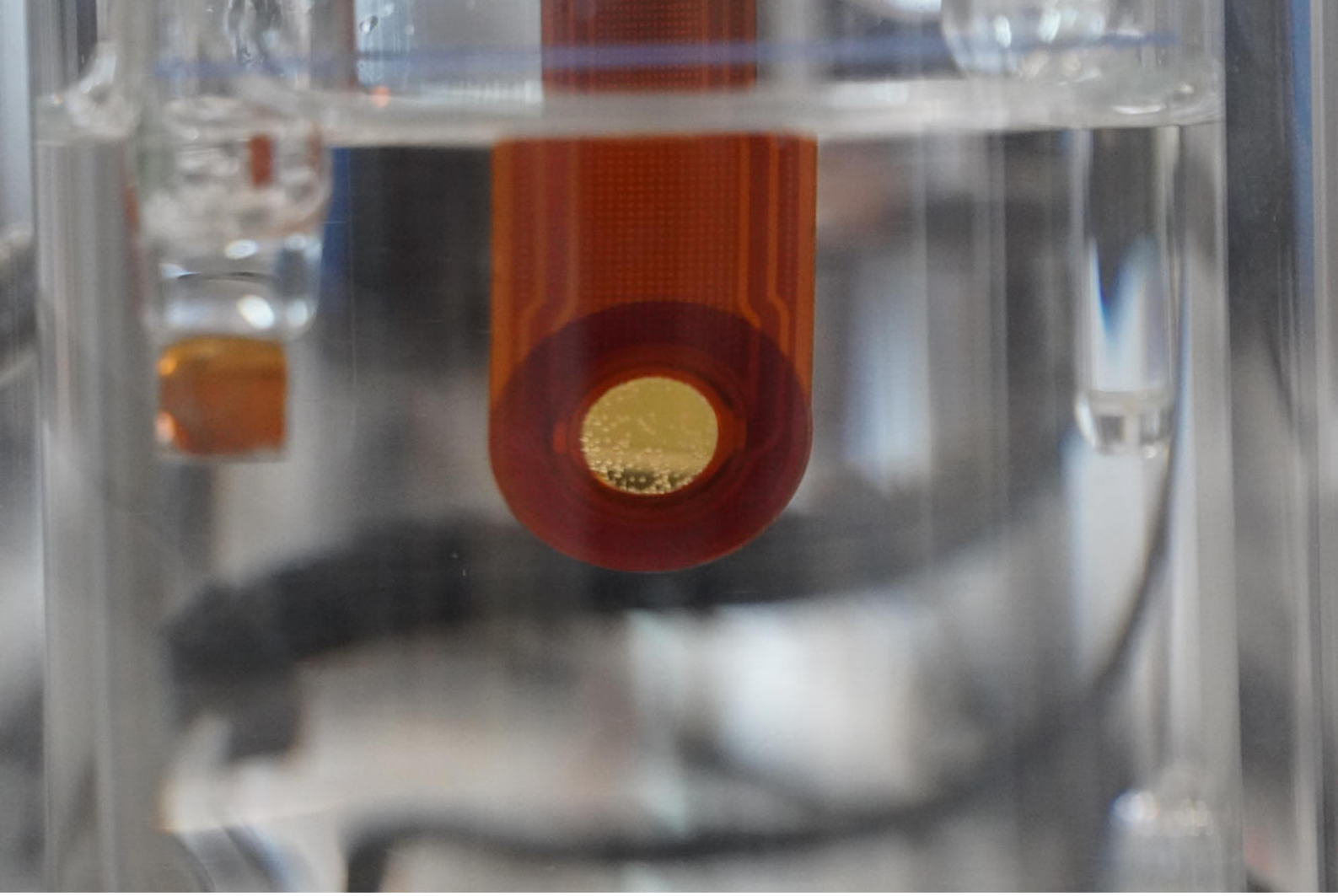


Application Note AN-EC-042

联用 EQCM-D 与 EIS 研究锌镀层

3T EQCM-D与瑞士万通 Autolab 联用测试

前期研究(AN-EC-041)介绍了 eSorptionProbe 探针,该探针可直接在烧杯体系中充当工作电极,并已应用于电池相关材料的电沉积与循环性能研究。

这套耗散型电化学石英晶体微天平(EQCM-D)平台可同步采集基频与多个倍频下的频率、耗散信号,结合电化学测试(包含电化学阻抗谱 EIS),能够对柔性黏弹性薄膜的生长过程开展精细表征;同时相关文献也表明 EQCM-D 可拓展应用于腐蚀领域研究。

基于上述技术优势,本研究将 eSorptionProbe 探针进一步应用于锌的电化学沉积研究。本应用报告采用该套测试系统,分别在有无常用添加剂聚乙二醇(PEG)的电解液体系下,实现锌镀层的电沉积与性能研究。

引言

锌镀层在工业领域主要用于钢材防腐保护。锌是人体本身含有的生物相容性元素,因此在医用器械与人体植入物防护涂层领域具备重要应用价值 [1]。

电沉积是在金属基底上制备高品质锌镀层最常用的方法。电沉积过程不仅可通过电化学参数进行调控,电解液中的添加剂同样会对沉积行为产生显著影响。这类添加剂的作用是改善镀层最终微观形貌,使其满足实际应用需求。

样品与实验详情

本研究使用的电化学工作站为瑞士万通 Autolab 204,并搭载 FRA32M 阻抗模块;EQCM-D 系统采用 3T analytik eSorptionProbe OS。该系统可同步采集基频以及多个倍频频率信号。工作电极为封装在塑料基底内的 10 MHz EQCM 金晶振片,结构与丝网印刷电极类似,可装配至探针上。只要电解池具备 SGJ 14/16 标准接口,该探针几乎可适配各类常规电化学电解池。注意:探针应当缓慢浸入电解液,不可让电气接触部位接触溶液。配套软件为 NOVA、qGraph 以及 qGraph Viewer,用于实现石英晶体微天平(QCM-D)数据与电化学数据关联分析。

本实验配制两种电解液:(A) 0.01 mol/L 氯化锌 + 2.8 mol/L 氯化钾;(B) 0.01 mol/L 氯化锌 + 2.8 mol/L 氯化钾 + 103 mol/L 聚乙二醇(分子量约 6000)。针对两种电解液分别开展三类测试:循环伏安法(CV)、计时电流法(CA)与电化学阻抗谱(EIS),相关实验参数如表 1 所示。

表 1 本实验所用测试参数

项目	溶液 A	溶液 B
电解液组分	0.01 mol/L 氯化锌,2.8 mol/L 氯化钾	0.01 mol/L 氯化锌,2.8 mol/L 氯化钾,103 mol/L 聚乙二醇
测试方法 —— 计时电流法(CA)	-1.35 V,持续 90 s	-1.35 V、-1.8 V,各持续 90 s
测试方法 —— 循环伏安法(CV)	起始 / 终止电位:0 V 上限电位:0.5 V 下限电位:-1.8 V 扫描速率:30 mV/s	参数同左侧
测试方法 —— 电化学阻抗谱(EIS)	直流偏置:相对于开路电位 0 V 频率区间:100 kHz ~ 0.1 Hz 交流幅值:10 mV(均方根值)	参数同左侧

实验采用三电极电解体系:QCM 金晶振片作为工作电极(WE),铂电极为对电极(CE),银 / 氯化银电极为参比电极。

每次测试前,电解液通入氮气至少 45 min 进行除氧处理,并且电解池上部气相空间持续通入氮气保护,从而实现低氧环境下开展测试。这是一项重要优势,因为采用密闭腔体或流通池结构的其他 EQCM-D 装置通常难以实现充分除氧。

因此,相较于传统 EQCM-D 流通池配置,eSorptionProbe OS 能够更有效地维持上述受控实验条件。

结果与讨论

首先按照表 1 所列参数开展循环伏安测试,测试结果如图 1 所示。

对于溶液 A,阴极扫描过程中在 - 1.23 V 处观测到单一还原峰,对应锌离子不受抑制地还原沉积形成金属锌层。

反向扫描时,在 - 0.8 V 出现溶出峰,对应锌镀层的阳极剥离。该次循环过程中,锌沉积引发晶振共振频率变化约 - 44000 Hz。依据下文索尔布雷(Sauerbrey)方程计算,晶振表面负载质量约为 190000 ng/cm2。

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

式中,Cf=4.3 ng·cm2·Hz1 为本晶振的灵敏度系数;Δϕ=Δm/Aq 代表面密度。将面密度 Δϕ 除以材料密度 ρ,即可计算得到薄膜厚度。

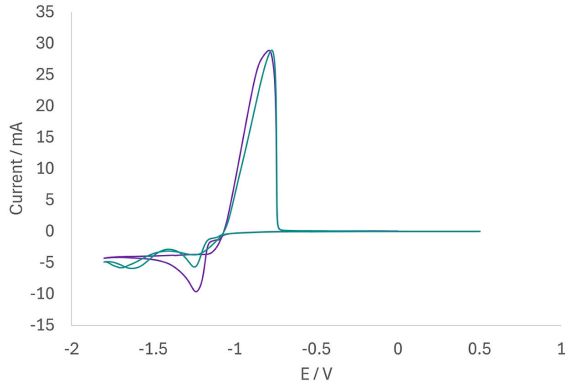


图1. 溶液 A（紫色曲线）与溶液 B（绿色曲线）的循环伏安曲线。

耗散信号变化量远小于对应频率偏移量的 10%,该阈值判定标准表明体系满足刚性膜特征,可适用索尔布雷(Sauerbrey)模型。结合锌的密度 7.13 g·cm3,计算得到膜厚约为 268 nm。依据共振频率变化约 54 Hz、且耗散信号无明显变化这一现象,结合耗散信号数据估算,单层锌原子层厚度约 0.3 nm。

对于溶液 B,电解液中引入聚乙二醇(PEG)后,首个阴极峰峰高缩减至原先的一半左右,峰位略微偏移至 - 1.24 V 附近;在更负的 - 1.63 V 电位处观测到第二个阴极峰,溶出峰电位为 - 0.78 V。已有文献同样报道过添加 PEG 后循环伏安曲线出现此类变化 [2]。上述新特征曲线变化源于 PEG 在电极表面发生吸附:初始阴极反应过程受到 PEG 阻碍,PEG 占据部分活性位点,因此还原峰峰值降低;第二个阴极过程对应该负电位下 PEG 发生脱附,被释放的活性位点重新参与反应,同时持续发生本体锌沉积。

图 2 展示共振频率随电位的变化关系。对比绿色曲线(溶液 B)与紫色曲线(溶液 A)可见,添加 PEG 后频率变化曲线斜率变小,证明 PEG 存在条件下锌的沉积速率有所降低。

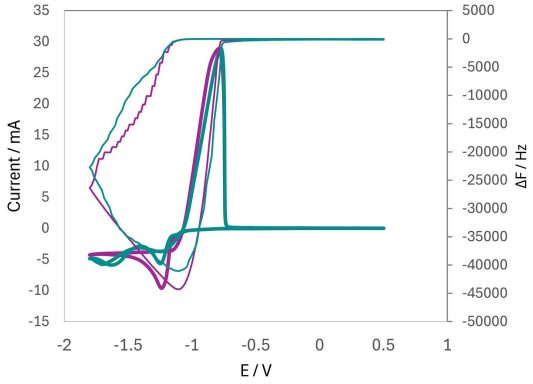


图2. 溶液 A（紫色）与溶液 B（绿色）开展循环伏安测试过程中的频率偏移 ΔF 响应曲线。

循环伏安测试中的曲线变化同样体现在耗散信号上,如图 3 所示。溶液 A 测试对应的耗散信号呈现双峰特征,而溶液 B 则为三峰。双峰现象可以解释为:首先,锌以岛状形式沉积,电极表面粗糙度增大;随后锌岛相互连接形成连续薄膜,粗糙度随之下降,该规律与已有文献报道一致 [3]。

对于溶液 B,锌沉积分为两个阶段。第二阶段 PEG 从电极表面脱附,裸露出新的活性位点,使表面粗糙度再次上升,耗散信号随之升高(中间峰);锌沉积完成后,耗散信号再次下降。两种电解液体系曲线的最后一个峰均对应锌的阳极溶出,电极表面恢复洁净状态。

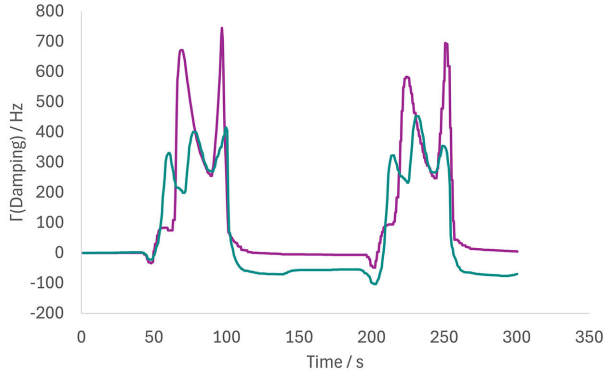


图3. 溶液 A（紫色）与溶液 B（绿色）开展循环伏安测试全过程的耗散信号，图中展示两轮循环。

研究同时对溶液 A、B 开展恒电位沉积(计时电流法)测试,并同步进行 EQCM-D 监测。对于溶液 A,仅选取阴极还原峰对应的电位进行沉积实验;而溶液 B 依次在两个阴极峰对应电位下开展沉积测试,详细参数如表 1 所示,测试结果见图 4。

首先重点对比上方绿色曲线与紫色曲线,两组分别对应溶液 A 与溶液 B 在相同沉积电位(-1.35 V)下的测试结果。沉积初始 20 s 内,可以明显看出 PEG 对沉积速率存在显著影响。不含 PEG 体系的曲线斜率更大,对应不受抑制的锌沉积过程;随着反应持续进行,两条曲线斜率逐渐趋于一致,该阶段大概率对应锌的本体持续沉积。

从图 4 还可以观察到:溶液 B 在 - 1.8 V 电位下进行沉积(下方绿色曲线),其变化趋势与溶液 A 的曲线高度重合。这表明在该更负电位条件下,PEG 不再吸附于电极表面,活性位点不再受到限制,锌沉积可以不受阻碍地持续进行。

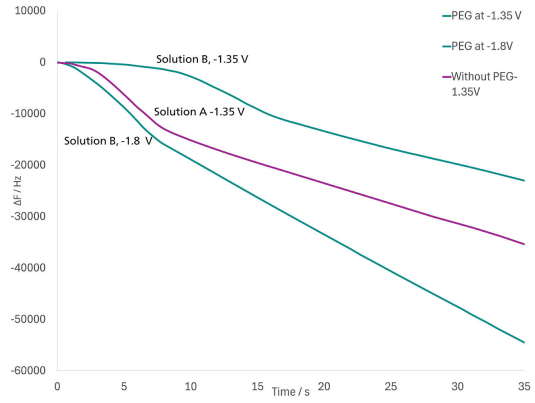


图4. 溶液 A、B 分别在 - 1.35 V 与 - 1.8 V 条件下的沉积曲线。为便于观察，图中仅展示前 30 s 数据。

沉积结束后同步开展电化学阻抗谱测试,各组奈奎斯特曲线叠加如图 5 所示。绿色曲线为溶液 B 在 - 1.35 V 沉积后的奈奎斯特图;紫色曲线为溶液 A 在 - 1.35 V 沉积后的测试结果。

可以发现:溶液 A(紫色)、溶液 B 在 - 1.8 V 条件下(黑色)测得的图谱相似度很高;而溶液 B 两组测试(绿色、黑色)曲线差异明显。

溶液 B 在 - 1.35 V 条件下测得的奈奎斯特图呈现更大的电荷转移弧。原因在于 PEG 吸附产生阻塞效应,锌沉积不完全,电极表面仍留有部分裸露区域。

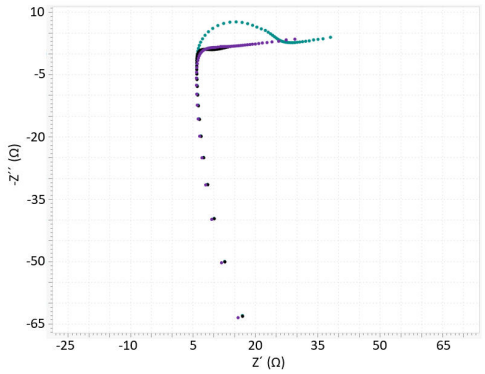


图5. 溶液 A、B 分别在 - 1.35 V（紫色、绿色）与 - 1.8 V（黑色）电位下沉积后的电化学阻抗谱。

结论

用于制备防护镀层的金属电沉积工艺较为复杂,需要对电解液添加剂与电化学参数进行精细化调控。本应用报告证实,耗散型电化学石英晶体微天平(EQCM-D)可与传统电化学测试技术联用,作为强有力的研究手段,深入解析电沉积机理,助力科研人员开展工艺优化。聚乙二醇(PEG)是一种常用电沉积添加剂,一般认为其能够减缓电沉积反应速率,获得表面更为平整的镀层。本研究借助 EQCM-D 测试手段证实了该作用机制。

参考资料

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

瑞士万通中国
北京市海淀区上地东路1号
院1号楼7层702
100085 北京
marketing@metrohm.com.cn

CONFIGURATION



Autolab PGSTAT204

PGSTAT204 结合了小巧规格和模块化设计。该仪器包括基本恒电位仪/恒电流仪,其顺从电压为 20 V,最大电流为 400 mA 或 10 A,与 BOOSTER10A 组合使用。此恒电位仪可随时用附加模块进行扩展,例如 FRA32M 电化学阻抗谱(EIS)模块。

PGSTAT204 是一款经济实惠的仪器,可置于实验室的任何位置。具有模拟和数字输入/输出,可控制 Autolab 附件和外部设备。PGSTAT204 包括内置模拟积分器。与高性能的 NOVA 软件联用,可用于大多数标准电化学技术。