は、カソードピークを越えた電位での析出実験を1回のみ行い、Bの場合は、両方のピークを越えた電位でそれぞれ順に析出を行いました。パラメータの詳細は**表1** をご覧ください。結果を**図4**に示します。

まず、上側の緑と紫の曲線に注目すると最も興味深い点が見えてきます。これらは同じ析出電位(-1.35 V)におけるAおよびBに対応します。析出の最初の20秒間は、予想どおり、PEGが析出速度に明らかな影響を及ぼしています。傾きはPEGがない場合の方がPEGがある場合よりもはるかに大きく、これは制約のないPEGの析出に対応します。最終的には傾きが安定して一致し、これはおそらくバルクのZn析出に対応します。

図4 では、溶液Bで-1.8 Vにて行った析出(下側の緑の曲線)が、溶液Aで測定した曲線とよく一致している点も興味深いです。このことから、 この低い電位ではPEGがもはや電極表面に吸着しておらず、活性サイトの制約を受けることなく析出が進行できることが示唆されます。

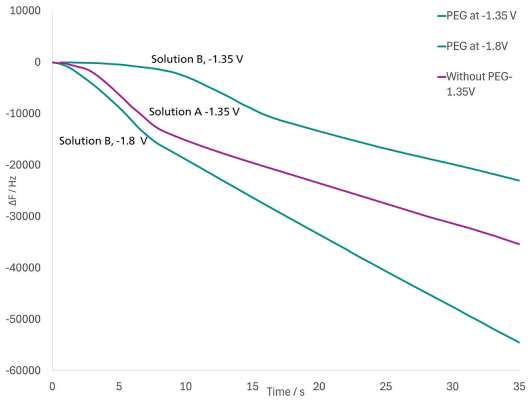


図 4. 溶液AおよびBの、-1.35 Vおよび-1.8 Vにおける析出曲線。わかりやすくするため、最初の約30秒間のみを示しています。

析出後のEISも行いました。ナイキストプロットを重ね合わせて**図5**に示します。緑色はBで-1.35 Vにて析出した後に記録したナイキストプロットで、紫色はAで-1.35 Vにて析出したものです。A(紫)で記録したスペクトルと、Bの-1.8 V(黒)で記録したスペクトルは、溶液Bで記録した2つのプロット(緑と黒)よりもはるかに高い類似性を示していることに注目してください。Bの-1.35 V(緑)で記録したナイキストプロットは、PEGによるブロックのために析出が不完全で、表面の一部が露出したままになっているため、より大きな電荷移動反応を示します。

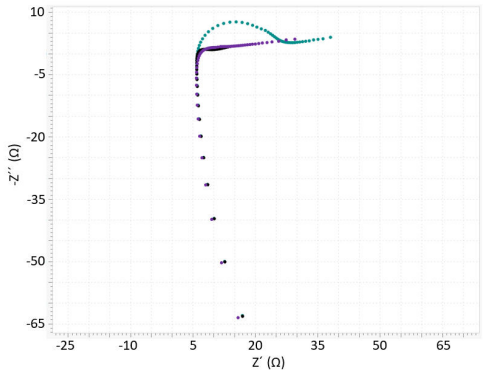


図 5. -1.35 V(紫および緑)と-1.8 V(黒)での析出後の、AおよびBにおけるEIS。

まとめ

コーティング用の金属の電析は複雑なプロセスであり、添加剤とパラメータをかなり綿密に管理する必要があります。本アプリケーションノートでは、EQCM-Dを従来の電気化学的手法と組み合わせて使用することで、析出メカニズムをさらに詳しく調べ、研究者がプロセスを最適化する際に役立つ強力なツールになることを示しました。PEGは電析添加剤として知られており、反応を遅くして、より滑らかな表面をつくる働きがあるとされています。ここでは、EQCM-Dを用いて、実際にそのとおりであることが実証されました。

参考資料

1. Tamurejo-Alonso, P.; González-Martín, M. L.; Pacha-Olivenza, M. Á. 生体医療用途向け電析亜鉛コーティング:形態、腐食、および生物学的挙動。*Materials (Basel)* **2023**, *16* (17), 5985. DOI:10.3390/ma16175985
2. Ballesteros, J. C.; Díaz-Arista, P.; Meas, Y.; 他. ポリエチレングリコール20000の存在下での亜鉛電析。*Electrochimica Acta* **2007**, *52* (11), 3686–3696. DOI:10.1016/j.electacta.2006.10.042
3. Vanoppen, V.; Johannsmann, D.; Hou, X.; 他. 水晶振動子マイクロバランスによるエネルギー貯蔵向け金属電気めっきの探究:レビュー。*Advanced Sensor Research* **2024**, *3* (9), 2400025. DOI:10.1002/adsr.202400025

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階
metrohm.jp@metrohm.jp

構成



Autolab PGSTAT204

The PGSTAT204 combines the small footprint with a modular design. The instrument includes a base potentiostat/galvanostat with a compliance voltage of 20 V and a maximum current of 400 mA or 10 A in combination with the BOOSTER10A. The potentiostat can be expanded at any time with one additional module, for example the FRA32M electrochemical impedance spectroscopy (EIS) module.The PGSTAT204 is an affordable instrument which can be located anywhere in the lab. Analog and digital inputs/outputs are available to control Autolab accessories and external devices are available. The PGSTAT204 includes a built-in analog integrator. In combination with the powerful NOVA software it can be used for most of the standard electrochemical techniques.