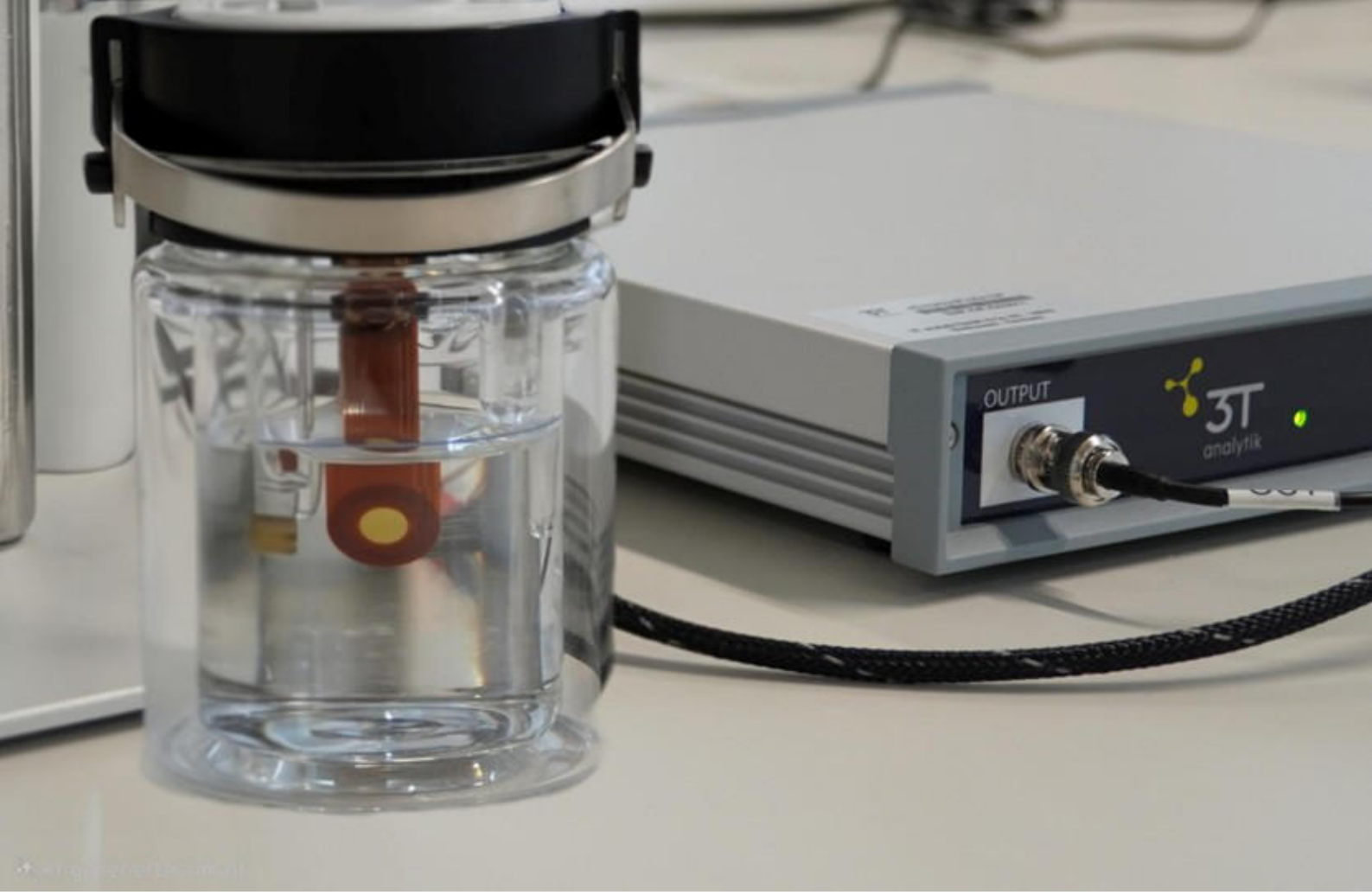

Application Note AN-EC-041

Estudo da deposição de níquel com EQCM-D e EC-Raman

EQCM-D com 3T analytik e Metrohm Autolab

Uma microbalanca de cristal de quartzo eletroquímica com monitoramento de dissipacão (EQCM-D) é um poderoso dispositivo analítico. Diferentemente da EQCM tradicional, que correlaciona apenas as variacões de massa no eletrodo com o sinal eletroquímico, a EQCM-D também correlaciona o amortecimento da oscilacão causado pelo ambiente local. No ar, esse efeito é quase desprezível; porém, quando o cristal é imerso em um eletrólito, há transferência de energia do cristal oscilante para o ambiente local, e o sinal de amortecimento resultante tem valor diagnóstico. Por exemplo, ele pode fornecer informacões sobre a estrutura de camadas eletrodepositadas e como diferentes condicões afetam a camada resultante. A EQCM-D pode ser aplicada a diversas áreas da eletroquímica, incluindo corrosão e energia.

Esta nota de aplicacão descreve o uso da EQCM-D para estudar a deposicão de Ni(OH)2, utilizado em baterias de Ni-MH e em eletrocatálise para a ativacão de pequenas moléculas. A eSorptionProbe da 3T analytik é apresentada tanto em uma configuracão de béquer quanto integrada a uma célula eletroquímica Raman. Ao medir a frequência e o amortecimento (dissipacão) da ressonância fundamental e de múltiplos harmônicos, a eSorption Probe amplia as capacidades analíticas para estudar a deposicão de camadas macias e viscoelásticas em conjunto com medicões eletroquímicas.

AMOSTRA E DETALHES EXPERIMENTAIS

O potenciostato/galvanostato utilizado é um Metrohm Autolab AUT204 equipado com o módulo FRA32M. O sistema EQCM-D é um 3T analytik, eSorptionProbe OS. Com esse sistema, é possível medir a frequência fundamental e vários harmônicos. Esta nota de aplicacão tem como foco a frequência fundamental.

O eletrodo de trabalho consiste em um cristal de EQCM de Au de 10 MHz (área ativa de 19,2 mm2) encapsulado em um substrato plástico, semelhante a um eletrodo serigrafado (ver Figura 1). Ele pode ser montado em uma sonda, que pode então ser inserida na maioria das células eletroquímicas padrão (aqui é utilizada a CORR250.CELL.S), desde que haja uma abertura adequada. Deve-se ter cuidado ao inserir a sonda lentamente no eletrólito, evitando imergir o contato elétrico. Os pacotes de software utilizados são o NOVA, o qGraph e o qGraph Viewer, para associar os dados de QCM-D e eletroquímicos.

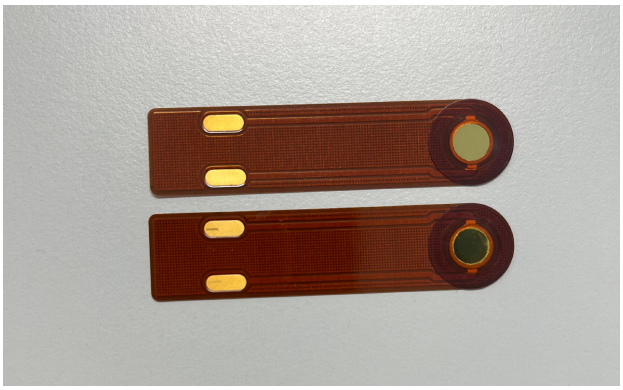

Figura 1. O cristal antes (embaixo) e depois (em cima) da deposição.

Este experimento é composto por três partes. Na primeira, é realizado um experimento de deposicão galvanostática, no qual o níquel é depositado sobre o cristal de ouro na forma de Ni(OH)2; na segunda, é realizado um experimento de voltametria cíclica (CV), no qual a camada depositada é ciclada eletroquimicamente para simular o carregamento/descarregamento real de uma bateria. Os parâmetros de cada experimento estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros utilizados nas partes 1 e 2 deste experimento.

Componente	Parte 1	Parte 2
Técnica	Cronopotenciometria	Voltametria cíclica
Parâmetros	100 µA 300 segundos	Início/Fim: 0 V Superior: 0.9 V Inferior: -0.2 V Taxa de varredura: 0.01 V/s
Célula	Dois eletrodos	Três eletrodos
Eletrodo de trabalho	Cristal de ouro (QCM)	Cristal de ouro (QCM)
Contra-eletrodo	Lâmina de Pt	Lâmina de Pt
Eletrodo de referência	-	Ag/AgCl
Eletrólito	50 mmol/L de $NiSO_4$	0.1 mol/L de NaOH

Nos dois primeiros experimentos, os dados de EQCM-D são registrados simultaneamente com os dados eletroquímicos. Após a medicão, os dados podem ser associados usando as ferramentas disponibilizadas no software qGraph.

Na terceira parte, uma segunda sonda de EQCM-D é inserida em uma célula EC-Raman (DRP-RAMANCELL-M) e submetida a rugosificacão eletroquímica para produzir um substrato SERS; em seguida, as duas primeiras partes do experimento são repetidas combinadas com o monitoramento dos espectros Raman. O desajuste induzido pela luz (do inglês light-induced detuning, LID) afeta a coleta simultânea de dados de EQCM e Raman, de modo que os espectros são coletados apenas antes e depois da ciclagem do filme entre Ni(OH)2 e NiOOH, que é mais ativo em Raman. Existem estratégias na literatura para contornar esse efeito, mas elas não foram testadas aqui [1].

Os parâmetros da rugosificacão eletroquímica estão resumidos na Tabela 2. Um sistema i-Raman Plus 532H (Metrohm) é utilizado para coletar os espectros Raman, com 100% da potência do laser, tempo de integracão de 20 s, com média de três medicões. Em um dos casos, o plugin de linha do tempo (timeline), junto com o acionamento por entrada/saída digital (DIO) do AUT204, é utilizado para coletar espectros Raman enquanto a tensão é alterada em degraus em um experimento de cronoamperometria (CA).

Tabela 2. Parâmetros utilizados na rugosificacão eletroquímica

Componente	Parte 3
Técnica	Cronoamperometria (CA), voltametria de varredura linear (LSV)
Parâmetros	Repetir 25x, -0.3 V (CA, 30s) -0.3 a 1.2 V, 10 mV/s (LSV) 1.2 V (CA, 60s) 1.2 a -0.3 V, 10 mV/s (LSV)
Célula	DRP-RAMANCELL-M
Eletrodo de trabalho	Cristal de ouro (QCM)
Contra-eletrodo	Fio de Pt
Eletrodo de referência	Ag/AgCl
Eletrólito	0.1 mol/L de KCl

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Parte 1 – Experimento de deposicão

A Figura 2 mostra os dados eletroquímicos e de EQCM-D sincronizados. O potencial (verde) cai rapidamente antes de atingir um estado estacionário, o que é consistente com a maioria dos experimentos de cronopotenciometria. São mostrados a queda correspondente no sinal de QCM (cinza) e as pequenas variacões no sinal de amortecimento (laranja).

Espera-se que a camada de hidróxido de níquel depositada seja rígida, o que é confirmado pelo amortecimento insignificante (<10% do desvio de frequência). Isso significa que o modelo de Sauerbrey pode ser aplicado com um alto grau de confianca quanto à sua precisão [2]. Para camadas menos rígidas, a modelagem viscoelástica proporciona maior precisão na interpretacão dos dados. A análise baseada em qualquer uma das opcões está disponível no software qGraph Viewer.

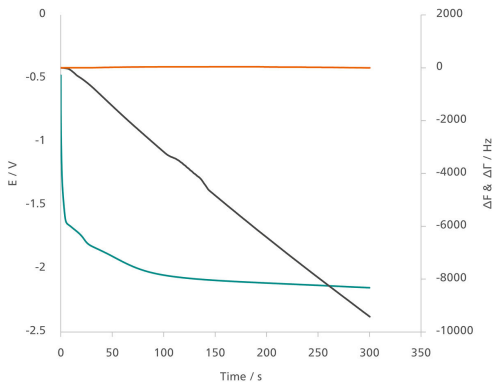

Figura 2. Sinais sincronizados de potencial (E vs. tempo, verde), frequência de ressonância (cinza) e amortecimento (laranja), registrados ao longo da deposição.

A deposicão é acompanhada por uma variacão na frequência de ressonância de aproximadamente -9500 Hz. Usando a Equacão de Sauerbrey (abaixo), isso corresponde a cerca de 41.000 ng/cm2 depositados sobre o cristal.

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

Onde Cf = 4,3 ng cm−2 Hz−1 é o coeficiente de sensibilidade para esse cristal, e Δϕ = Δm / Aq representa a densidade de área. A espessura da camada pode então ser calculada dividindo Δϕ pela densidade do material ρ.

O sinal de amortecimento **(Figura 3)** fornece informacões úteis sobre a topografia da superfície. Para camadas viscoelásticas, como polímeros, o amortecimento geralmente resulta de perdas de energia dissipativas devido à deformacão do material adsorvido. Para as camadas rígidas analisadas neste estudo, no entanto, o mecanismo é bastante diferente. Aqui, o amortecimento (ou dissipacão) vem de interacões hidrodinâmicas entre a superfície rugosa e o eletrólito ao redor [2].
Uma superfície mais rugosa ou porosa leva a uma interacão maior e, portanto, a uma variacão maior no sinal de amortecimento. Para uma camada rígida, existem apenas alguns cenários possíveis conforme a deposicão avanca:

1. O sinal de amortecimento simplesmente aumenta de forma constante; isso ocorre quando a camada é espessa, rugosa, e também há formacão de dendritas.
2. O sinal de amortecimento aumenta, mas atinge um máximo, correspondendo a uma superfície menos rugosa e sem dendritas.
3. O sinal aumenta inicialmente e depois retorna a zero, correspondendo a uma camada rígida simples e plana [2].

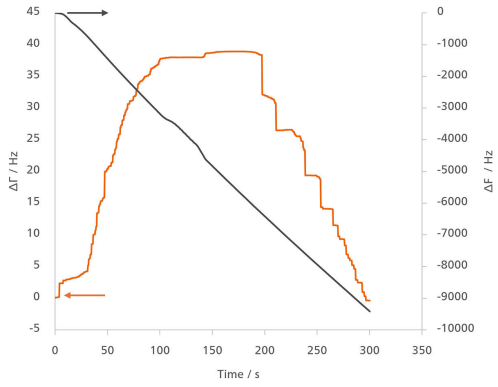

Figura 3. Vista aproximada do sinal de amortecimento (laranja) (frequência fundamental, F1), registrado durante a deposição eletroquímica. Em cinza, é mostrada a frequência de ressonância.

A Figura 3 mostra claramente que o cenário final ocorre neste experimento. O sinal de amortecimento aumenta inicialmente à medida que ilhas (de Ni(OH)2) se formam no eletrodo no início da deposicão, criando uma rugosidade artificial que permite as interacões hidrodinâmicas necessárias. Conforme a deposicão avanca, as ilhas eventualmente se transformam em uma camada 'completa', as interacões desaparecem, e o sinal de amortecimento retorna a zero.

Parte 2 – Experimento de voltametria cíclica

A camada depositada pode ser ciclada, de acordo com:

$Ni(OH)_2 + OH^- \leftrightarrow NiOOH + H_2O + e^-$

Essa reacão é a base da reacão de cátodo em baterias de Ni-MH. A ciclagem produz uma variacão de massa mensurável na camada de Ni(OH)2, à medida que o hidróxido é oxidado a oxi-hidróxido e vice-versa. Durante a ciclagem de oxidacão-reducão, aproximadamente 1500 ng/cm2 são adicionados ou removidos de forma reversível, correspondendo a uma variacão de ±3 nm na espessura da camada. Isso se deve, em grande parte, à intercalacão de água e cátions do eletrólito na estrutura durante a ciclagem. Nesse caso, tanto o sinal de amortecimento quanto o de frequência também retornam a quase zero, indicando que esse é um processo amplamente reversível [4].

É simples associar os dados eletroquímicos aos dados de QCM usando as ferramentas disponíveis no software qGraph Viewer, permitindo uma sincronizacão fácil entre os dois sinais. Isso é mostrado na Figura 4. Com o pequeno número de varreduras realizadas, as variacões no sinal de massa (assim como no sinal eletroquímico) são reversíveis. No entanto, variacões no sinal de massa ou de amortecimento em decorrência da ciclagem podem ser um indicador precoce de reacões paralelas, além de serem um auxílio poderoso para estudar deformacões de eletrodo e caracterizar eletrodos mecanicamente in situ [5,6].

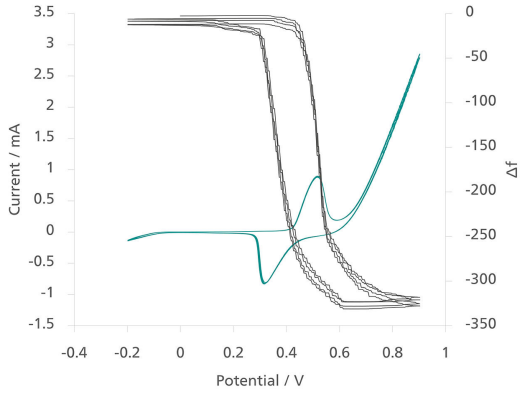

Figura 4. Sinais sincronizados de CV (verde) e EQCM (cinza).

Parte 3 – EC-Raman

Na Figura 5, é mostrada a célula EC-Raman utilizada nesta parte do experimento. Ela está montada na posicão no suporte da sonda Raman.

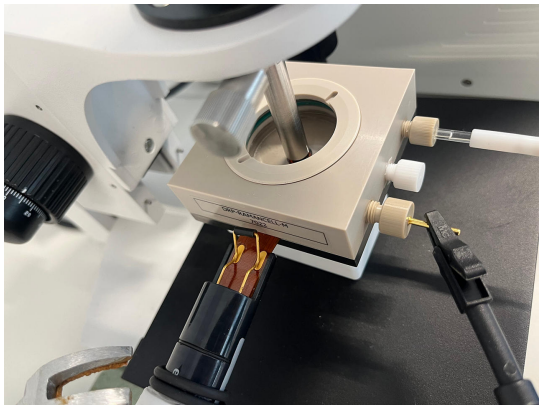

Figura 5. Célula EC-Raman com a sonda Raman e o suporte da sonda no centro. Nas laterais da célula, são visíveis os eletrodos e a sonda de EQCM-D.

Após a rugosificacão do substrato SERS, uma camada de Ni(OH)2 é depositada, que, de acordo com os dados de EQCM, tem espessura aproximadamente igual à da parte 1. A camada é então ciclada aplicando-se o potencial adequado por 30 s para oxidá-la suficientemente a NiOOH (0,65 V) ou reduzi-la a Ni(OH)2 (-0,2 V). Espectros Raman são coletados em cada potencial e são mostrados na Figura 6. Enquanto o Ni(OH)2 parece ser inativo em Raman na região de 200–800 cm–1, o NiOOH apresenta dois picos em 476 e 556 cm–1. Uma cronoamperometria EC-Raman em quatro etapas de 30 segundos, em -0,2, 0, 0,3 e 0,6 V, também é realizada, comprovando a transformacão.

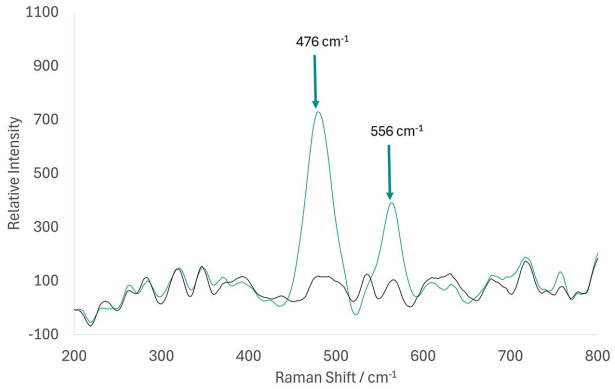

Figura 6. EC-Raman, conduzido a -0,2 V (cinza) e 0,65 V (verde), correspondendo à ciclagem eletroquímica de $Ni(OH)_2$ em NiOOH.

CONCLUSÃO

É apresentado um sistema para EQCM-D, composto por um Metrohm Autolab AUT204 e uma 3T analytik eSorptionProbe OS. O sistema é versátil e de fácil manuseio, com a sonda podendo ser inserida em uma variedade de células diferentes, e o eletrodo sendo compatível com diversos produtos químicos. Nesta nota de aplicacão, o sistema é aplicado com sucesso à deposicão e posterior ciclagem eletroquímica de hidróxido de níquel, demonstrando sua utilidade para aplicacões em baterias.

A versatilidade e o poder do sistema de sonda EQCM-D são ainda mais comprovados ao integrá-lo a uma célula EC-Raman, abrindo novos caminhos de pesquisa com o uso do sistema, sendo o monitoramento in situ simultâneo dos sinais Raman e de EQCM uma opcão extremamente poderosa.

REFERÊNCIAS

1. Ortner, P.; Umlandt, M.; Lomadze, N.; et al. Artifact Correction of Light Induced Detuning in QCM-D Experiments. *Anal. Chem.* **2023**, *95* (42), 15645–15655. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02814.
2. 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. https://doi.org/10.1002/adsr.202400025.
3. *Realizing Two-Electron Transfer in Ni(OH)2 Nanosheets for Energy Storage | Journal of the American Chemical Society*. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c13523 (accessed 2025-08-19).
4. Wu, T.-H.; Scivetti, I.; Chen, J.-C.; et al. Quantitative Resolution of Complex Stoichiometric Changes during Electrochemical Cycling by Density Functional Theory-Assisted Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (4), 3347–3357. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02386.
5. Levi, M. D.; Daikhin, L.; Aurbach, D.; et al. Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (EQCM-D) for in-Situ Studies of Electrodes for Supercapacitors and Batteries: A Mini-Review. *Electrochemistry Communications* **2016**, *67*, 16–21. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.03.006.
6. Shpigel, N.; Levi, M. D.; Aurbach, D. EQCM-D Technique for Complex Mechanical Characterization of Energy Storage Electrodes: Background and Practical Guide. *Energy Storage Materials* **2019**, *21*, 399–413. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.026.

CONTACT

Metrohm Brasil
Rua Minerva, 161
05007-030 São Paulo
metrohm@metrohm.com.br

CONFIGURACÃO



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.