



Application Note AN-EC-041

采用 EQCM-D 与电化学拉曼技术研究镍沉积

3T analytik EQCM-D & 瑞士万通 Autolab 电化学工作站

耗散型电化学石英晶体微天平(EQCM-D)是一款功能强大的分析设备。与仅将电极表面质量变化与电化学信号相关联的传统 EQCM 不同,EQCM-D 还可关联由局部环境引起的振荡阻尼效应。在空气中,该效应几乎可忽略不计;但当晶体浸入电解液时,振荡晶体会向局部环境传递能量,由此产生的阻尼信号具有诊断价值。例如,该信号可用于分析电沉积层的结构,以及不同条件对最终沉积层的影响。EQCM-D 可应用于电化学的诸多领域,包括腐蚀与能源研究。

本应用报告介绍了如何利用 EQCM-D 研究 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的沉积过程, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 广泛应用于镍氢(Ni-MH)电池,以及小分子活化领域的电催化研究。文中展示了 3T analytik 公司的 eSorptionProbe 在烧杯式装置中的应用,以及其在电化学拉曼池中的集成方案。通过测量基频谐振与多次谐波的频率和阻尼(耗散),eSorptionProbe 拓展了分析能力,可在进行电化学测量的同时,研究软质、粘弹性层的沉积过程。

样品与实验细节

本实验所用电化学工作站为瑞士万通 Autolab AUT204,配备 FRA32M 模块。EQCM-D 系统采用 3T analytik eSorptionProbe OS,该系统可测量基频及多次泛音频率,本应用笔记重点关注基频数据。

工作电极为 10 MHz EQCM 金晶振(活性面积 19.2 mm²),封装于塑料基底中,结构类似丝网印刷电极(见图 1)。该电极可安装于探头,在预留合适孔径的前提下,适配绝大多数标准电化学池(本实验采用 CORR250.CELL.S)。请注意,将探头缓慢插入电解液时,需避免电气触点浸入溶液。实验所用软件为 NOVA、qGraph 及 qGraph Viewer,用于关联 QCM-D 与电化学数据。

本实验分为三部分:第一部分为恒电流沉积实验,将镍以 Ni (OH)₂形式沉积于金晶振表面;第二部分为循环伏安(CV)实验,对沉积层进行电化学循环,模拟电池的实际充放电过程。各实验参数汇总于表 1。

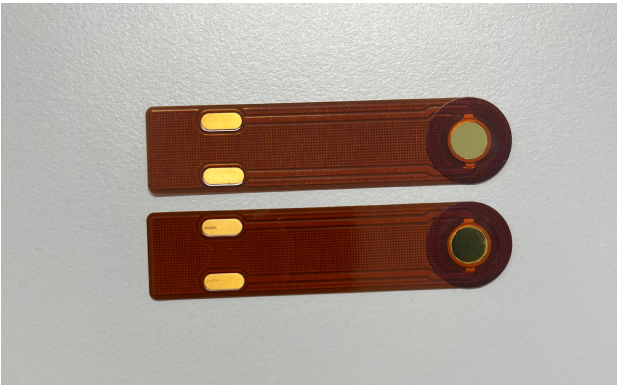


图1. 沉积前（下）与沉积后（上）的晶振

样品与实验细节

本实验分为三部分:第一部分为恒电流沉积实验,将镍以 Ni (OH)₂形式沉积于金晶振表面;第二部分为循环

伏安(CV)实验,对沉积层进行电化学循环,模拟电池的实际充放电过程。各实验参数汇总于表 1。

表 1 本实验第 1 部分与第 2 部分所用参数

项目	第 1 部分	第 2 部分
技术方法	计时电位法	循环伏安法
参数	100 μA 300 秒	起始 / 终止电位:0 V 上限电位:0.9 V 下限电位:-0.2 V 扫描速率:0.01 V/s
电解池	两电极体系	三电极体系
工作电极	QCM 金晶振	QCM 金晶振
对电极	铂片	铂片
参比电极	-	Ag/AgCl
电解液	50 mmol/L NiSO ₄	0.1 mol/L NaOH

在前两项实验中,QCM-D 数据与电化学数据同步采集。测量完成后,可通过 qGraph 软件提供的工具对两类数据进行关联分析。

第三项实验中,将另一支 EQCM-D 探头插入电化学拉曼池(DRP-RAMANCELL-M),通过电化学粗糙化制备 SERS 基底,随后重复前两项实验,并同步监测拉曼光谱。光诱导失谐(LID)效应会影响 EQCM 与拉曼数据的同步采集,因此仅在 Ni (OH)2与拉曼活性更高的 NiOOH 之间的薄膜循环前后采集光谱。文献中已报

道多种克服该效应的策略,但本实验未对其进行验证 [1]。

电化学粗糙化的参数汇总于表 2。采用瑞士万通i-Raman Plus 532H 系统采集拉曼光谱,激光功率 100%,积分时间 20 s,平均 3 次。在其中一组实验中,通过 timeline 插件结合 AUT204 的数字输入 / 输出 (DIO)触发,在计时电流法(CA)实验的电位阶跃过程中同步采集拉曼光谱。

表 2 电化学粗糙化所用参数

项目	第 3 部分
技术方法	计时电流法(CA)、线性扫描伏安法(LSV)
参数	重复 25 次:-0.3 V(CA,30 s) -0.3 ~ 1.2 V,10 mV/s(LSV) 1.2 V(CA,60 s) 1.2 ~ -0.3 V,10 mV/s(LSV)
电解池	DRP-RAMANCELL-M
工作电极	QCM 金晶振
对电极	铂丝
参比电极	Ag/AgCl
电解液	0.1 mol/L KCl

结果与讨论

第 1 部分 —— 沉积实验

图 2 展示了电化学数据与同步采集的 QCM-D 数据。电位(绿色曲线)在快速下降后达到稳态,这与绝大多数计时电位法实验的规律一致。图中同时呈现了对应的 QCM 频率(灰色曲线)下降,以及阻尼信号(橙色曲线)的微小变化。

沉积的氢氧化镍层预期为刚性层,而阻尼信号无显著变化(<频率偏移的 10%)也证实了这一点。这意味着可高置信度地应用 Sauerbrey 模型进行数据解读 [2]。对于非刚性层,粘弹性模型可提供更高精度的数据分析。qGraph Viewer 软件支持两种模型的分析选项。

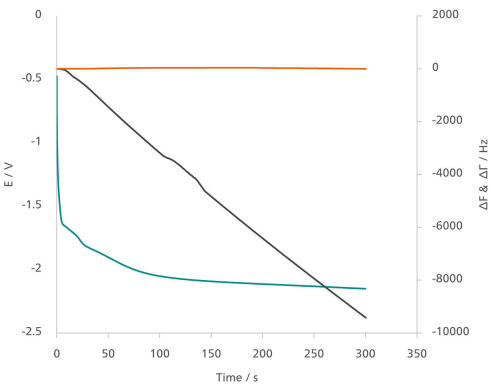


图2. 沉积过程中同步记录的电位（E - 时间，绿色）、谐振频率（灰色）与阻尼（橙色）信号

沉积过程伴随约 -9500 Hz 的谐振频率变化。通过如下 Sauerbrey 方程计算,该频率变化对应晶振表面约 41,000 ng/cm² 的负载量。

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

阻尼信号(图 3)可提供关于表面形貌的有效信息。对于粘弹性层(如聚合物),阻尼通常源于吸附材料形变产生的能量耗散;但在本研究分析的刚性层体系中,作用机制完全不同。此处的阻尼 / 耗散来自粗糙表面与周围电解液之间的流体力学相互作用 [2]。

表面越粗糙、孔隙率越高,相互作用越强,阻尼信号的变化幅度也越大。对于刚性层,随着沉积过程的推进,仅会出现以下几种典型情况:

1. **阻尼信号持续稳定上升:**对应厚、粗糙且伴随枝晶生成的膜层。
2. **阻尼信号上升后达到峰值:**对应无枝晶、粗糙度较低的表面。
3. **信号先上升后回落至零:**对应平整的刚性层 [2]。

图 3 清晰表明,本实验中出现了第三种典型情况。沉积初期,Ni (OH)₂以岛状结构在电极表面生长,形成人工粗糙度,引发流体力学相互作用,使阻尼信号初始上升

式中, $C_f = 4.3 \text{ ng cm}^2 \text{ Hz}^{-1}$ 为该晶振的灵敏度系数, $\Delta\phi = \Delta m / A_q$ 代表表面密度。膜层厚度可通过将 $\Delta\phi$ 除以材料密度 ρ 计算得到。

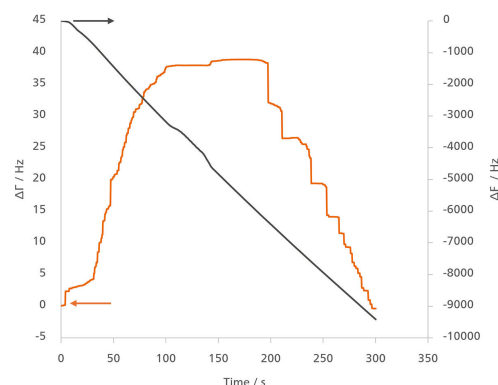


图3. 电化学沉积过程中阻尼信号 (橙色, 基频 F1) 的放大图, 灰色曲线为谐振频率

;随着沉积持续进行,岛状结构最终融合为完整连续的膜层,相互作用消失,阻尼信号回落至零。

第 2 部分 —— 循环伏安实验

沉积层可通过如下反应进行循环:



该反应是镍氢(Ni-MH)电池的正极反应基础。循环过程中,氢氧化物被氧化为羟基氧化物并可逆还原,使 Ni (OH)₂层产生可测量的质量变化。在氧化 - 还原循环

中,约 1500 ng/cm² 的质量被可逆地增减,对应膜层厚度 $\pm 3 \text{ nm}$ 的变化,这主要源于循环过程中水与电解液阳离子在结构中的嵌入。在此过程中,阻尼与频率信号均几乎完全归零,表明该过程具有高度可逆性 [4]。

利用 qGraph Viewer 软件提供的工具,可便捷地将电化学数据与 QCM 数据进行关联,实现两类信号的同步分析,结果如图 4 所示。在有限次扫描循环中,质量信号(及电化学信号)的变化具有可逆性。此外,循环过程中质量或阻尼信号的变化,可作为副反应的早期预警指标,同时为原位研究电极形变、力学表征电极性能提供有力支撑 [5,6]。

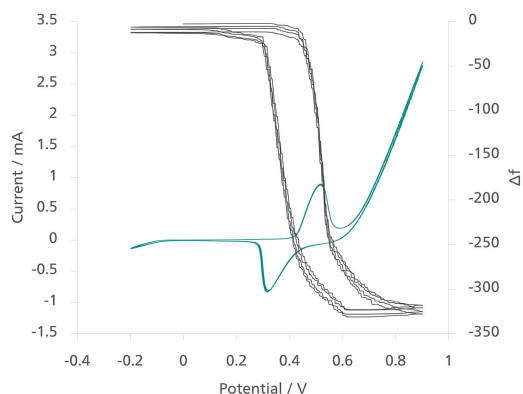


图4. 同步采集的循环伏安 (CV, 绿色) 与 EQCM (灰色) 信号

第 3 部分 —— 电化学拉曼(EC-Raman)

图 5 展示了本部分实验所用的电化学拉曼池,该电解池已安装于拉曼探头支架中。

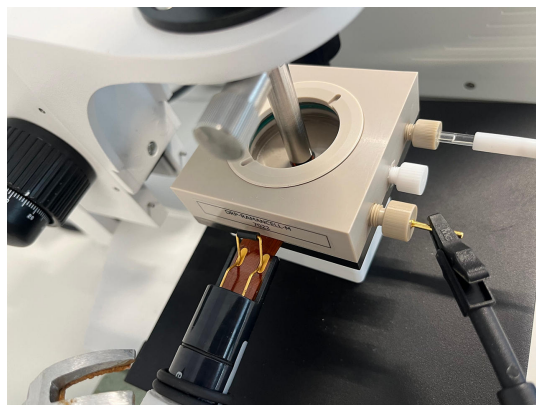


图5. 电化学拉曼池, 中心为拉曼探头与探头支架, 池体两侧可见电极与 EQCM-D 探头

对 SERS 基底完成粗糙化处理后,沉积一层 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。根据 EQCM 数据,该膜层厚度与第 1 部分实验结果基本一致。随后通过施加特定电位对该膜层进行循环处理:在 0.65 V 电位下维持 30 秒,将其充分氧化为 NiOOH ;或在 -0.2 V 电位下维持 30 秒,将其还原回 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。在各电位点采集拉曼光谱,结果如图 6 所示。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 在 200–800 cm^{-1} 波数区间内无拉曼活性,而 NiOOH 在 476 cm^{-1} 与 556 cm^{-1} 处出现特征峰。本实验还开展了计时电流法 EC-Raman 测试,在 -0.2、0、0.3 和 0.6 V 四个电位点各进行 30 秒测量,进一步证实了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 NiOOH 之间的可逆转化过程。

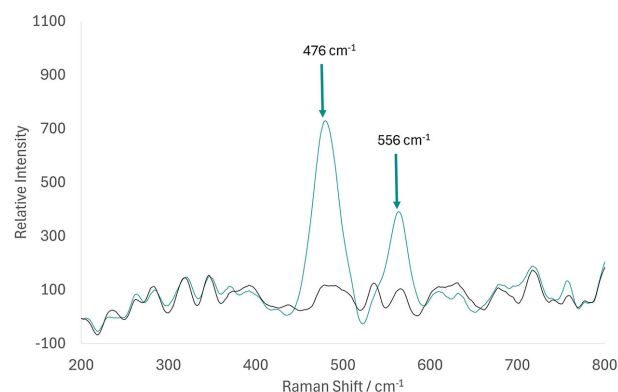


图6 -0.2 V (灰色) 和 0.65 V (绿色) 下开展的电化学拉曼测试, 对应 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 向 NiOOH 的电化学循环转化

1. Ortner, P.; Umlandt, M.; Lomadze, N.; et al. Artifact Correction of Light Induced Detuning in QCM-D Experiments. *Anal. Chem.* **2023**, 95 (42), 15645–15655.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02814>
2. 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.
<https://doi.org/10.1002/adsr.202400025>
3. Realizing Two-Electron Transfer in Ni(OH)₂ Nanosheets for Energy Storage | *Journal of the American Chemical Society*.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c13523> (accessed 2025-08-19).
4. Wu, T.-H.; Scivetti, I.; Chen, J.-C.; et al. Quantitative Resolution of Complex Stoichiometric Changes during Electrochemical Cycling by Density Functional Theory-Assisted Electrochemical Quartz Crystal Microbalance. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3 (4), 3347–3357.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02386>
5. Levi, M. D.; Daikhin, L.; Aurbach, D.; et al. Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (EQCM-D) for in-Situ Studies of Electrodes for Supercapacitors and Batteries: A Mini-Review. *Electrochemistry Communications* **2016**, 67, 16–21.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.03.006>
6. Shpigel, N.; Levi, M. D.; Aurbach, D. EQCM-D Technique for Complex Mechanical Characterization of Energy Storage Electrodes: Background and Practical Guide. *Energy Storage Materials* **2019**, 21, 399–413.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.026>

CONTACT

Metrohm Taiwan Ltd.
46 5
108

info@metrohm.com.tw

配置



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。