

水晶振動子マイクロバランス (QCM) と 電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM)

1. QCM、EQCM とは

水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance, QCM) は水晶の薄片上に形成された電極表面上で均一に起こるマイクログラムからナノグラムオーダーの微小な重量変化を、逆圧電効果によって起こる共振周波数の変化に置き換えて検出する高感度な重量変化検出デバイスであり、現在気相中及び液相中において広く使用されています。一方、電気化学水晶振動子マイクロバランス (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM) はこの QCM と電気化学測定を組み合わせることで、電気化学反応中に起こる水晶振動子上 (作用電極面) での重量変化を同時測定する測定法です。QCM や EQCM を利用することでリチウムイオンのインターカレーション、電解めっき、腐食、電解重合、イオンや溶媒の吸脱着、酵素への基質の結合 などの現象を観察することができます。適用分野としては、エネルギー変換デバイス、腐食やめっき、センサーなどが挙げられます。



図 1-1. ALS400C シリーズ EQCM アナライザー
(右奥は 012026 eQCM フローセルキット)

2. 水晶振動子とその発振方法

この測定には水晶振動子と呼ばれる、特定の角度（ATカットと呼ばれるものが主流）で板状に切り出された円形の水晶片の両面を電極となる2枚の金属薄片で挟んだものを使用いたします。

この水晶振動子の2枚の金属電極にはそれぞれ端子がついており、両者間に電圧を印加すると水晶板はこれに平行な方向に歪みます。この歪みには水晶板の厚みに応じて決まる応答時間があるため、印加する交流電圧を一定の周波数（共振周波数）に設定すると、水晶板の歪みは繰り返されて

共振周波数で振動するずり振動になります。

現在、弊社で販売する装置としては QCM 用の発振装置として 7.995MHz 専用のオシレーター（帰還増幅型発振回路）が付属された ALS400C EQCM アナライザーと、基本周波数が可変(1~10MHz)で周波数を掃引しながらインピーダンスの大きさを調べることで共振周波数を選び出すタイプの Gamry eQCM 10M の2種類の機種がございます。

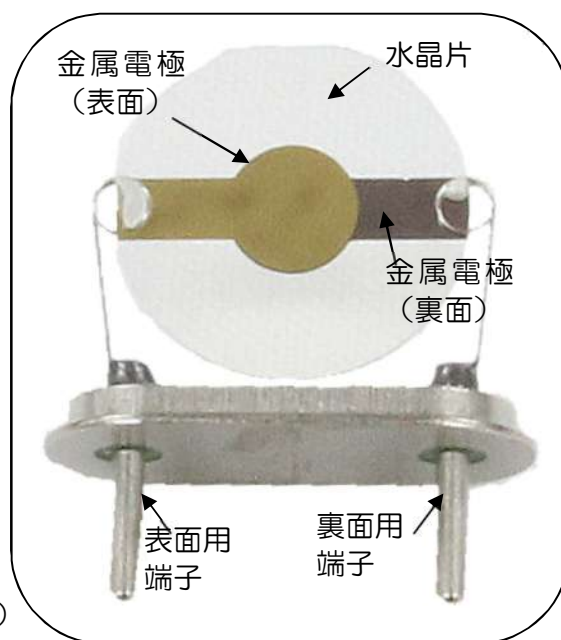


図 2-1. 水晶振動子
（裏面の金属電極の形状は表面と同じ。
上図では一部が透明な水晶片を介して表面側から確認できます。）



図 2-2. Gamry eQCM 10M（右は 012026 eQCM フローセルキット）

3. QCM の周波数変化と重量変化の関係

更に共振周波数で振動している水晶振動子表面に物質が吸着するとその質量分だけ周波数がわずかに下がり、脱離すると周波数が上がります。この共振周波数の変化量と付着物質の質量との関係は1959年にSauerbreyによってはじめて報告され、Sauerbreyの式と呼ばれる以下の式で表すことができます。

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}\Delta m$$

Δf : 周波数変化量 (Hz)

f_0 : 中心周波数 (Hz)

A : 圧電効果が有効な水晶の表面積 (cm²)

ρ_q : 水晶の密度 (2.648 g/cm³)

μ_q : AT カット水晶の剛性度
(2.947 × 10¹¹ g/cm · s²)

Δm : 重量変化量 (g)

この式のうち既知の値より

$$\frac{\sqrt{\rho_q\mu_q}}{2} = 0.442 \times 10^6$$

となりますので、Sauerbrey の式は、

$$\Delta f = -\frac{f_0^2}{0.442 \times 10^6 A} \Delta m$$

と置き換えられます。

また当社で販売しています水晶振動子の場合、中心周波数 f_0 は 7.995MHz、有効表面積 A は 0.196 cm² のため、これらを代入しますと

$$\Delta m = 1.4 \times 10^{-9} \Delta f$$

となり、1Hz の周波数変化は約 1.4ng に相当します。

4. QCM フローセル

QCM フローセル (S/N 011121)は PEEK 製ブロックとアクリル製の流路ブロックの間に 2 個のシリコンゴム O リングを介して水晶振動子 (別売, 010226) を挟んだ構造をしています。PEEK 製ブロックを上配置する場合、別売りの参照電極(水系: RE-1B など、非水系: RE-7)とともに回分式の EQCM 用電気化学セルとして使用することもできます。



図 4-1. QCM フローセル



図 4-2. QCM フローセルの構成 (水晶振動子は別売)

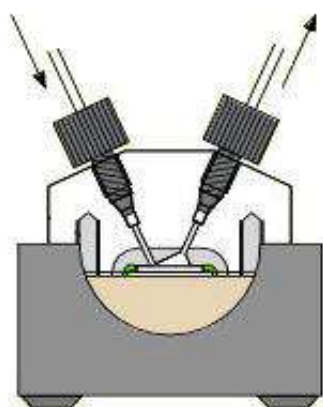


図 4-3. QCM フローセルモード

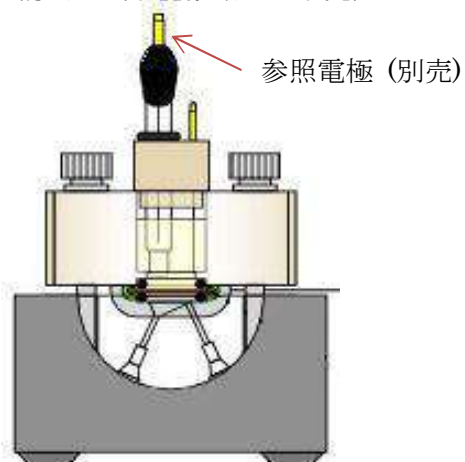


図 4-4. EQCM セルモード

5. EQCM フローセル

EQCM フローセル (S/N 012026)は PEEK 製 QCM ブロックと PEEK 製のフローセル用ブロックの間に 2 個のシリコンゴム O リングを介して水晶振動子(別売, 010226)を挟んだ構造をしています。流路ブロックにはねじ込み式の参照電極 (RE-3V など)を取り付けることで、フロー中の EQCM 測定が可能です。流路ブロックを下に配置する場合、QCM フローセル同様、別売りの参照電極(水系：RE-1B など、非水系：RE-7)とともに回分式の EQCM 用電気化学セルとして使用することもできます。



図 5-1. EQCM フローセル



図 5-2. EQCM フローセルの構成 (水晶振動子は別売)

6. 組立手順（回分式 EQCM セルモード）

セルホルダーにフローセル用ブロックをセットし、その円形のくぼみに合わせてシリコン O リングをのせ、その上に水晶振動子を順にのせます。その上に同径のシリコン O リングと QCM セル用ブロックをのせて水晶振動子を挟んで 2 本のローレットねじを使って水晶振動子が割れない程度の力で固定します。サンプル溶液をセルのくぼみに注入して EQCM 用キャップ、参照電極をその上にのせます。

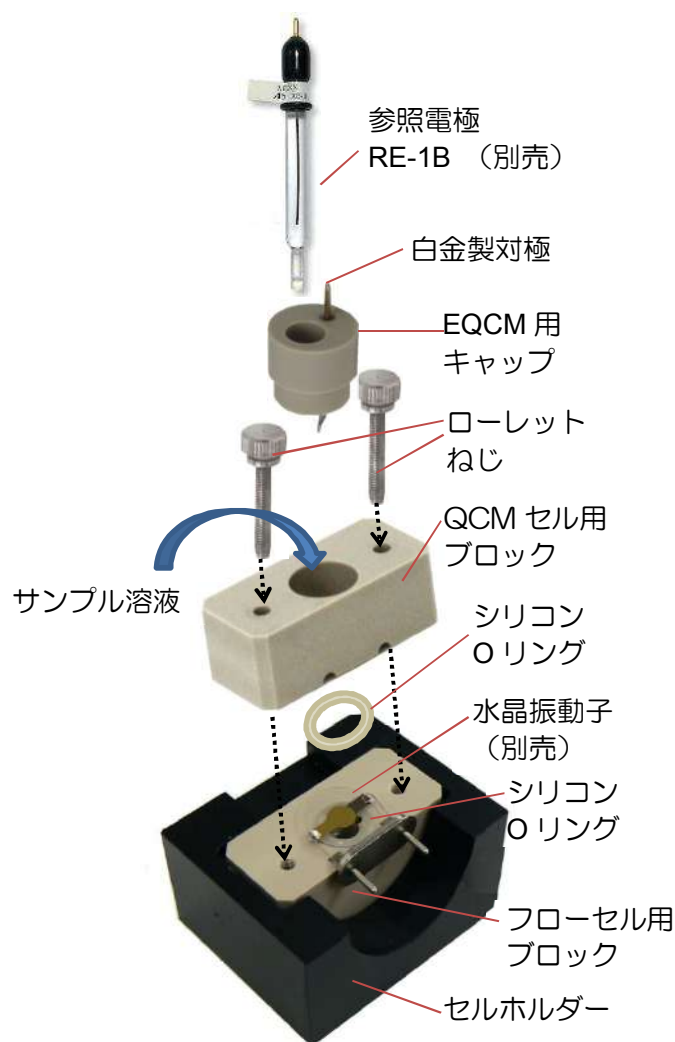


図 6-1. EQCM セルモード組立図

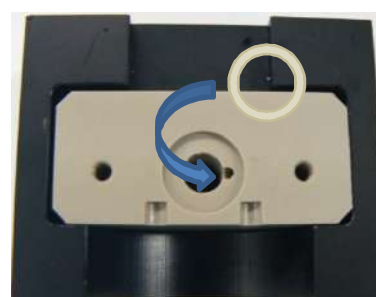


図 6-2. フローセル用ブロック



図 6-3. 組立中の様子

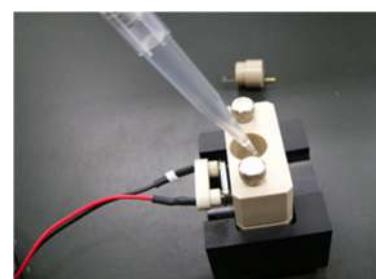


図 6-4. サンプル溶液注入



図 6-5. 組立完了

7. 組立手順 (EQCM フローセルモード)

フローセル用ブロックに対して流路となるテフロンチューブ (送液側) とステンレス管 (廃液側) をフィッティングを介して取り付けます。なおフローセル用ブロックの裏面を見たときに穴の小さいほうが送液側(in)になります。更にねじ込み式の参照電極を取り付けます。次に QCM セル用ブロックの円形のくぼみに合わせてシリコン O リングをのせ、その上に水晶振動子を順にのせます。その上に同径のシリコン O リングとフローセル用ブロックをのせて水晶振動子を挟んで、下側から 2 本のローレットねじを使って水晶振動子が割れない程度の力で固定します。シリンジポンプなどで純水などを送液して漏れがないかを確認します。液漏れが起きている場合は漏れている箇所を確認して当該箇所の接続をやり直します。

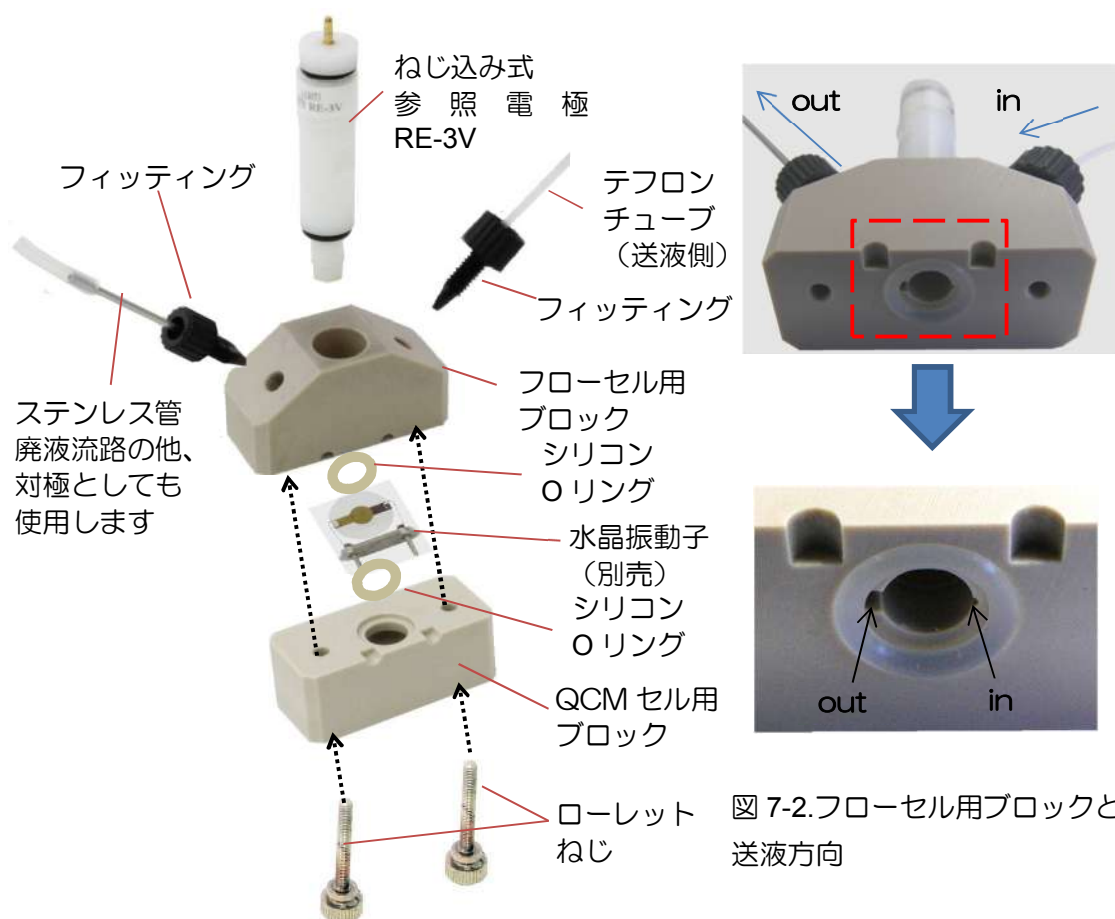


図 7-1. EQCM フローセルモード組立図

8. 電気化学 QCM (EQCM)

EQCM の電極（白金、金、銀）を作用電極または、指示電極として電解すると、電解中に電極上で起きる質量変化を振動数の変化として同時測定ができます。サイクリックボルタンメトリー (CV)、リニアースweepボルタンメトリー(LSV)、クロノアンペロメトリー(CA)、アンペロメトリー (i-t) やクロノポテンショメトリー(CP)などの電気化学テクニックと同時に振動数変化を測定すると、電極表面で発生する変化に対して電流（電荷量）と重量変化、あるいは電極電位変化と重量変化といった2つのパラメーターの同時追跡ができ、貴重な知見を得ることができます。EQCM は電極反応生成物の吸着・脱離、金属の電解析出など、電極表面で起きる種々の現象の研究に有効です。図 8-1 は 5mM CuSO₄ + 1MH₂SO₄ 溶液を用いた EQCM 測定例です。還元方向に掃引した電極面では溶液中の銅イオンが還元されて、銅が析出します。掃引方向を折り返しますと電極面の銅の酸化溶解に伴って重量減少が起こります。

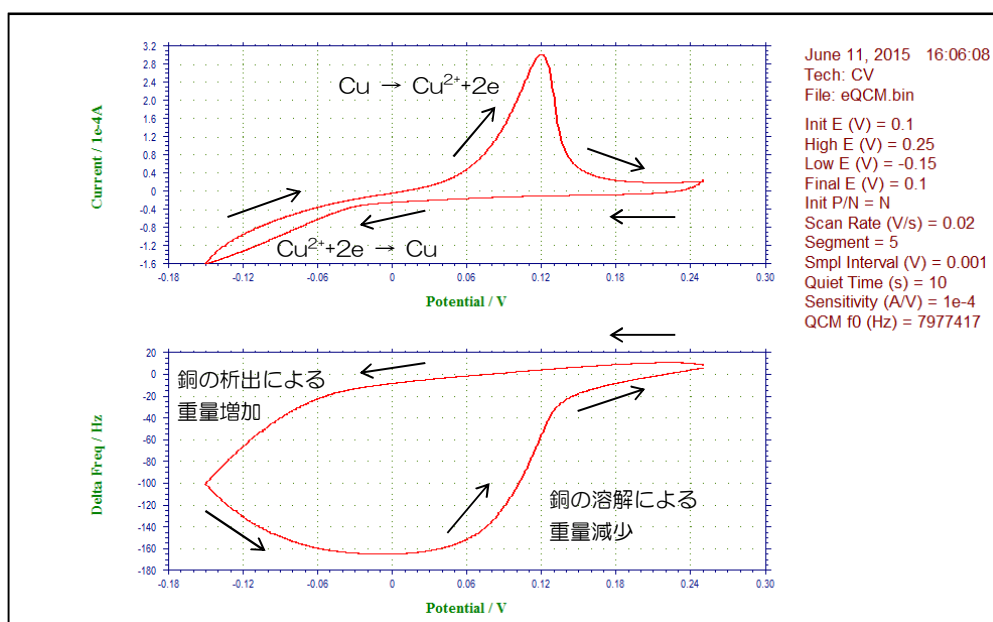


図 8-1. 5mM 硫酸銅溶液のサイクリックボルタモグラム（上）と水晶振動子の周波数変化（下）