

Massenempfindlichkeit der Quarzmikrowaage bei galvanostatischer Elektrolyse

Udo Pittermann

Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt, West-Germany

Z. Naturforsch. **42a**, 1366–1369 (1987); received October 23, 1987

Dedicated to Prof. Dr. K. G. Weil on the Occasion of his 60th Birthday

Mass Sensitivity of the Quartz Microbalance on Galvanostatic Electrolysis

The galvanostatic electrolysis at a quartz microbalance of silver and copper baths with high current efficiency is reported. Induction periods of the rate of frequency change are observed both after beginning of the electrolysis and at low mass loads of the deposited metal. It is shown that the current efficiency of the electrode reaction or the mass sensitivity of the microbalance can only be determined from the stationary values of the rate of the frequency change.

I. Einleitung

Die Funktion der Quarzmikrowaage zur Bestimmung von Anlagerung oder Abbau von Masse beruht auf der Resonanzfrequenzänderung eines Schwingquarzes durch Anlagerung oder Abbau von Masse. Bei Betrieb in Lösung erfolgt ihre Eichung am einfachsten durch Coulometrie bei konstantem Strom. Zweckmäßig ist die Verwendung von Edelmetallbädern, bei denen die Stromausbeute des betreffenden Faradayschen Vorgangs groß ist. Bei galvanostatischer Elektrolyse sollte die Geschwindigkeit der Frequenzänderung dann konstant sein, wenn die Eigenfrequenz des Quarzes allein durch dessen Massenbelegung bestimmt wird. Die vorliegenden Messungen zeigen jedoch, daß diese Aussage nur bedingt gültig ist. Einschränkungen ergeben sich aus der Ankopplung des Schwingquarzes an die elektrochemische Umgebung.

II. Grundlagen

Die Resonanzfrequenz f eines Schwingquarzes in einer Flüssigkeit kann als Summe dreier Terme geschrieben werden:

$$f = f_0 + \Delta f_m + \Delta f_L. \quad (1)$$

Sonderdruckanforderungen an Dr. Udo Pittermann, Institut für Physikalische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt, Petersenstr. 20, D-6100 Darmstadt.

f_0 ist die Resonanzfrequenz des blanken Quarzes, Δf_m ist die von der Massenänderung bewirkte Frequenzverschiebung und Δf_L röhrt von der Dämpfung des Resonators durch den viskosen Mittransport der Flüssigkeit her.

Nach Sauerbrey [1] ist

$$\Delta f_m = - C f_0^2 \cdot m. \quad (2)$$

m ist die auf die Flächeneinheit bezogene Massenbelegung und setzt sich bei einer Multischicht additiv aus den Einzelkomponenten zusammen [2]. Die Massenempfindlichkeit C ist für übliche Belegungen von 1–2% durch die Stoffeigenschaften des blanken Quarzes bestimmt und beträgt theoretisch $2,27 \cdot 10^{-6} \text{ Hz}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. Bei galvanostatischer Abscheidung oder Auflösung ist die zeitliche Änderung der Massenbelegung

$$\dot{m} = M i \xi / z F \quad (3)$$

(M Molmasse, z Wertigkeit der Ionen, i Stromdichte, F Faraday-Konstante, ξ Stromausbeute). Aus (2) und (3) folgt für die Frequenzänderungsgeschwindigkeit \dot{f}_m

$$\dot{f}_m = - C^* f_0^2 i \cdot \xi \quad (4)$$

mit $C^* = C M / z F$.

Nach dem Modell von Bruckstein und Shay [3] erfolgt an der schwingenden Elektrode ein Mittransport einer Flüssigkeitsschicht der Dicke $L = (\eta / \varrho f_0)^{1/2}$, der analog einer starren Masse eine Frequenzverschiebung von

$$\Delta f_L = - C f_0^{3/2} (\eta \varrho)^{1/2} \quad (5)$$

0932-0784 / 87 / 1100-1366 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

(η kinematische Zähigkeit, ρ Dichte der Lösung) bewirkt. Ein Vergleich dieser Beziehungen mit experimentellen Daten von Nomura [4] zeigt, daß sie das System unpolarisierte Elektrode/viskoses Medium sehr gut beschreibt. Konzentrationsänderungen infolge elektrochemischer Reaktionen beeinflussen nach (5) die viskose Schicht, die für eine 5 MHz-Schwingung mit ca. 0,2 μm wesentlich dünner als die Nernstsche Diffusionsschicht ist. Im folgenden wird gezeigt, daß bei der galvanostatischen Elektrolyse signifikante Beiträge zur Frequenzänderung auftreten, die vermutlich vom viskosen Mittransport verursacht werden.

III. Experimentelle Ergebnisse

Quarzmikrowaage und elektrochemischer Meßstand wurden in einer früheren Arbeit beschrieben [5]. Die Erstmetallisierung der Quarze (5 MHz, AT-Schnitte) erfolgt durch beidseitiges Aufdampfen von ca. 0,2 μm Gold. Eine Seite dient als Arbeitselektrode in einer Zweielektrodenanordnung, in die bei Zimmertemperatur mit einem Galvanostaten kathodische oder anodische Ströme bis 5 mA eingespeist werden. Die Gegenelektrode bestand aus Silber bzw. Kupfer. Als Metallisierungsbäder wurden ein cyanidisches Silberbad und ein saures Kupferbad verwendet (siehe Tab. 1), die zu feinkristallinen, matten Niederschlägen führen. Die Bäder wurden mit Reinstickstoff gespült, weil gelöster Sauerstoff einerseits die kathodische Stromausbeute vermindert, andererseits die Sauerstoffkorrosion eine größere anodische Stromausbeute vortäuschen kann. Nach längerem Spülen betragen die den stationären Auflösungsgeschwindigkeiten entsprechenden Geschwindigkeiten der Frequenzänderung $+0,4 \text{ Hz s}^{-1}$ bei Silber und $+0,7 \text{ Hz s}^{-1}$ im Kupfersystem bei einer Grundstabilität des Oszillators von $\pm 2 \text{ Hz min}^{-1}$. Im folgenden werden die beobachteten Frequenzänderungen als Funktion des Stroms oder der Ladung betrachtet.

Zunächst findet im Verlauf kleinerer Massenbelastungen ($50\text{--}100 \mu\text{g cm}^{-2}$) mit Fremdmetall ein Ein-

stellvorgang statt. Dies zeigt Abb. 1 für die nach (2) erhaltene Massenempfindlichkeit der Silber- und Kupferabscheidung. Wird umgekehrt das abgeschiedene Metall wieder aufgelöst, so steigt die Empfindlichkeit wieder ab ca. $50 \mu\text{g cm}^{-2}$ stark an. Für die folgenden Messungen wird daher von einer Mindestbeladung des jeweiligen Metalls von $100 \mu\text{g cm}^{-2}$ ausgegangen.

In Abb. 2 sind die Frequenzänderungsgeschwindigkeiten (siehe (4)) während kathodischen und anodischen Pulsen dargestellt, exemplarisch außerdem das Ausschaltverhalten nach kathodischem Puls (Kurve 1). Es ist ein regelmäßiges Muster von Abweichungen vom Mittelwert von \bar{f} zu erkennen, welches mit steigender Stromdichte ausgeprägter wird: unmittelbar nach dem Einschalten überhöhte $|\dot{f}|$ -Werte (meist für 4–7 s), im folgenden Zeitraum geringere Abweichungen vom jeweiligen stationären Wert ($t > 7 \text{ s}$). Nach dem Abschalten des Stroms werden Ausschläge in entgegengesetzter Richtung beobachtet, d.h. positive \dot{f} nach vorheriger Abscheidung und negative \dot{f} nach vorheriger Auflösung. Auffällig ist weiterhin, daß sich sämtliche Abweichungen über einen Ein-/Ausschaltzyklus weitgehend kompensieren.

Zur Ermittlung der Stromausbeute werden entweder die stationären Werte \dot{f}/I verwendet oder die über die Pulslänge integrierten Werte $\Delta f/Q$ ($Q = I t$) mit dem nach (4) mit $\xi = 1$ berechneten Wert verglichen.

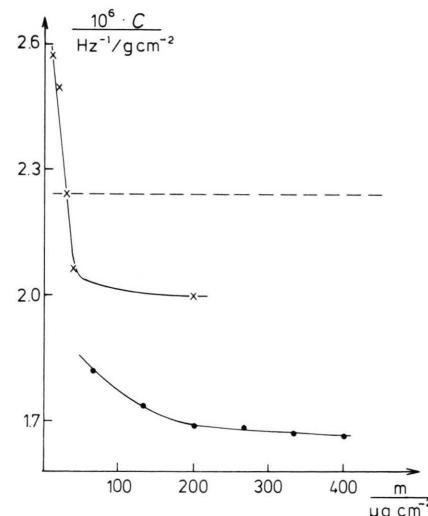
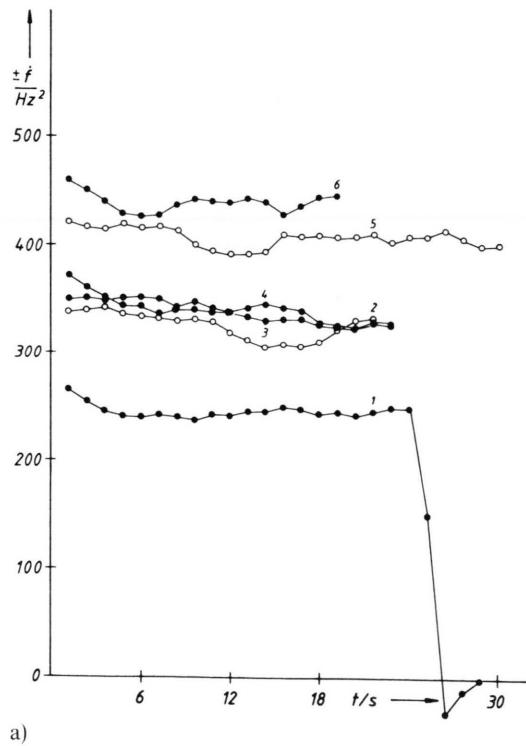


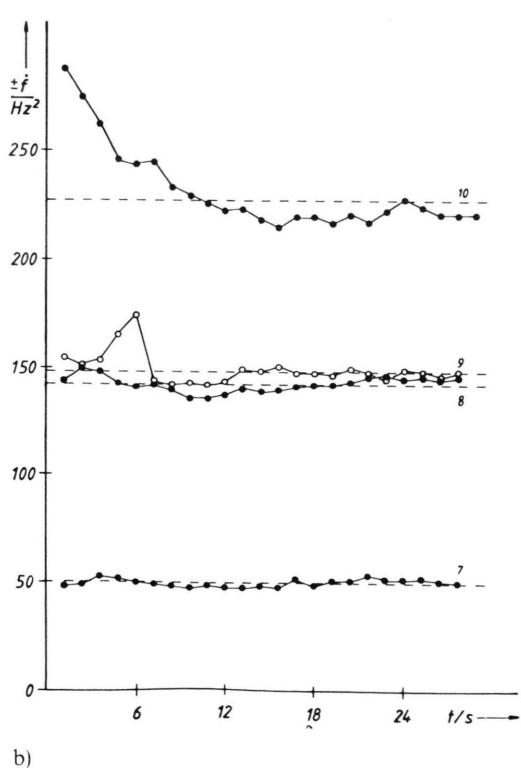
Abb. 1. Abhängigkeit der Massenempfindlichkeit C nach (2) von der Massenbeladung bei galvanostatischer Abscheidung: (x) Kupferbad, entlüftet, (●) Silberbad, ohne Stickstoffspülung.

Tab. 1. Zusammensetzung der in der Arbeit verwendeten Bäder.

Silberbad [6]	Kupferbad [7]
25 g/l AgCN	60 g/l CuSO ₄ · 5 H ₂ O
37 g/l KCN	180 g/l H ₂ SO ₄
25 g/l K ₂ CO ₃	50 mg/l Polyethylenglykol



a)



b)

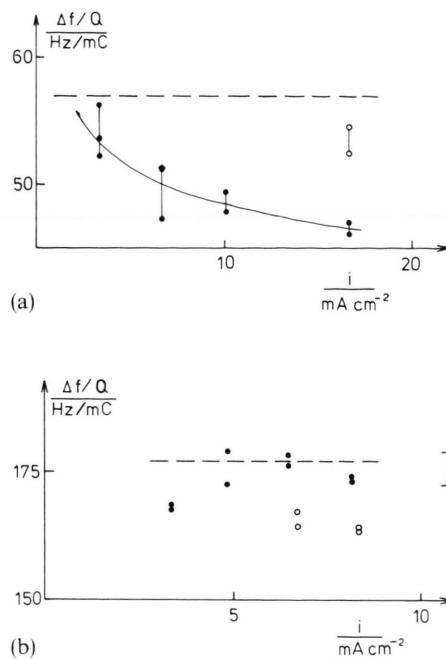


Abb. 3. Abhängigkeit der stationären Werte $\Delta f/Q$ von der Stromdichte für das Silberbad (a) und das Kupferbad (b).
 ● Abscheidung; ○ Auflösung; I Fehler; --- berechnet für $\xi = 1$

Abb. 3 zeigt die Ergebnisse für die anodische Auflösung. Die Silberabscheidung erfolgt stromdichteunabhängig mit praktisch 100% Ausbeute, die anodische Auflösung erreicht nur 91–94%. Die Ausbeute der Kupferabscheidung erreicht nur bei kleineren Stromdichten fast 100% und nimmt mit der Stromdichte ab. Bei der Auflösung mit höherer Stromdichte werden hingegen fast 100% erreicht.

IV. Diskussion

Die Untersuchungen zeigen, daß nur unter Verwendung von stationären Werten der Frequenzänderungsgeschwindigkeit mit der Quarzmikrowaage verlässliche Werte der Stromausbeute der Metallabscheidung erreichbar sind.

Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Frequenzänderungsgeschwindigkeit bei verschiedenen galvanostatischen Stromstärken und Stromrichtungen. a) Silberbad (die Kurven 1, 3, 4 und 6 für Abscheidung, die Kurven 2 und 5 für Auflösung). b) Kupferbad (die Kurven 7, 8 und 10 für Abscheidung, die Kurve 9 für Auflösung).

dung bestimmt werden können. Außerdem können in den hier untersuchten Systemen die Nebenreaktionen durch Vergleich von kathodischen und anodischen Ausbeuten erkannt werden. Im Falle des sauren Kupferbades verringert die mit negativerem Abscheidungspotential wachsende Wasserstoffentwicklung die Stromausbeute an Kupfer. Bei dem Silberbad tritt bei anodischer Polarisation eine ausbeutevermindernde Nebenreaktion auf, möglicherweise die Oxidation von Cyanid zu Dicyan.

Unmittelbar nach dem Ein- oder Ausschalten des Stroms wurden signifikante Abweichungen von den stationären Frequenzänderungsgeschwindigkeiten beobachtet. Als Ursache kommt eine elektrodenseitige oder lösungsseitige Änderung der Grenzfläche Elektrode/Lösung durch die wechselnden Polarisationszustände in Frage. Da sich die Elektrodenrauhigkeit weit in die viskose Schicht hinein erstreckt, ist eine Änderung der mittransportierten Flüssigkeitsmenge durch eine mit dem Stromfluß verbundene Än-

derung der Oberflächenmorphologie denkbar. Andererseits ändert sich infolge des Auf- und Abbaus von Konzentrationsgradienten beim Ein- und Ausschalten des Stroms $\eta \varrho$ in der Diffusionschicht, wodurch eine Frequenzverschiebung des Quarzes resultiert. Nimmt man nun an, daß z. B. bei kathodischer Abscheidung mit der Verarmung des Salzes eine Verminderung der Viskosität in Elektrodennähe einhergeht, dann hätte die Frequenzverschiebung positives Vorzeichen, im Gegensatz zur Beobachtung. Dies spricht jedoch nicht notwendig gegen einen derartigen lösungsseitigen Einfluß, da intermediär gebildete Spezies komplexe Viskositätseinflüsse haben könnten. Ohne weitere Informationen über die Grenzfläche sind beide Einflußmöglichkeiten nicht voneinander zu trennen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei der Anwendung der Quarzmikrowaage in elektrochemischer Umgebung der Einfluß der Flüssigkeit nicht vernachlässigbar ist und in der beschriebenen Weise berücksichtigt werden muß.

- [1] G. Sauerbrey, Z. Phys. **155**, 206 (1959).
- [2] C. Lu u. W. Czanderna, Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalance, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [3] S. Bruckenstein u. M. Shay, Electrochimica Acta **30**, 1295 (1985).
- [4] T. Nomura u. M. Okuhara, Anal. Chim. Acta **142**, 281 (1982).
- [5] M. Benje, M. Eiermann, U. Pittermann u. K. G. Weil, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **90**, 435 (1986).
- [6] W. Machu, Moderne Galvanotechnik, Verlag Chemie, Weinheim 1954.
- [7] R. Kammel, U. Landau u. M. Mayer, Galvanotechnik **75**, 1082 (1984).