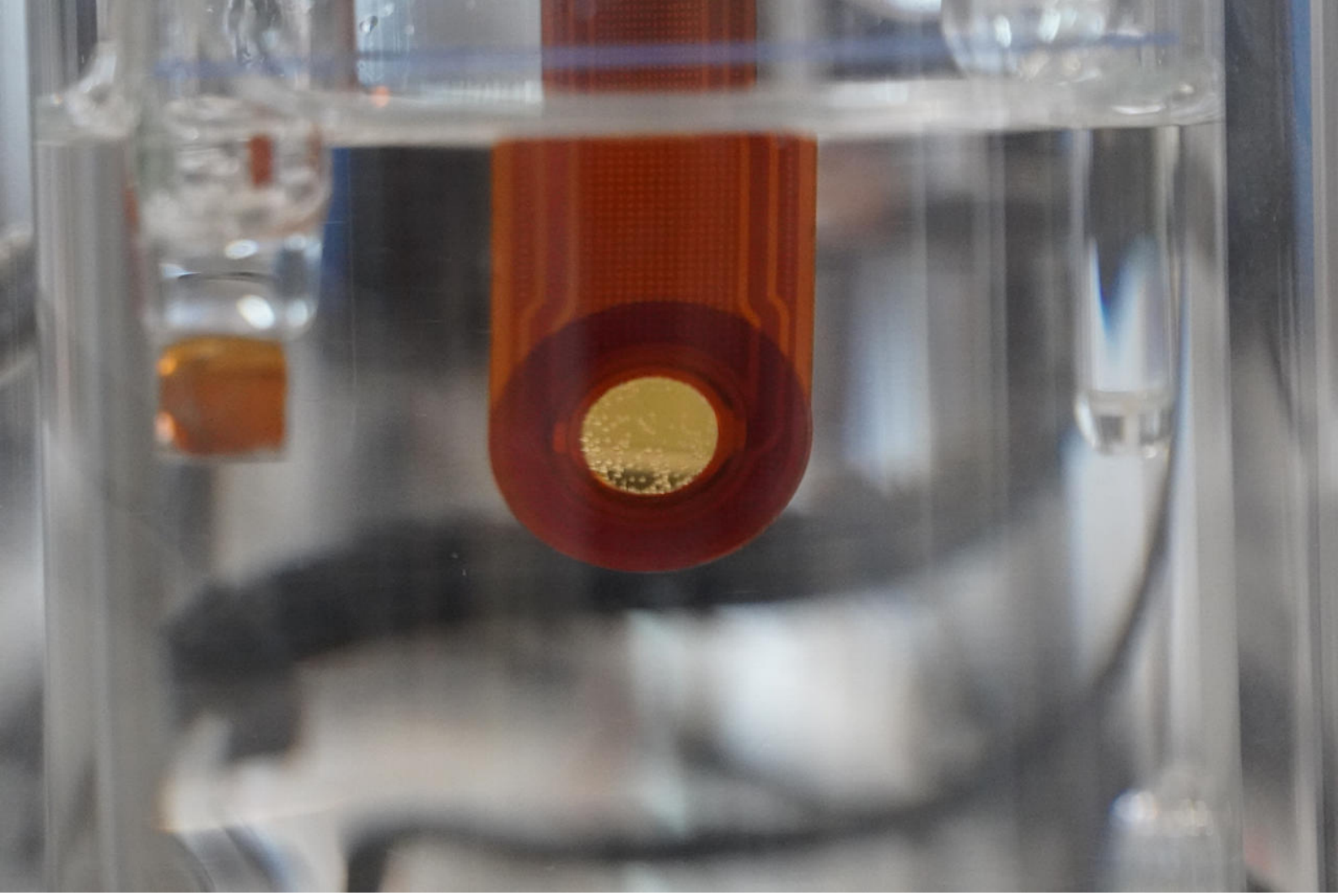


Application Note AN-EC-042

Estudando revestimentos de zinco com EQCM-D e EIS

EQCM-D com 3T analytik e Metrohm Autolab

Em um trabalho anterior (AN-EC-041), a eSorptionProbe, que funciona naturalmente como o eletrodo de trabalho em uma configuracão de béquer, foi apresentada e demonstrada para estudos de deposicão eletroquímica e ciclagem de um material relevante para baterias.

Ao monitorar simultaneamente a frequência e o amortecimento (dissipacão) na ressonância fundamental e em múltiplos harmônicos, esta plataforma de EQCM-D (microbalanca de cristal de quartzo eletroquímica com monitoramento de dissipacão) permite a caracterizacão detalhada da formacão de camadas moles e viscoelásticas em combinacão com medicões eletroquímicas, incluindo EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica). A corrosão também foi apresentada como uma área de aplicacão adicional para a EQCM-D.

Com base nessas capacidades, o presente estudo estende o uso da eSorptionProbe à deposicão eletroquímica de zinco. Nesta Nota de Aplicacão, o mesmo sistema é aplicado à deposicão e ao estudo de revestimentos de Zn na presenca e na ausência de um aditivo comum, o polietilenoglicol (PEG).

INTRODUÇÃO

Os revestimentos de zinco são industrialmente relevantes para proteger o aco contra a corrosão. Por ser um elemento biocompatível já presente no corpo humano, é particularmente relevante no revestimento de equipamentos médicos e implantes para uso humano [1].

A eletrodeposicão é a forma mais comum de preparar revestimentos de Zn de alta qualidade em substratos metálicos. A eletrodeposicão pode ser controlada, até certo ponto, não apenas pelos parâmetros eletroquímicos, mas também por aditivos presentes no eletrólito. Esses aditivos são projetados para melhorar as propriedades morfológicas finais do revestimento para a aplicacão exigida.

AMOSTRA E DETALHES EXPERIMENTAIS

O potenciostato/galvanostato utilizado neste estudo foi um Metrohm Autolab AUT204 equipado com o módulo FRA32M. O sistema de EQCM-D foi uma eSorptionProbe OS da 3T analytik. A frequência fundamental, assim como vários harmônicos, pode ser medida com esse sistema. O eletrodo de trabalho consiste em um cristal de Au para EQCM de 10 MHz encapsulado em um substrato plástico, semelhante em construcão a um eletrodo impresso, que pode ser montado em uma sonda. A sonda pode então ser inserida em praticamente qualquer célula eletroquímica padrão, desde que haja uma abertura SGJ 14/16 disponível. Deve-se tomar cuidado para inserir a sonda lentamente no eletrólito e não imergir o contato elétrico. Os pacotes de software utilizados foram o NOVA, o qGraph e o qGraph Viewer para associar os dados de QCM-D e eletroquímicos.

Neste experimento, foram usadas duas solucões: (A) 0,01 mol/L de ZnCl2 e 2,8 mol/L de KCl; e (B) 0,01 mol/L de ZnCl2, 2,8 mol/L de KCl e 10–3 mol/L de PEG (mw ~6000). As seguintes medicões foram feitas em cada solucão: voltametria cíclica (CV), cronoamperometria (CA) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os parâmetros estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros usados neste experimento.

Solucão	A	B
Composicão do eletrólito	0,01 mol/L de ZnCl2, 2,8 mol/L de KCl	0,01 mol/L de ZnCl2, 2,8 mol/L de KCl e 10–3 mol/L de PEG
Técnica – CA	-1.35 V, 90 s	-1.35 e -1.8 V, 90 s
Técnica – CV	Início/Parada: 0 V Superior: 0.5 V Inferior: -1.8 V Taxa de varredura: 30 mV/s	
Técnica – EIS	Offset de CC: 0 V vs OCP Frequência: 100 kHz a 0.1 Hz Amplitude: 10 mV RMS	

Foi utilizada uma célula de três eletrodos, composta pelo cristal de Au do QCM como WE, um CE de Pt e um eletrodo de referência de Ag/AgCl.
O eletrólito foi desgaseificado com nitrogênio por pelo menos 45 minutos antes de cada medicão, e o espaco superior da célula foi mantido continuamente sob nitrogênio. Isso permitiu que as medicões fossem realizadas em um ambiente com baixo teor de oxigênio — uma vantagem importante, já que a desgaseificacão geralmente não é viável em outras configuracões de EQCM-D que utilizam câmaras estáticas ou células de fluxo. Consequentemente, a eSorptionProbe OS oferece uma forma mais eficaz de manter essas condicões controladas em comparacão com as configuracões convencionais de célula de fluxo para EQCM-D.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Primeiramente, a voltametria cíclica foi realizada usando os parâmetros listados na Tabela 1. Os resultados são mostrados na Figura 1.
No caso de A, na varredura catódica é detectado um único pico em -1,23 V, correspondente à deposicão não inibida de Zn2+ para formar uma camada de Zn.
Na varredura reversa, há um pico de dissolucão em -0,8 V, correspondente à remocão da camada de Zn. Nesse caso, durante o ciclo, a deposicão do Zn é acompanhada por uma alteracão na frequência de ressonância de cerca de -44.000 Hz, que, pela Equacão de Sauerbrey (abaixo), corresponde a cerca de 190.000 ng/cm2 depositados sobre o cristal.

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

Aqui, o termo 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.

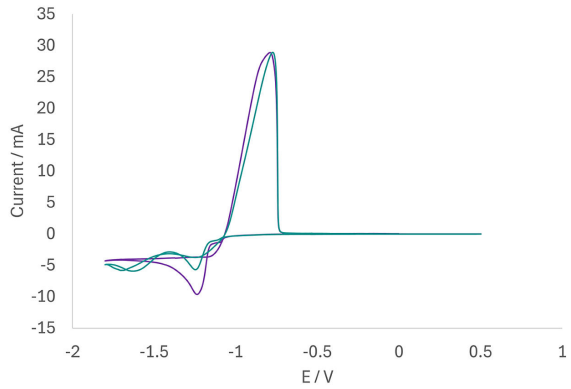


Figura 1. CVs das soluções A (roxo) e B (verde).

A variacão no amortecimento permanece bem abaixo de 10% da variacão de frequência correspondente, um limiar característico do comportamento de camada rígida ao qual o modelo de Sauerbrey se aplica. Assim, considerando a densidade do Zn, de 7,13 g cm−3, a espessura da camada pode ser calculada em cerca de 268 nm. O sinal de amortecimento também permite estimar que uma monocamada tem uma espessura de cerca de 0,3 nm, devido à alteracão na frequência de ressonância de cerca de 54 Hz, sem alteracão no sinal de amortecimento.

No caso de B, a introducão de PEG no eletrólito reduz o primeiro pico catódico a uma altura que é cerca da metade da original. Observa-se um pequeno deslocamento, agora mais próximo de -1,24 V. Um segundo pico é observado em um potencial mais negativo, de -1,63 V. O pico de dissolucão, nesse caso, está em -0,78 V. A alteracão no voltamograma cíclico com a adicão de PEG também é observada na literatura [2]. As características novas e alteradas são atribuídas à adsorcão do PEG na superfície do eletrodo, que bloqueia alguns dos sítios ativos — daí a menor altura do pico. A segunda etapa catódica corresponde ao preenchimento dos sítios ativos que são liberados quando ocorre a desorcão do PEG nesse potencial negativo, além da deposicão de Zn em massa.

A Figura 2 mostra a variacão na frequência de ressonância em funcão do potencial. Isso indica que a deposicão de Zn é mais lenta na presenca de PEG, como evidenciado pela menor inclinacão da variacão de frequência (curva verde vs. roxa).

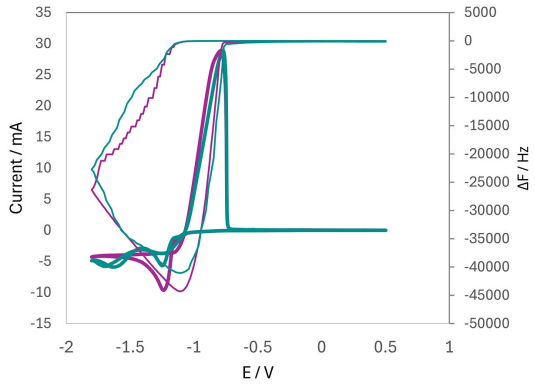


Figura 2. Resposta de ΔF durante a CV nas soluções A (roxo) e B (verde).

A alteracão na CV também se reflete no sinal de amortecimento, mostrado na Figura 3. O sinal de amortecimento correspondente à CV realizada em A mostra um pico duplo, enquanto em B mostra um pico triplo. Um pico duplo é consistente, primeiro, com o aumento da rugosidade devido à deposicão de Zn, por meio da formacão de ilhas, e depois com uma queda subsequente à medida que as ilhas se convertem em camadas, consistente com achados relatados anteriormente [3]. Em relacão a B, a deposicão ocorre em duas partes. Quando o PEG é desorvido do eletrodo na segunda etapa, isso também aumenta a rugosidade à medida que os sítios remanescentes são expostos, provocando um aumento no sinal de amortecimento (pico do meio), que em seguida cai quando a deposicão de Zn é concluída. Em ambos os casos, o último pico corresponde à remocão do Zn e à limpeza da superfície.

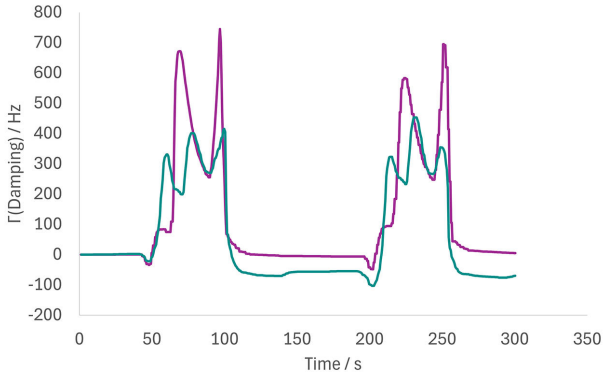


Figura 3. Sinal de amortecimento ao longo da CV em A (roxo) e B (verde). Há dois ciclos mostrados nesta figura.

A deposicão potenciostática (cronoamperometria) em conjunto com o monitoramento por EQCM-D também foi realizada nas solucões A e B. No caso de A, apenas um experimento de deposicão foi feito após o pico catódico, enquanto em B a deposicão foi feita após ambos os picos, sucessivamente. Veja a Tabela 1 para os detalhes dos parâmetros. Os resultados são mostrados na Figura 4.

O mais interessante é considerar primeiro as curvas superiores, verde e roxa. Elas correspondem a A e B no mesmo potencial de deposicão (-1,35 V). Nos primeiros 20 segundos da deposicão, o PEG impacta claramente a taxa de deposicão, como esperado. A inclinacão é muito maior sem PEG do que com PEG, correspondendo à deposicão sem restricão do PEG. Com o tempo, a inclinacão se estabiliza e se equipara, o que provavelmente corresponde à deposicão de Zn em massa.

Na Figura 4, também é interessante notar que a deposicão realizada na solucão B, mas a -1,8 V (curva verde inferior), corresponde muito bem com a curva medida para a solucão A. Isso sugere que, nesse potencial mais baixo, o PEG não está mais adsorvido na superfície do eletrodo, e a deposicão pode ocorrer no mesmo ritmo, sem restricão dos sítios ativos.

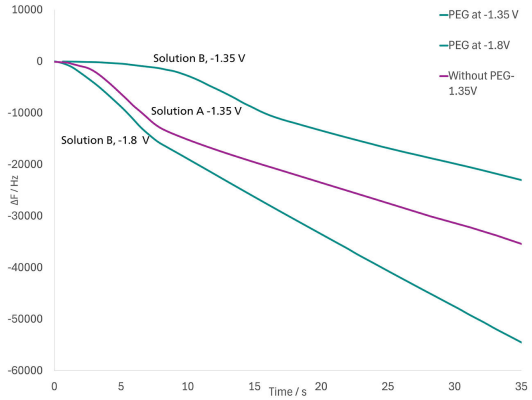


Figura 4. Curvas de deposição para as soluções A e B, a -1,35 V e -1,8 V. Para maior clareza, são mostrados apenas os primeiros ~30 segundos.

A EIS após a deposicão também foi realizada. Os diagramas de Nyquist estão sobrepostos e são mostrados na Figura 5. Em verde está o diagrama de Nyquist registrado após a deposicão em B a -1,35 V, e em roxo a deposicão em A a -1,35 V. Observe que o espectro registrado para A (roxo) e para B a -1,8 V (preto) apresentam um grau de semelhanca muito maior do que os dois diagramas registrados para a solucão B (verde e preto). O diagrama de Nyquist registrado a -1,35 V em B (verde) mostra uma reacão de transferência de carga maior, porque a deposicão está incompleta devido ao bloqueio do PEG, que deixa parte da superfície exposta.

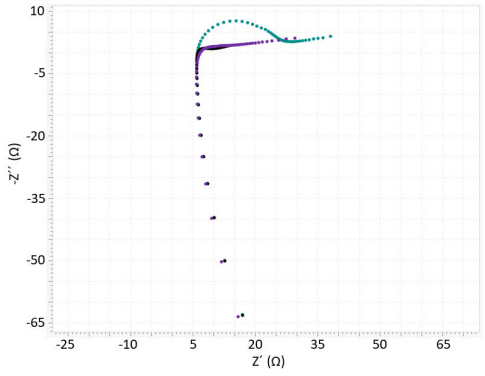


Figura 5. EIS em A e B após deposição a -1,35 V (roxo e verde) e -1,8 V (preto).

CONCLUSÃO

A eletrodeposicão de metais para revestimentos é um processo complexo que exige um gerenciamento considerável de aditivos e parâmetros. Esta Nota de Aplicacão mostra como a EQCM-D pode ser usada em conjunto com técnicas eletroquímicas tradicionais como uma ferramenta poderosa para investigar mais a fundo os mecanismos de deposicão e ajudar os pesquisadores a otimizar o processo. O PEG é um aditivo de eletrodeposicão conhecido, que supostamente atua desacelerando a reacão e produzindo uma superfície mais lisa. Aqui, comprova-se que isso é de fato o caso, usando a EQCM-D.

REFERÊNCIAS

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 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.