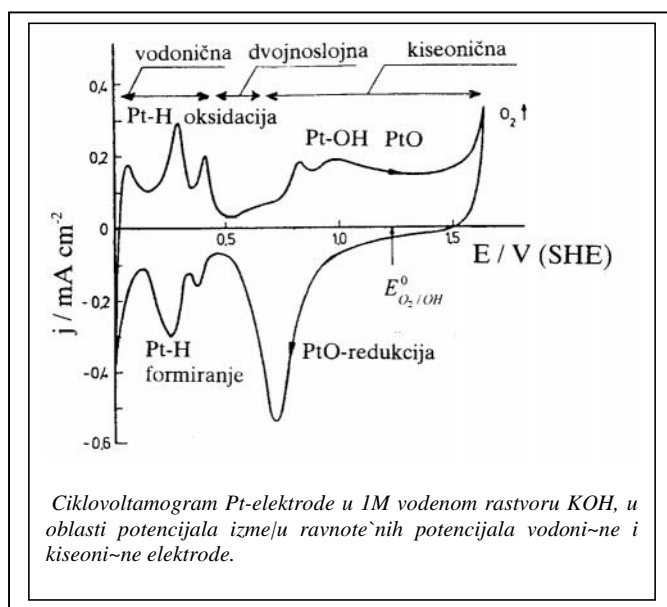
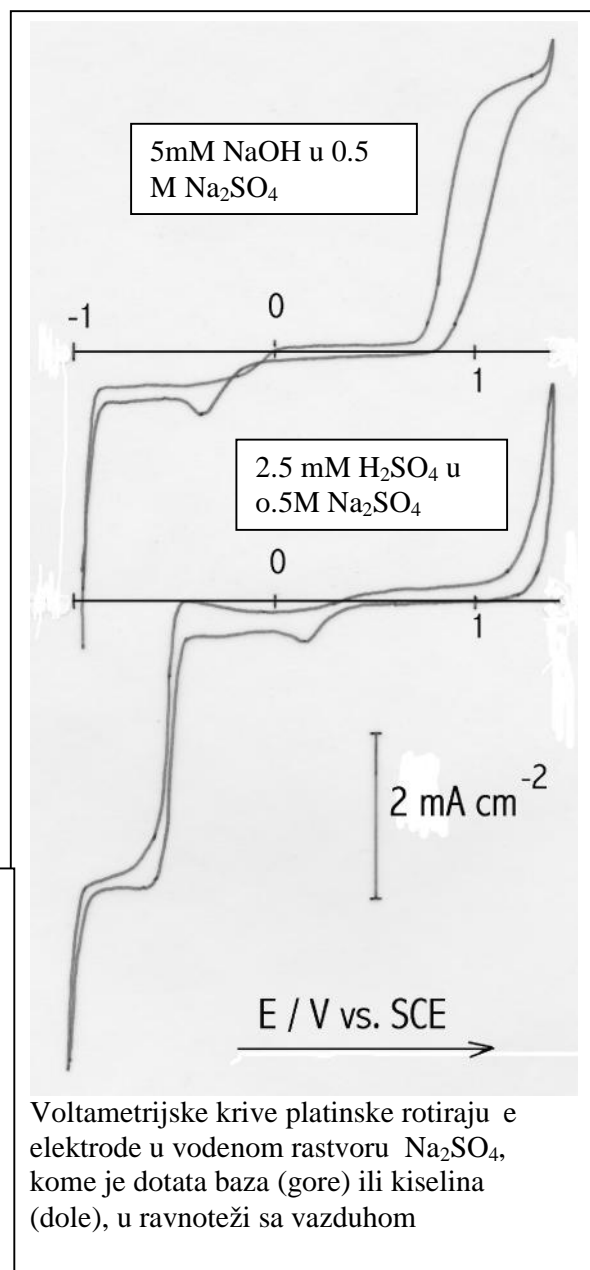
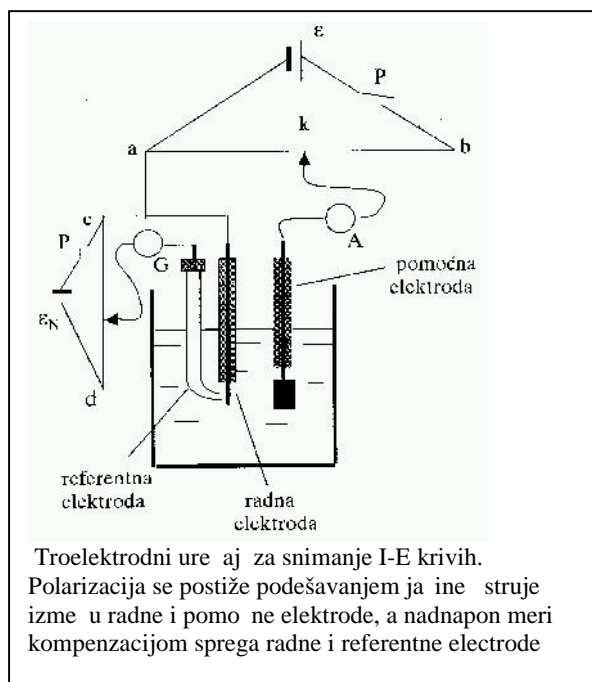


Kombinovane metode u elektrohemijским istraživanjima

Elektrohemijска elija, voltamogrami faradejskih i adsorpcionih procesa:



Kvarcna mikrovaga (QCM-Quartz Crystal Microbalance)

Uvod

Kvarcna mikrovaga je uređaj za merenje vrlo malih promena mase, na bazi promene rezonantne frekvencije kvarcnog kristala, do koje dolazi ako se masa kristala menja deponovanjem materijala na njegovim površinama. Njena osetljivost je oko 100 puta veća od elektronske mikrovage (u TGA) (koja je reda 0.001 mg). Stoga je QCM u stanju da meri promene mase reda mase dela atomskog monosloja. Pošto srazmernost rezonantne frekvencije i deponovane mase važi i kada je kristal uronjen u tečnost, to daje mogućnost primene u elektrohemiji za in-situ kontrolu debljine filma u raznim vidovima elektrohemijske depozicije i rastvaranja, a osim toga i u *biohemiji i biotehnologiji*, proizvodnji i istraživanju lekova, i *osobina lubrikanata i petroleuma* itd.

Teorija QCM

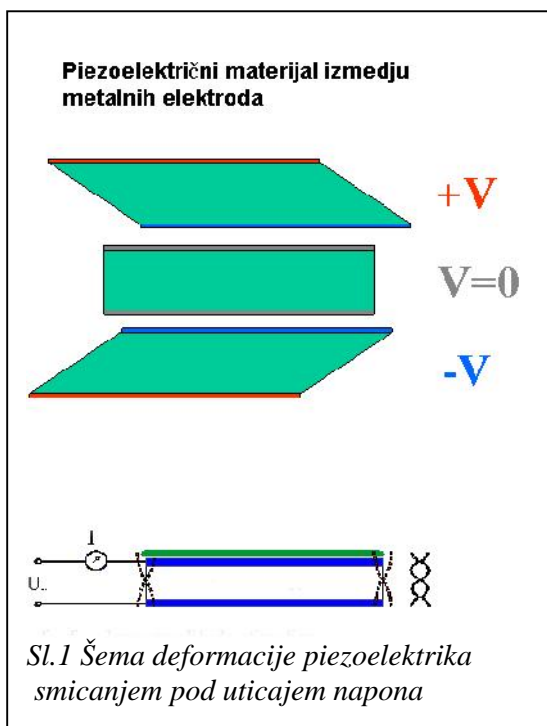
Rad QCM se zasniva na piezoelektrinom efektu. To je pojava karakteristična za neke tipove kristala, kod kojih električno polje može da indukuje mehaničku deformaciju, ili obratno. Jacques i Pierre Curie su otkrili piezoelektrične osobine kod kvarca 1880. Kvarc kristališe u

asimetričnoj prostornoj grupi, i kad se izlaže mehaničkoj deformaciji pod uticajem pritiska, proizvodi električno polje proporcionalno pritisku. Pritisak pomera jone u molekulama asimetrične strukture u odnosu na ravnotežni položaj, što izaziva dipolni moment, odnosno naelektrisanje nasuprotnih površina kristala.

Obratno, napon kroz kristal izaziva mehaničku deformaciju. Ovu pojavu ilustruje slika 1. Električno polje indukuje preorijentaciju dipola što se odražava kao naprezanje rešetke i deformacija smicanjem. Smer smicanja zavisi od smera polja, a veličina od intenziteta polja.

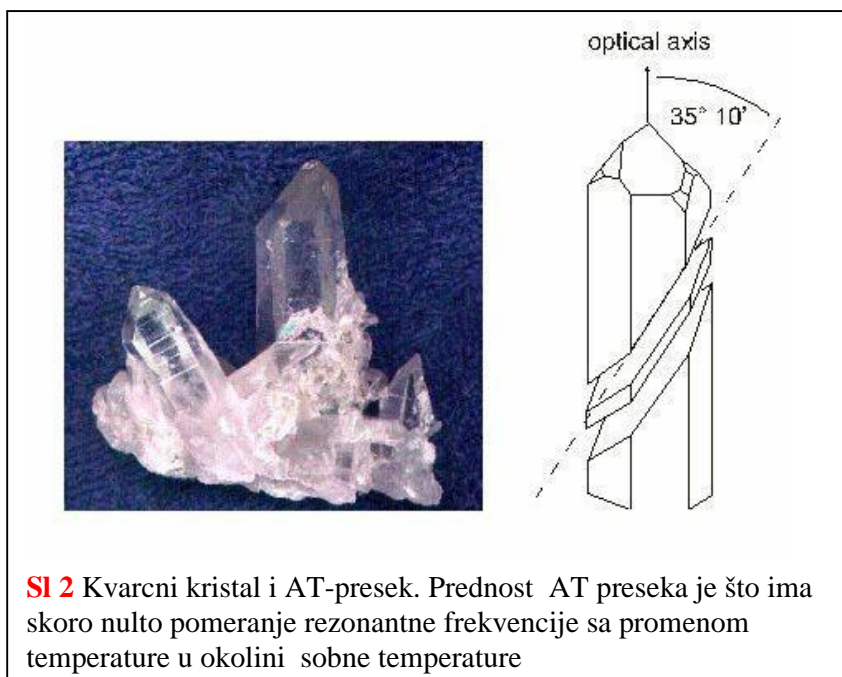
Kvarc je nestabilnija forma SiO_2 . Za primenu u mikrovagi se primenjuje alfa-kvarc zbog najboljih mehaničkih i piezoelektričnih osobina. Ugao presecanja kristala određuje način oscilovanja. Takozvani AT presek koji se najčešće primenjuje za QCM je pod uglom $35^\circ 10'$ u odnosu na optičku osu, Slika 2, i ovaj presek obezbeđuje oscilaciju kristala prikazanu na slici 1..

Za potrebe QCM koristi se tanak iseak alfa-kvarca u obliku diska, između dve metalne elektrode koje se nanose vakumskim naparavanjem na obe strane iseka, obično od zlata, zbog toga što se zlato relativno lako nanosi vakumskim naparavanjem. Međutim, Cu, Ni, Pt i drugi metali mogu takođe da se koriste.



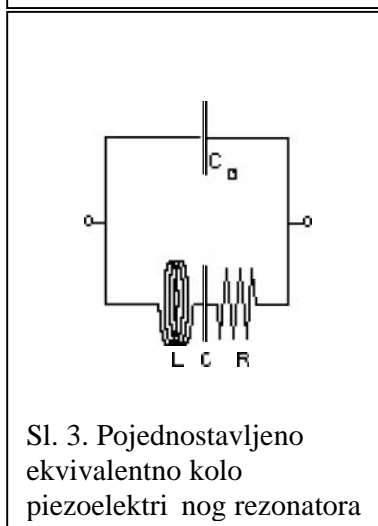
Kad se na elektrode dovodi naizmeni ni napon to izaziva vibraciju (oscilovanje) kvarcnog kristala. Rezultat vibracionog kretanja je transversalni akustični talas kroz kristal koji se reflektuje o metalne površine. Stoji i talas se formira ako je talasna dužina zvučnog talasa dvostruka debljina kristala i elektroda. Stoga, rezonantna frekvencija je u sledećoj vezi sa debljinom kristala :

$$f_0 = \frac{v_q}{2l_q}$$



gde je v_q brzina zvučnog talasa u AT ise ku kvarca (3.34×10^4 m/sec), f_0 je rezonantna frekvencija pre promene mase, l_q je debljina kvarcnog diska. Ova jednačina podrazumeva da je brzina zvuka u kvarcu i metalu ista, a debljina elektroda mala u poredjenju sa debljinom kvarca. Tipična radna frekvencija QCM je u rangu 5 do 10 MHz.

Kvarcni rezonator se može predstaviti rezonantnim ekvivalentnim kolom. Kolo ima dve grane. Grana koja sadrži L, R i C, je grana koja sadrži kvarcni disk i



Sl. 3. Pojednostavljeno ekvivalentno kolo piezoelektričnog rezonatora

koju modifikuje masa nanescena na elektrodu i viskoznost sredine. Paralelna grana sa samo jednim kapacitivnim elementom C_s je šantirajuća i kapacitet elektroda i kablova uređaja. Pri rezonansi je impedansa kristala minimalna, odnosno, njena recipročna vrednost-admitansa ($Y = 1/Z$), je maksimalna. Admitansa je srazmerna struji pri zadanom radnom naponu. Na bilo kojoj frekvenciji, admitansa kristala je kompleksna veličina koja se izražava intenzitetom i faznim uglom.

Osnovne zavisnosti

Fundamentalna frekvencija QCM opada sa porastom mase na elektrodama, porastom viskoznosti te nosti, i porastom hrapavosti elektrodnih površina.

Veza promene frekvencije (f) i mase deponovane na površini kristala.

Promena mase , Δm , prouzrokovana adsorpcijom ili elektrohemijskim deponovanjem na jednoj strani QCM je u vezi sa promenom frekvencije Δf_m , po jedna ini (Sauerbrey, 1956)

$$\Delta f_m = -C_m \Delta m \quad (2)$$

gde je C_m konstanta proporcionalna kvadratu fundamentalne frekvencije, f_0 :

$$C_m = C_m^0 f_0^2 \quad (3)$$

Konstanta (C_m^0) određena je isključivo fizi kim osobinama kvarca; za AT-presek

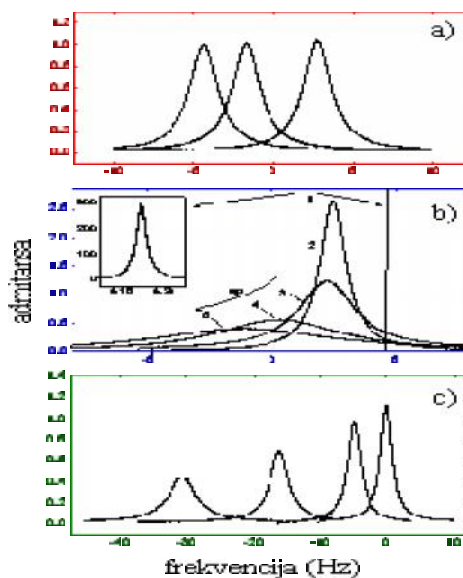
$$C_m^0 = 2.257 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{gm} \times \text{Hz}} \quad \text{Ako je za dati kristal QCM } f_0 = 6 \text{ MHz, tada je} \quad C_m = 0.0812 \frac{\text{Hz}}{\text{ng/cm}^2}$$

Δm se ra una po jedinici površine, i obi no se izražava u jedinicama ng/cm^2 .

Slika **a** pokazuje slu aj depozicije metala QCM funkcioniše kao vaga. Reznansna frekvencija opada sa rastom mase, ali oblik spektra (admitansa u f/ji frekvencije) ostaje stalan.

Slika . **b** pokazuje efekat viskoznosti na spektar admitanse. Ovde rezonansna frekvencija opet opada sa rastom viskoznosti, ali oblik spektra se dramati no menja.

Slika C pokazuje promenu odgovora QCM sa porastom hrapavosti površine koja je u kontaktu sa te noš u(vodom).

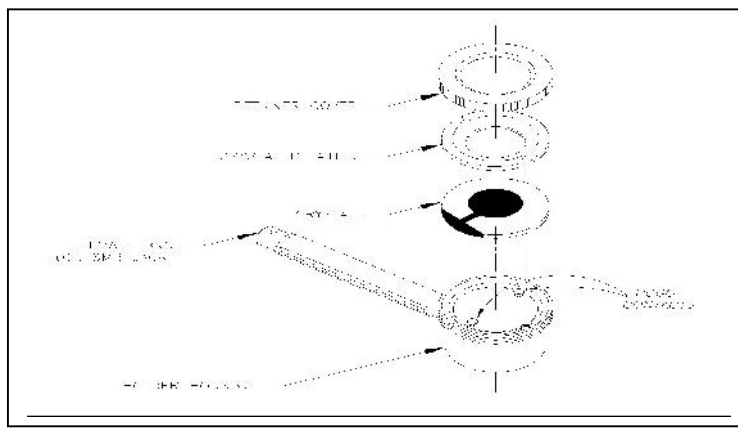
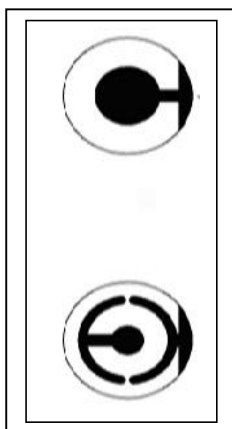
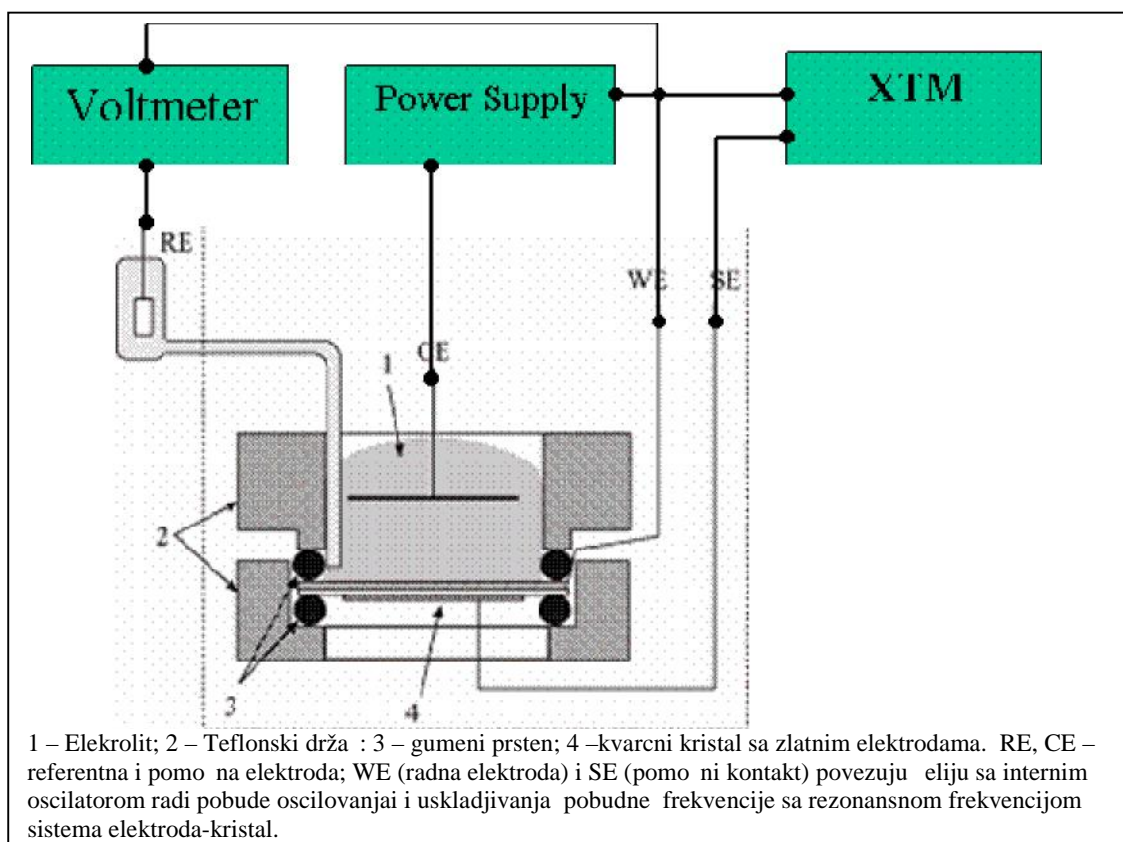


Promena rezonantne frekvencije zbog uticaja viskoznosti sredine data je jedna inom

$$\Delta f_\eta = -C_\eta (\eta\rho)^{1/2} = -\frac{C_m}{2\sqrt{\pi f}} (\eta\rho)^{1/2} \quad (1),$$

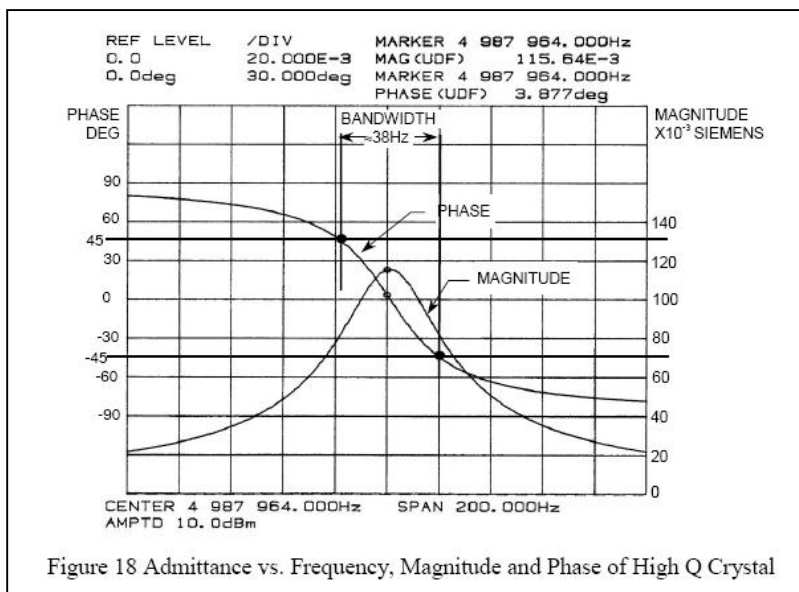
gde su η – viskoznost i ρ – gustina tečnosti. Ova jednostavna jednačina važi samo ako je površina kristala u kontaktu sa tečnošću idealno glatka. Realne površine nisu idealno glatke. Stoga reakcija QCM zavisi od morfologije površine pa za potrebe viskozimetrije uređaj QCM treba kalibrisati (odrediti konstantu C_m) koristeći tečnost poznate viskoznosti i gustine (η i ρ).

Šema QCM uređaja



Drža kvarcnog diska sa naparenim zlatnim elektrodama, levo: gornja i donja strana , desno: nosa kvarcnog diska i na in montiranja diska tako da kontakti u nosa u povezuju zlatni depozit sa uređajem za polarizaciju jednosmernom strujom gornjeg zlatnog diska i uređajem za pobudjivanje oscilovanja kvarcnog diska visokofrekventnom naizmeni nom strujom

Funkcionisanje QCM



Kvarcna mikrovaga sadrži interni oscilator VCO - Voltage

Controlled Oscillator koji

naizmeni nim naponom visoke frekvencije pokre e oscilovanje kristala, a kome se promenom ulaznog napona moze podešavati frekvencija. Osim toga, ugradjen je i fazno osetljivi detektor koji meri struju kroz kristal (srazmerna admitansi) i faznu razlika izmedju struje i napona. Momenat kad je pobudna frekvencija jednaka

sopstvenoj frekvenciji kristala karakteristi an je po tome što je fazna razlika struje i napona kroz kristal jednaka nuli – po tome se prepoznaju rezonansni uslovi za kristal. Ja ina struje u tom momentu budu i direktno srazmerna admitansi je maksimalna, i može da se o ita na displeju mikrovage.

Ako zbog rasta mase na granici kristala njegova sopstvena frekvencija opada, pa stoga frekvencija pobudnog oscilatora (VCO) zastane na višoj vrednosti od rezonantne, struja kroz kristal kasni u odnosu na napon, i ova negativna **fazna razlika** može da dostigne i minus 90 stepeni ako razlika između radne i rezonantne frekvencije nastavi da raste. Ako naprotiv, zbog pada mase na površini kristala frekvencija pobudnog oscilatora postane niža od rezonantne, struja kroz kristal prednja i u fazi za naponom i ova pozitivna fazna razlika može da dostigne 90 stepeni. Ako se pobudna frekvencija poklapa sa rezonantnom, fazna razlika jednaka je nuli.

Dok je uređaj u radnom stanju, frekvencija pobudnog oscilatora se automatski izjednačava sa rezonantnom frekvencijom kristala. Na in na koji se to postiže je slede i:

Fazna razlika između struje i napona kroz kristal se kontinualno prati fazno osetljivim detektorom . Ako se zbog porasta mase elektrode (na primer zbog taloženja depozita tokom snimanja struja-potencijal krive) rezonantna frekvencija kristala, po jedna ini 2, otklanja naniže, pojavljuje se negativna fazna razlika između napona i struje (struja kasni u fazi za naponom), što proizvodi negativan naponski signal na izlazu

integracionog sistema fazno osetljivog detektora. Ovaj napon diktira smanjenje pobudne frekvencije VCO, do izjednačavanja sa sopstvenom frekvencijom kristala-elektrode, tako da se one kontinuirano održavaju međusobno jednakim. Dok je frekvencija VCO jednaka sa sopstvenom frekvencijom kristala (rezonantni uslovi), struja kroz kristal ima maksimalnu vrednost koja se preko pojačava očitava na displeju mikrovage ili na kompjuteru kojom se kontroliše njen rad.

Kalibracija

Kvantitativna interpretacija podataka EQCM se bazira na kombinaciji Sauerbrey-ove jednačine i Faradejevog zakona, gde se promena frekvencije korelira sa brojem kulona proteklih kroz elektrodu. Količina naelektrisanja je merilo broja elektrona koji prođu kroz površinu elektrode. Pod uslovom da je kod elektrohemijske depozicije iskorišćenje struje 100%, tako da svakih n elektrona izdvoji jedan atom metala (gde je n oksidacioni broj), imajući u vidu da je, po Faradejevom zakonu, izdvojena masa metala po jedinici površine: $m = MQ/nFA$, a po Sauerbray-ovoj jednačini $\Delta f_m = -C_m \Delta m$, sledi da je zavisnost između Q i f linearna:

$$\Delta f = -C_m \frac{MQ}{nFA} \quad (4)$$

f = promena frekvencije u Hz,

M = molarna masa deponovene vrste, gram/mol,

C_m = Sauerbrey-jeva konstanta za dati kristal

Q = ukupno naelektrisanje u kulonima,

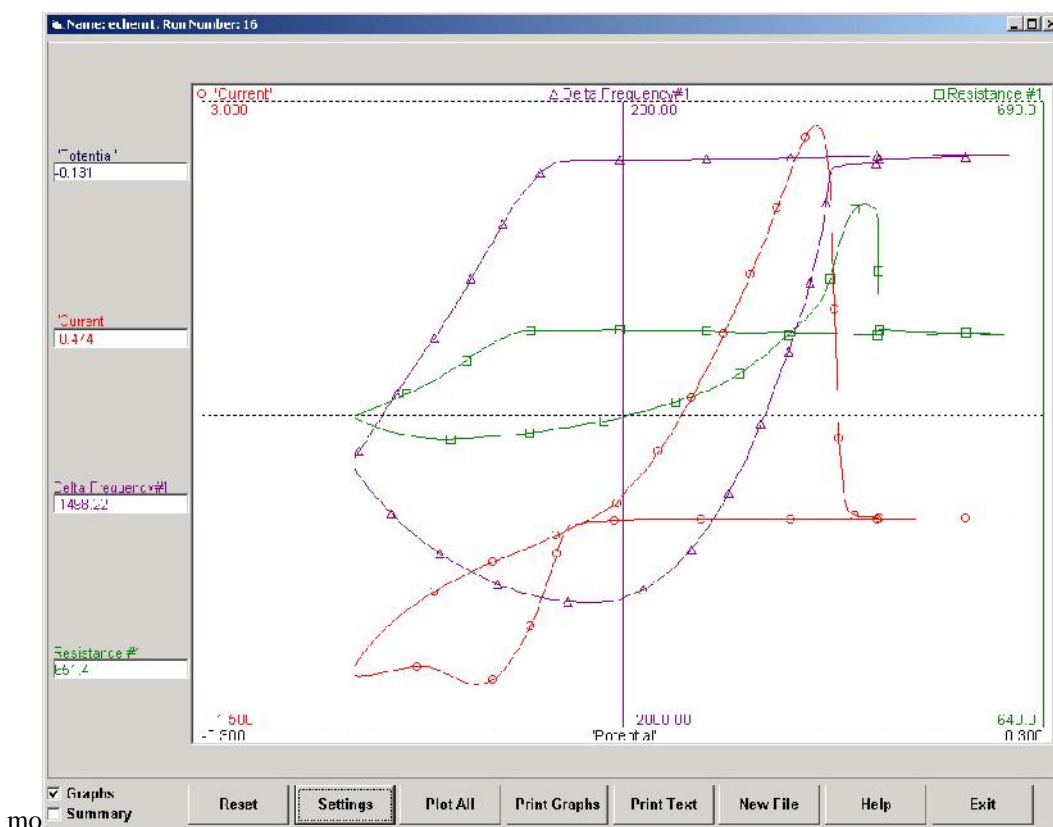
n = broj elektrona u elementarnom aktu depozicije (na pr. $n=1$ za Ag).

A = aktivna površina radne elektrode (u kontaktu sa tečnošću) u cm^2 ,

F = Faradejeva konstanta = 9.648×10^4 kulona/mol,

EQCM se kalibriše da bi se odredila konstanta proporcionalnosti C_m , Sauerbrey-jeve jednačine za dati kristal i geometriju (efektivnu površinu) elektrode. Kalibracija se radi sa dobro definisanim elektrohemijskim reakcijama sa iskorišćenjem struje 100 %, na primer, elektrodepozicijom srebra, bakra ili olova na zlatnoj ili platinskoj elektrodi.^{46 47 48} Određjivanjem promene frekvencije u funkciji protekle količine elektriciteta. Iz nagiba dobijene prave prema jednačini (4) izračunava se konstanta C_m , koja se ubuduće može koristiti pri radu sa ovim elektrodnim sistemom u rastvorima bliske viskoznosti. (Da bi izbegli ovaj korak, u mnogim publikacijama, pored voltamograma posmatranog redoks procesa, daju se samo relativne promene frekvencije).

Sa poznatom konstantom C_m , može se iz nagiba f prema Q odrediti masa deponovane vrste po elektronu. Ovo se često koristi u cilju verifikacije mehanizma redoks procesa. Primer dijagrama koji može poslužiti za kalibraciju elije dat je na sledećoj slici.



Kontrola elektrohemijskog deponovanja-rastvaranja bakra

Potencijal radne elektrode u odnosu na referentnu elektrodu, i struja kao funkcija potencijala se podešavaju i mere potencijostatom. Paralelno se meri promena rezonantne

polureakcija	potencijal
$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn$	- 1.10
$Fe^{+2} + 2e^- \rightarrow Fe$	- 0.78
$Pb^{+2} + 2e^- \rightarrow Pb$	- 0.47
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	- 0.34
$Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.00
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.18
$Fe^{+3} + e^- \rightarrow Fe^{+2}$	0.43
$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.46
$O_2 + 4H^{+2} + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	0.89
$Au^{+3} + 3e^- \rightarrow Au$	1.16

frekvencije kristala koji nosi radnu elektrodu. Gornja slika prikazuje paralelnan ciklovoltamogram i promenu frekvencije pri katodnoj polarizaciji elektrode kvarcne mikrovage u rastvoru koji sadrži 0.1 M $CuSO_4$, u 0.5 M H_2SO_4 u vodi. Pri katodnoj polarizaciji u odnosu na ravnotežni potencijal bakarne elektrode bakar se izdvaja, a pri anodnoj rastvara. Minimum Δf (1490.22 Hz) pokazuje potencijal na kome katodno taloženje prelazi u anodno rastvaranje bakra.

Anodne reakcije mogu biti izdvajanje kiseonika i anodno rastvaranje zlata. Nestanak zlatne elektrode uništava

rezonator. Izdvajanje mehura kiseonika proizvodi mehure i otežava merenje. Mehuri i se mogu pojaviti i zbog izdvajanja vodonika, pri katodnim polarizacijama manjim od - 0.34 V.

Da bi se izbegli ovi problemi, programski se definišu granicne vrednosti potencijala. Ako potencijal predje ove vrednosti struja se automatski isključuje i pali se crvena signalna lampica da su uslovi prekoračeni.

Literatura

Osnovni principi rada i primene QCM na elektrohemijske procese su opširno opisani u literaturi⁽²⁹⁻³⁰⁾

²⁹ Mark Deakin and Daniel Buttry, "Electrochemical Applications of the Quartz Crystal Microbalance", *Anal Chem*, 61 (20) (1989) 183.

³⁰ Buttry, Daniel and Ward, Michael, "Measurement of Interfacial Processes at electrode surfaces with the EQCM", *Chem. Rev.* 92 (6) (1992) 1355.

U većini elektrohemijskih eksperimenata promena mase se dešava kada se material taloži ili rastvara sa radne elektrode. Od interesa je da se ove promene prate paralelno sa elektrohemijskim snimanjem voltametrijske krive. Kao pratilac mikrovage QCM je korišćena u mnogim ispitivanjima: podpotencijalnoj depoziciji metala⁽³¹⁻³²⁻³³⁻³⁴⁾ koroziji^(35,45) formiranju oksida⁽³⁶⁾ ispitivanju rastvaranja⁽³⁷⁻³⁸⁻³⁹⁻⁴⁰⁾ adsorpciono/desorpcionim procesima površinski aktivnih supstanci⁽⁴¹⁻⁴²⁻⁴³⁾ i promenama u elektroprovodnim polimernim filmovima tokom redoks procesa⁽⁴⁴⁾

³¹ O. Melroy, K. Kanazawa, J.G. Gordon II and D. Buttry, "Direct Determination of the Mass of an Underpotentially Deposited Monolayer of Lead on Gold", *Langmuir* 2 (1986) 697.

³² Mark R. Deakin and Owen Melroy, "Underpotential Metal Deposition on Au, monitored in situ with a Quartz Microbalance", *J. Electroanal. Chem.* 239 (1988) 321.

³³ Masahiro Seo, Masaki Aomi and Kengo Yoshida, "A combined Piezoelectric and EQCM study of Underpotential Deposition of Silver on Gold Electrodes", *Electrochimica Acta*, 39(8/9) (1994) 1039.

- ³⁴ Youngran Lim and Euijin Hwang, "An Electrochemical QCM study of Oxygen reduction during the Underpotential Deposition of Lead on a Gold Electrode", *Bull. Korean Chem Soc.* 17 (12) (1996) 1091.
- ³⁴ Storri, S, Santoni, T., Mascini, M., "A piezoelectric biosensor for DNA hybridization detection", *Anal. Lett.* 31 (11) (1998) 1795.
- ³⁵ Jope, Dirk, Sell, Joachim, Pickering, Howard W., Weil, Konrad G., "Application of a Quartz Crystal Microbalance to the Study of Copper Corrosion in Acid Solution Inhibited by Triazole-Iodide Protective Films", *J. Electrochem. Soc.*, (142) 34881, 2170-2172.
- ³⁶ Jiang, Xiang Chun, Seo, Masahiro, Sato, Norio, "Piezoelectric Detection of Oxide Formation and Reduction on Platinum Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, (138) 33239, 137-139.
- ³⁷ Benje, Michael, Eierman, Matthias, Pittermann, Udo, Weil, Konrad G., "An Improved Quartz Crystal Microbalance. Applications to the Electrocrystallization and -dissolution of Nickel", *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 90 (1986) 435-439.
- ³⁸ Tudos, Anna J., Johnson, Dennis C., "Dissolution of Gold Electrodes in Alkanine Media Containing Cysteine", *Anal. Chem.*, 67 (1995) 557-560.
- ³⁹ Schumacher, R., Muller, A., Stockel, W., "An In Situ Study on the Mechanism of the Electrochemical Dissolution of Copper in Oxygenated Sulphuric Acid - An Application of the Quartz Microbalance", *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 219 (1987) 311-317.
- ⁴⁰ Ostrom, Gregory S., Buttry, Daniel A., "Quartz crystal microbalance studies of deposition and dissolution mechanisms of electrochromic films of diheptylviologen bromide", *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 256 (1988) 411-431.
- ⁴¹ Auge, Jorg, Hauptmann, Peter, Eichelbaum, Frank and Rosler, Stephen, "QCM sensor in liquids", *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 518.
- ⁴² Mo, Yibo, Hwang, Euijin, Scherson, Daniel A., "Simultaneous Normalized Optical Reflectivity and Microgravimetric Measurements at Electrode/Electrolyte Interfaces: The Adsorption of Bromide on Gold in Aqueous Media", 67 (1995) 2415-2418.
- ⁴³ Schneider, Thomas W., Buttry, Daniel A., "Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Studies of Adsorption and Desorption of Self-Assembled Monolayers of Alkyl Thiols on Gold", *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 12391-12397.
- ⁴⁴ Bott, Adrian W., "Characterization of Films Immobilized on an Electrode Surface Using the EQCM", *Current Separations* 18:3 (1999) 79.
45. M. Herranen and J.-O. Carlsson, **An electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) and in situ SFM study of Ti in sulphuric acid**, *Corrosion Science* 43 (2001) 365-379.