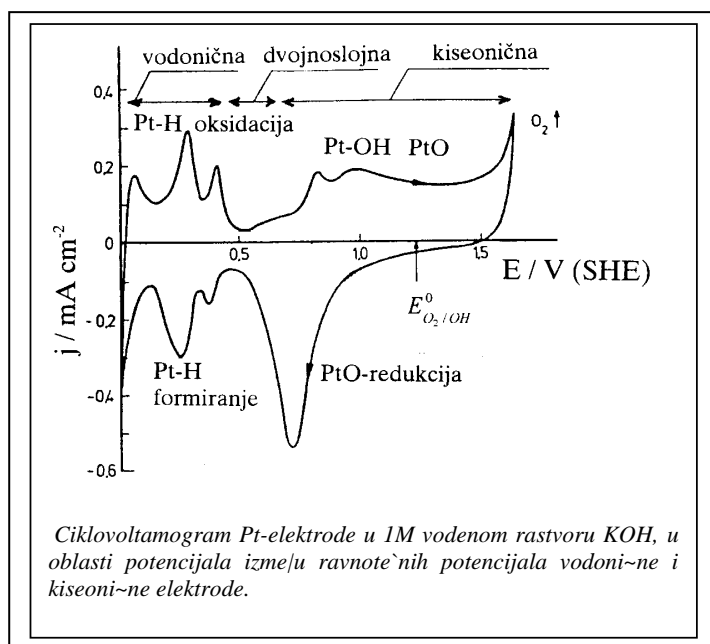
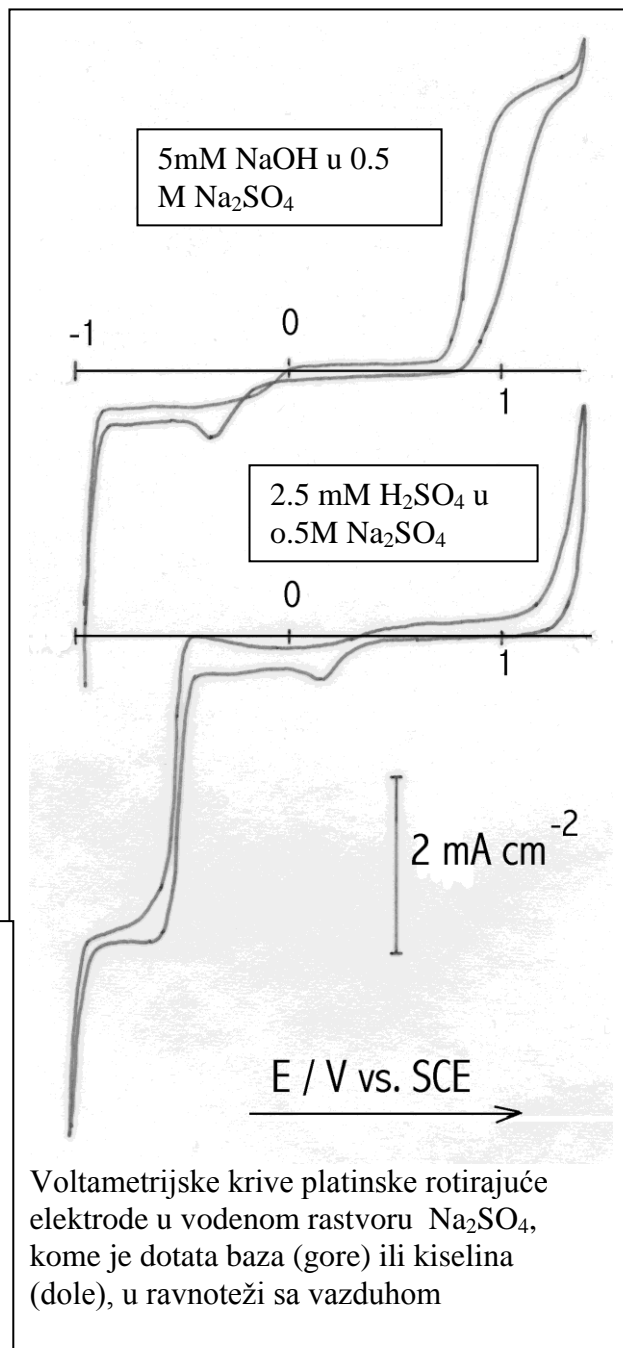
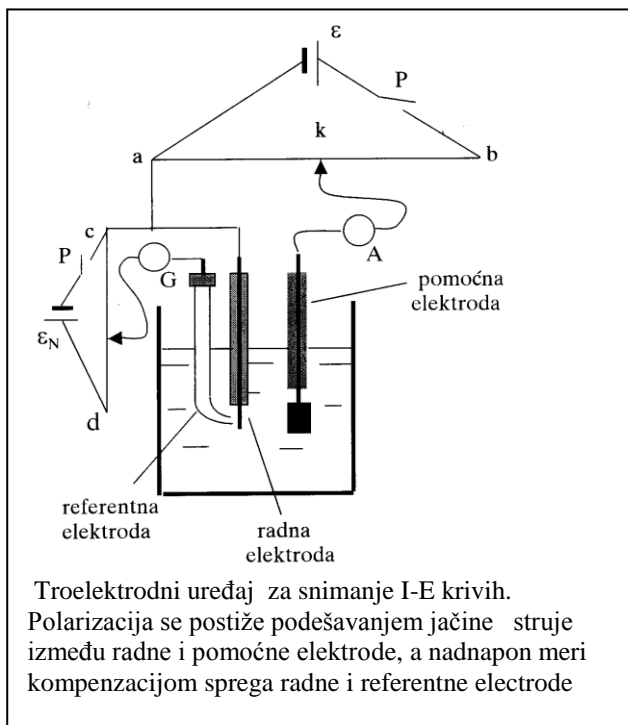


# Kombinovane metode u elektrohemijским istraživanjima

## Elektrohemijska ćelija, 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.*

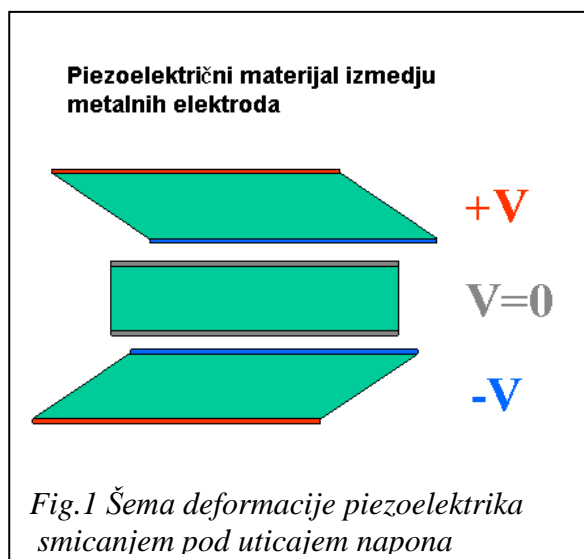
## Teorija QCM

Osnova rada QCM potiče od piezoelektričnog efekta, kod koga električno polje indukuje mehaničku deformaciju. Jacques i Pierre Curie su otkrili piezoelektrike 1880. Pritisak na kvarc koji kristališe u asimetričnoj prostornoj grupi daje pad potencijala proporcionalan pritisku. Pritisak

pomera atome i izaziva dipolni moment, što prouzrokuje naelektrisanje 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.

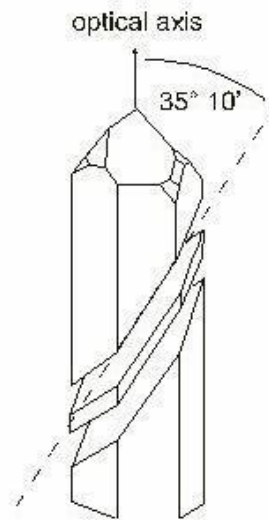
Kvarc je nastabilnija forma  $\text{SiO}_2$ . Za primenu u mikrovagi se primenjuje alfa-kvarc zbog najboljih mehaničkih i piezoelektričnih osobina. Ugao presecanja kristala određuje način oscilovanja. Takozvani AT presek koji se najčešće primenjuje za QCM je pod uglom  $35^\circ 10'$  u odnosu na optičku osu, Slika 2, i ovaj presek obezbedjuje oscilaciju debljine kristala.



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

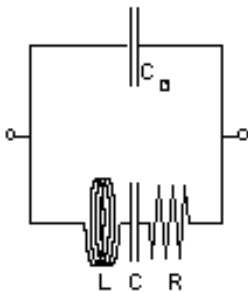
Kad se na elektrode dovodi naizmenični napon to izaziva vibraciju (oscilovanje) kvarcnog kristala. Rezultat vibracionog kretanja je transverzalni akustični talas kroz kristal koji se reflektuje o metalne površine. Stojeći talas se formira ako je talasna dužina zvučnog talasa dvostruka debljina kristala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

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



**Sl 2** Kvarcni kristal i AT-presek. Prednost AT preseka je što ima skoro nulto pomeranje rezonantne frekvencije sa promenom temperature u okolini sobne temperature

gde je  $v_q$  brzina zvučnog talasa u AT isečku kvarca ( $3.34 \times 10^4$  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 rangi 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 šantirajući 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 tečnosti, i porastom hrapavosti elektrodnih površina.

## Veza promene frekvencije ( $\Delta f$ ) i mase deponovane na površini kristala.

Promena mase,  $\Delta m$ , prouzrokovana adsorpcijom ili elektrohemijским deponovanjem na jednoj strani QCM je u vezi sa promenom frekvencije  $\Delta f_m$ , po jednačini (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 fizičkim osobinama kvarca; za AT-presek

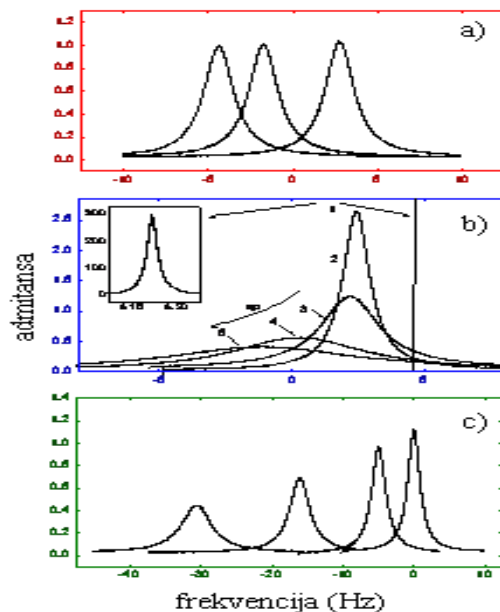
$$C_m^0 = 2.257 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^2}{\text{gm} \times \text{Hz}} \quad \text{Ako je za dati kristal QCM } f_0 = 6 \text{ MHz, tada je } C_m = 0.0812 \frac{\text{Hz}}{\text{ng/cm}^2}$$

$\Delta m$  se računa po jedinici površine, i obično se izražava u jedinicama  $\text{ng/cm}^2$ .

Slika **a** pokazuje slučaj 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 dramatično menja.

Slika **c** pokazuje promenu odgovora QCM sa porastom hrapavosti površine koja je u kontaktu sa tečnošću (vodom).



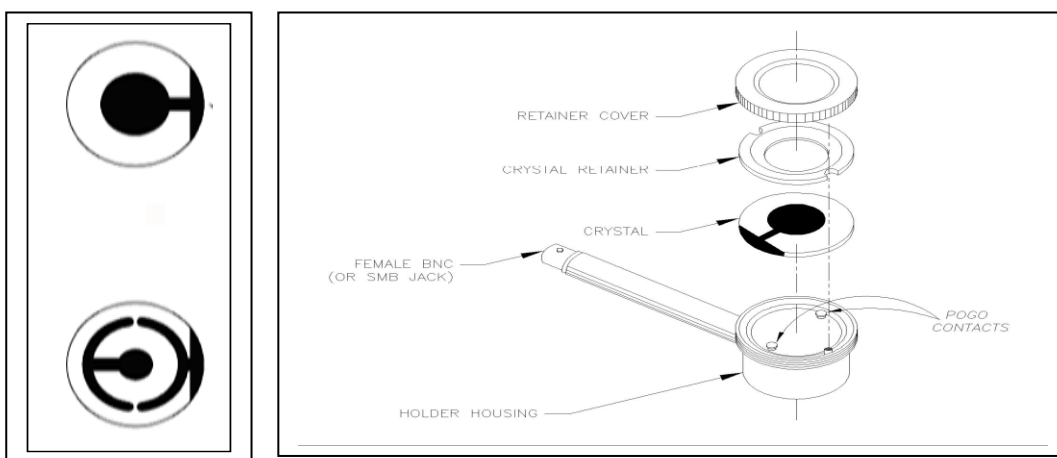
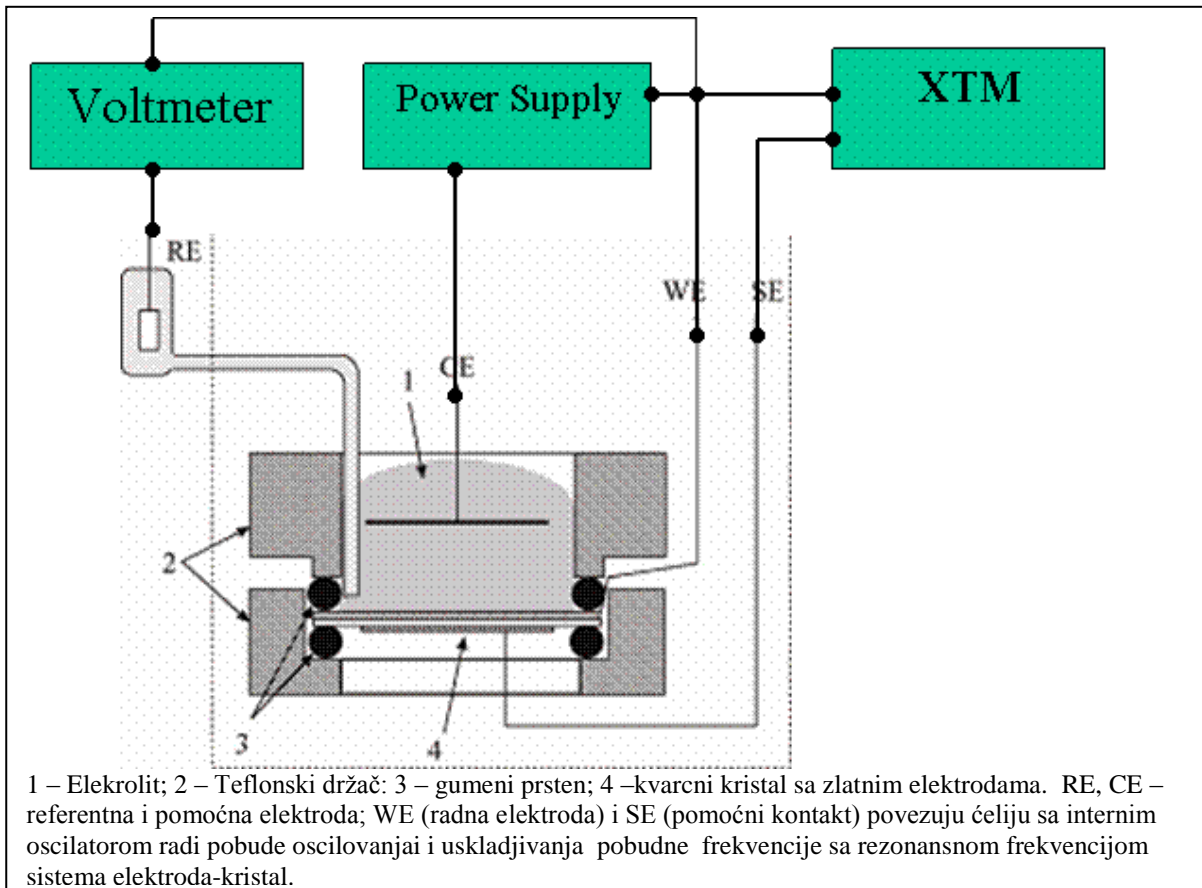
Promena rezonantne frekvencije zbog uticaja viskoznosti sredine data je jednačinom

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

gde su  $\eta$  i  $\rho$  viskoznost i gustina tečnosti. Ova jednostavna jednačina važi samo ako je površina kristala u kontaktu sa tečnošću idealno glatka. Relne površine nisu idealno glatke. Stoga reakcija

QCM zavisi od morfologije površine pa za potrebe viskozimetrije uređaj QCM treba kalibrirati (odrediti konstantu  $C_m$ ) koristeći tečnost poznate viskoznosti i gustine ( $\eta$  i  $\rho$ ).

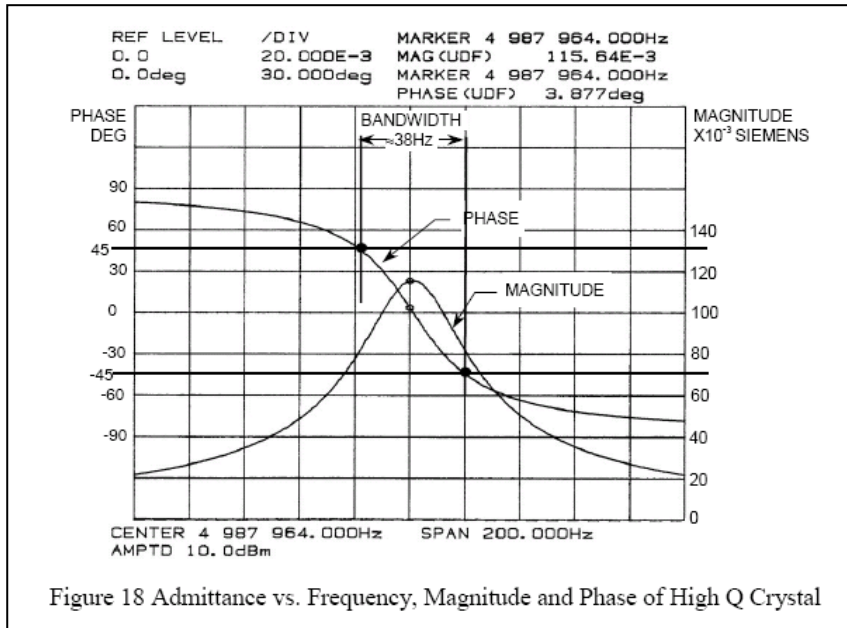
## Šema QCM uređaja



Držač kvarcnog diska sa naparenim zlatnim elektrodama, levo: gornja i donja strana , desno: nosač kvarcnog diska i način montiranja diska tako da kontakti u nosaču povezuju zlatni deposit sa

uredjajem za polarizaciju jednosmernom strujom gornjeg zlatnog diska i uredjajem za pobudjivanje oscilovanja kvarcnog diska visokofrekventnom naizmjeničnom strujom

## Funkcionisanje QCM



Kvarcna mikrovaga sadži interni oscilator VCO - Voltage Controlled Oscillator koji naizmjeničnim naponom visoke frekvencije pokreće oscilovanje kristala. Pri tome se fazno osjetljivim detektorom meri struja kroz kristal (srazmerna admitansi) i fazna razlika između struje i napona. Momenat kad se fazna razlika struje i napona kroz kristal svede na nulu predstavlja rezonansne uslove za kristal.

Jačina struje u tom momentu budući direktno srazmerna admitansi je maksimalna, i može da se očita na displeju mikrovage. Dok je **frekvencija pobudnog oscilatora (VCO) niža od rezonantne, struja kroz kristal prednjači u odnosu na napon**, i ova **pozitivna fazna razlika** može da dostigne i 90 stepeni ako razlika između radne i rezonantne frekvencije nastavi da raste. Kad je **frekvencija pobudnog oscilatora veća od rezonantne, struja kroz kristal kasni u fazi za naponom** i ova **negativna fazna razlika** može da dostigne minus 90 stepeni. Kad se frekvencija izjednači sa rezonantnom, fazna razlika prolazi kroz nulu. Fazni ugao je 45 stepeni kad je frekvencija VCO polovina rezonantne frekvencije.

Dok je uredjaj u radnom stanju, frekvencija pobudnog oscilatora se automatski izjednačava sa rezonantnom frekvencijom kristala. Način na koji se to postiže je sledeći:

Fazna razlika između struje i napona kroz kristal se kontinualno prati fazno osjetljivim detektorom. Ako se zbog stalne promene mase elektrode (na primer zbog taloženja depozita tokom snimanja strujapotencijal krive) rezonantna frekvencija kristala, po jednačini 2, otklanja naniže, pojavljuje se negativna fazna razlika između napona i struje (struja kasni za naponom), proizvodeći signal na izlazu faznog detektora. Izlaz faznog detektora napaja integrator i pobudjuje signal na izlazu integratora. Negativna fazna razlika prouzrokuje pad napona integratora. (Pad mase elektrode prouzrokuje pozitivnu faznu razliku koja prouzrokuje rast izlaznog napona integratora). Izlaz integratora je povezan sa VCO, čija frekvencija se menja na taj način da se fazna razlika struje i napona kroz kristal poništi: pozitivan signal, prouzrokovan zaostajanjem pobudne frekvencije VCO za rezonantnom, povećava pobudnu frekvenciju, a negativan je

smanjuje, održavajući tako frekvenciju VCO automatski i stalno održava jednakom rezonantnoj frekvenciji kristala. Sa nulom faznom razlikom izlazni signal integratora je konstantan Kad se frekvencija VCO izjednači sa rezonantnom frekvencijom kristala, struja kroz kristal dostiže maksimum i preko pojačavača se šalje na displej i na kompjuter.

### Kalibracija

Kvantitativna interpretacija podataka EQCM se bazira na kombinaciji Sauerbrey-ove jednačine i Faradejevog zakona, čime se promena frekvencije korelira sa brojem kulona proteklih kroz elektrodu. Količina naelektrisanja je merilo broja elektrona koji prodju kroz površinu elektrode. Pod uslovom da je kod elektrohemijske depozicije iskorišćenje struje 100%, tako da svaki elektron izdvoji jedan atom metala, 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 izmedju  $Q$  i  $\Delta f$  linearna:

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

$\Delta f$  = 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).

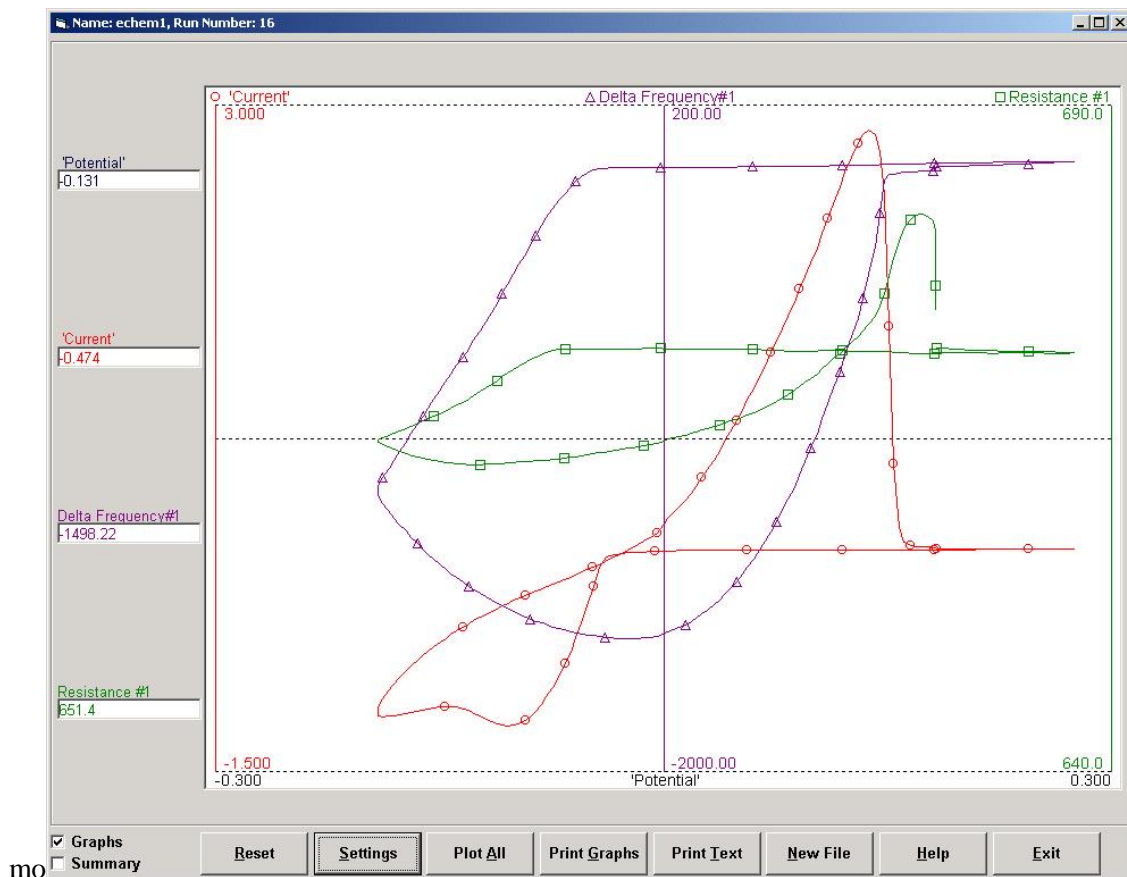
$A$  = aktivna površina radne elektrode (u kontaktu sa tečnošću) u  $\text{cm}^2$ ,

$F$  = Faradejeva konstanta =  $9.648 \times 10^4$  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.<sup>46-47-48</sup> određivanjem 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  $\Delta f$  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 ćelije 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 potenciostatom. Paralelno se meri promena rezonantne

polureakcija	potencijal
$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	- 1.10
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0.78
$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	- 0.47
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	- 0.34
<b><math>\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}</math></b>	<b>0.00</b>
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.18
$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	0.43
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.46
$\text{O}_2 + 4\text{H}^{+2} + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0.89
$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.16

frekvencije kristala koji nosi radnu elektrodu. Gornja slika prikazuje paralelan ciklovoltamogram i promenu frekvencije pri katodnoj polarizaciji elektrode kvarcne mikrovage u rastvoru koji sadrži 0.1 M  $\text{CuSO}_4$ , u 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u vodi. Pri katodnoj polarizaciji u odnosu na ravnotežni potencijal bakarne elektrode bakar se izdvaja, a pri anodnoj rastvara. Minimum  $\Delta f$  (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 mehurića kiseonika proizvodi mehuriće i otežava merenje. Mehurići se mogu pojaviti i zbog izdvajanja vodonika, pri katodnim polarizacijama manjim od - 0.34 V.

Da bi se izbegli ovi problemi, programski se definišu granične 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 electrohemijske procese su opširno opisani u literaturi<sup>(29-30)</sup>

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

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

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

<sup>31</sup> 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.

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

<sup>33</sup> 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.

<sup>34</sup> 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.

<sup>34</sup> Storri, S, Santoni, T., Mascini, M., "A piezoelectric biosensor for DNA hybridization detection", *Anal. Lett.* 31 (11) (1998) 1795.

<sup>35</sup> 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.

<sup>36</sup> Jiang, Xiang Chun, Seo, Masahiro, Sato, Norio, "Piezoelectric Detection of Oxide Formation and Reduction on Platinum Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, (138) 33239, 137-139.

<sup>37</sup> 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.

<sup>38</sup> Tudos, Anna J., Johnson, Dennis C., "Dissolution of Gold Electrodes in Alkanine Media Containing Cysteine", *Anal. Chem.*, 67 (1995) 557-560.

<sup>39</sup> 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.

<sup>40</sup> 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.

<sup>41</sup> Auge, Jorg, Hauptmann, Peter, Eichelbaum, Frank and Rosler, Stephen, "QCM sensor in liquids", *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 518.

<sup>42</sup> 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.

<sup>43</sup> 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.

<sup>44</sup> 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.