

QCM装置のご紹介

セイコー・イージーアンドジー株式会社

QCMの原理

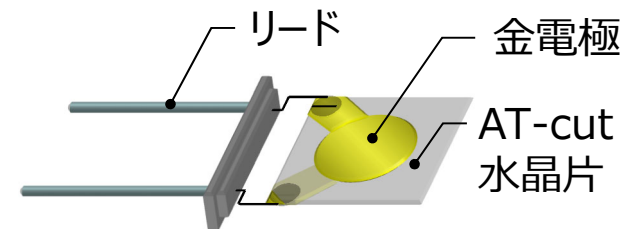
■ QCM (Quartz Crystal Microbalance) の原理

水晶振動子の電極に交流電圧を印加すると、圧電効果により共振振動をし、表面の重量変化(Δm)が共振周波数変化(ΔF)に比例します。

Sauerbreyの式：

$$\Delta F = -\frac{2}{\sqrt{\mu\rho}} \cdot \frac{F^2}{n} \cdot \frac{\Delta m}{A}$$

ΔF ：周波数変化, F ：基本周波数,
 Δm ：質量変化, A ：電極面積,
 μ_q ：水晶剪断応力, ρ_q ：水晶密度,
 n ：オーバートーン次数

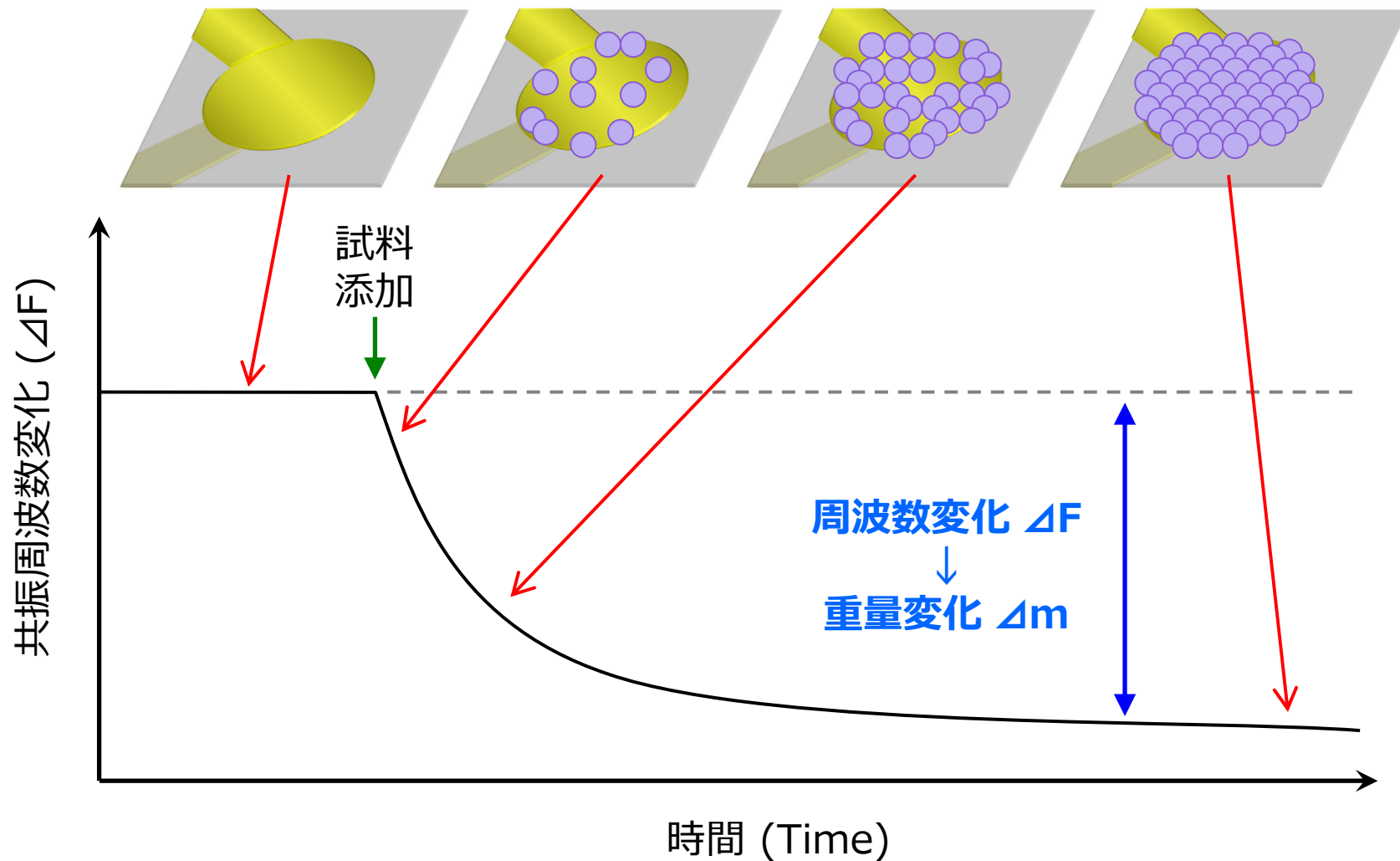


感度 $\Delta m / \Delta F$ ：

QCM922A: 0.10 ~ 3.5 ng/Hz
(9 MHzの場合 1.07 ng/Hz)

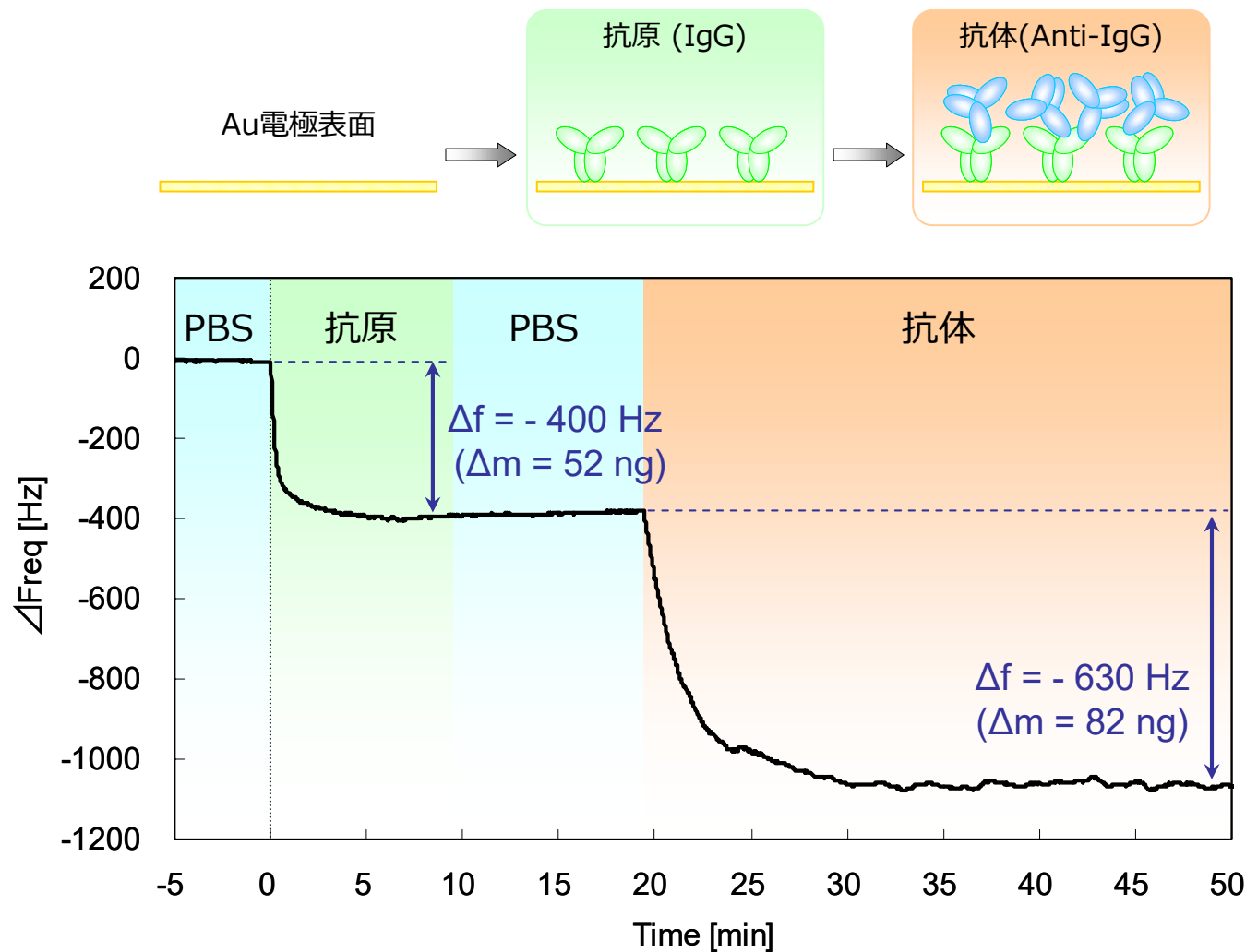
QCMの測定イメージ

■ 水晶振動子の電極表面への吸着



QCMの測定例

■ 抗原-抗体反応の検出



電気化学QCM(EQCM)の測定例

測定例：VQ3を用いたリチウムの析出／溶解反応

セル構成

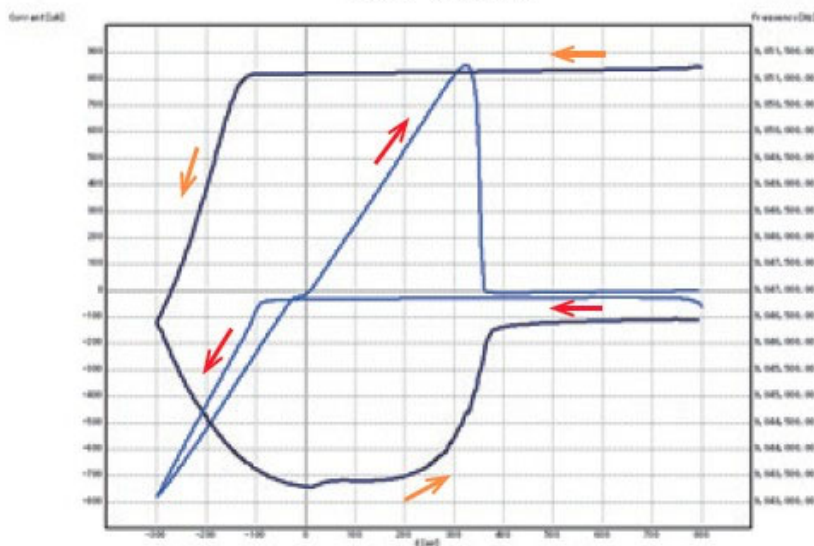
作用極：銅水晶振動子
参照極：リチウム
対 極：リチウム
電解液：1M LiPF₆ (EC-DEC 1:1)

測定条件

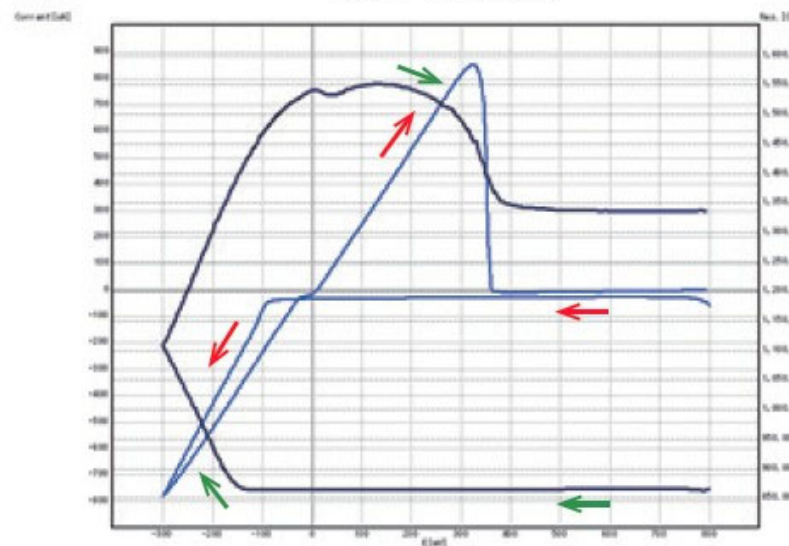
電位範囲：+800mV → -300mV → +800mV
掃引速度：10mV/s



電位－周波数



電位－共振抵抗



電位-電流曲線から、-0.1Vより負電位でリチウムの還元析出、±0Vより正電位でリチウムの酸化溶出が確認できた（赤矢印）。

電位-周波数曲線より、還元析出時に周波数が減少し、電極上へのリチウム析出に伴う重量増加が確認できた。酸化溶出に伴い周波数の増加（重量減少）が観察できたが、不活化したリチウムが完全に溶出されず元のベースには戻らなかった（黄矢印）。

また電位-共振抵抗曲線より、還元析出時に共振抵抗が増加し、ラフネスなリチウムの析出形態が推測される（緑矢印）。

QCMの特長

■ 大気中、溶液中での測定が可能

溶液中では高さ方向で μm オーダーまで感度の減衰がないため、多層膜上の重量変化なども定量的な測定が可能です。

■ 測定試料に標識するための修飾が不要

重量変化として検出するため、測定試料に蛍光性分子やタグ分子などの修飾は必要ありません。

■ 表面の粘弾性変化のモニターが可能

共振周波数と同時に共振抵抗(※)を測定しているため、表面の粘弾性変化をモニターできます。

(※) 共振抵抗は、発振エネルギー損失の指標で、 $\sqrt{\text{粘弾性} \times \text{密度}}$ に比例します。
粘弾性が高いと発振が妨げられるため共振抵抗は高い値を示します。

SEIKO EG&G製QCM装置

■ 水晶振動子測定システム QCM922A



SEIKO EG&G製QCM装置

■ 水晶振動子測定システム QCM922A

【QCM922Aの特長】

- 10 msの高速で30 MHzまでの共振周波数と共振抵抗を同時測定
- ディップ、バッチ、フローセル、EQCMセルの測定
- 約50種類の水素振動子
- オプションで最大4チャンネルまで測定
- アドミタンス測定モード搭載

QCMの測定方式

■ 発振回路方式(自励発振方式) → 一般的なQCM

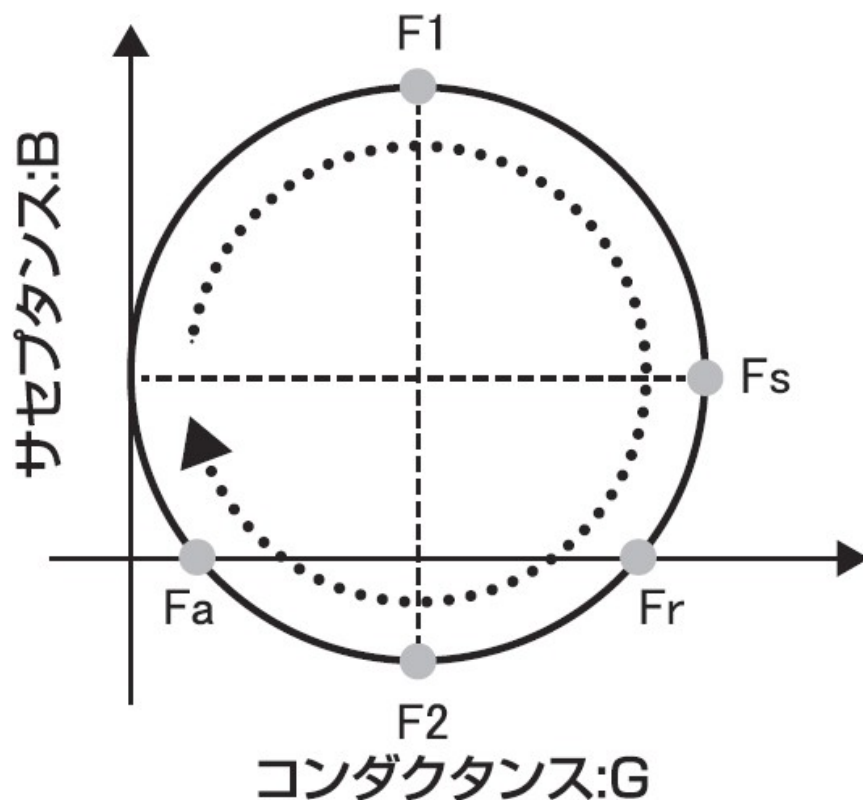
一般的なQCMは、水晶振動子を発振回路で発振させ、その発振周波数を測定します。変化の速い測定に有利で、装置を小型化しやすいですが、粘弾性の高い試料には測定限界があり、環境に依存したノイズの影響を受けやすい傾向があります。

■ 周波数掃引方式(他励発振方式) → QCM922A

インピーダンスアナライザーのように指定した周波数範囲を掃引し、水晶振動子のアドミタンス特性を測定して、共振周波数を算出します。自励発振しない水晶振動子でも共振周波数の測定は可能ですが、測定点数が多くなると測定に時間が掛かります。

QCM922Aは水晶振動子に特化したアルゴリズムで動作するため、最速で10 msと発振回路方式より高速な測定にも対応します。

QCM922Aの測定方式



■ アドミタンス円線図

水晶振動子は横軸にコンダクタンス(実部)、縦軸にサセプタンス(虚部)をプロットすると真円になります。

QCM922AではF1~F2を含む7点測定から、Fs(直列共振周波数)と共振抵抗(円の直径の逆数)を算出しています。

記号	周波数	定義
F1	半値周波数	$G=G_{\max}/2$ になる時の、低周波数側の周波数
F2	半値周波数	$G=G_{\max}/2$ になる時の、高周波数側の周波数
Fs	直列共振周波数	$G=G_{\max}$ になる時の周波数
Fr	共振周波数	$B=0$ になる時の、低周波数側の周波数
Fa	反共振周波数	$B=0$ になる時の、高周波数側の周波数

QCMのアプリケーション

■ バイオ系

- ☐ 生体分子相互作用の検出
- ☐ 生体高分子の生成・分解の検出 など

■ 材料・食品系

- ☐ 薄膜の膜厚測定 (大気中)
- ☐ 界面活性剤による洗浄過程モニター など

■ 環境系

- ☐ VOC(揮発性有機化合物)の測定 など

■ 電気化学系

- ☐ EQCMによるリチウムイオン二次電池の評価 など

QCMのバイオ系アプリケーション

■ 生体高分子間相互作用の検出

- ☐ 抗原・抗体の反応速度の検出
- ☐ タンパク質間相互作用の検出
- ☐ 酵素による糖鎖消化の検出 など

■ 生体高分子の形成や凝固作用のモニター

- ☐ 生体高分子の形成過程のモニター
- ☐ 血液の凝固過程のモニター など

■ 生体適合材料の評価

- ☐ 高分子やチタンなどの金属の質量変化

QCMの材料・食品系アプリケーション

■ 洗浄性の定量的評価

- ☐ 界面活性剤による吸着した試料の洗浄過程モニター

■ 有機材料、高分子膜の経時的変化

- ☐ 低吸着膜に対する吸着物質の定量評価
- ☐ 微量吸着物質の経時的モニター

■ 表面改質に関する評価

- ☐ 電解質高分子の積層過程モニター

■ 食品衛生に関連する評価

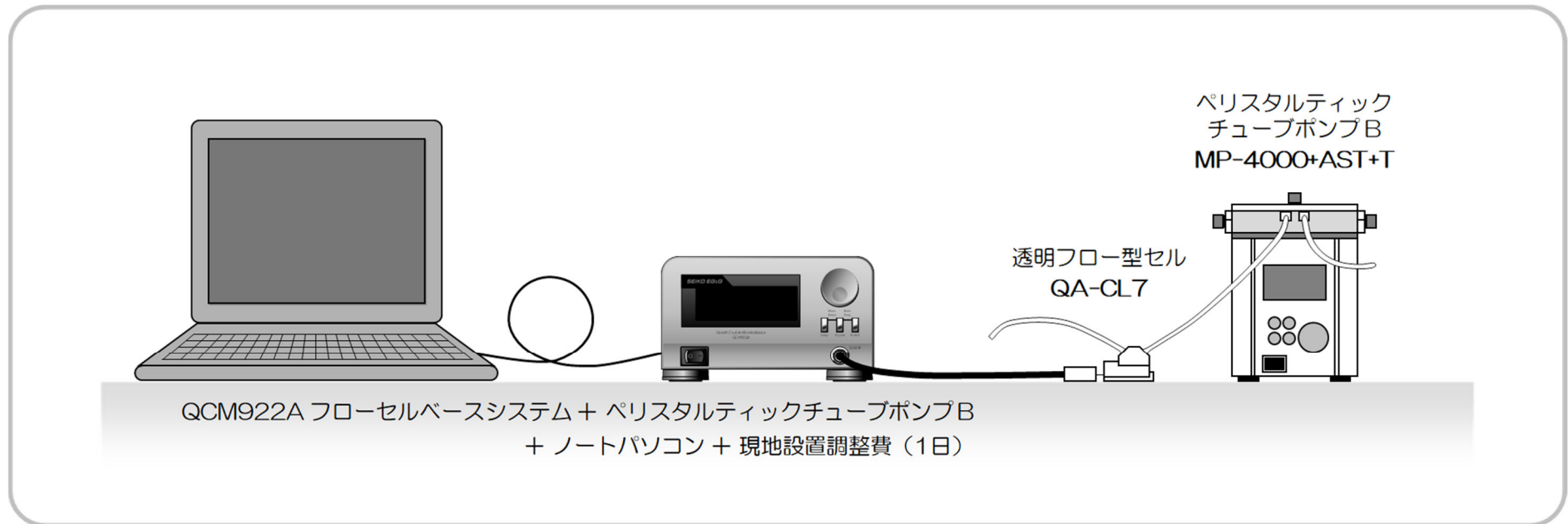
- ☐ ステンレス上での細菌試験の評価

EQCMのアプリケーション

- ☐ リチウムの析出・溶解のEQCM測定
- ☐ マグネシウム電池電解液中の酸化還元挙動のEQCM解析
- ☐ グラフェン層のキャパシタへの応用
- ☐ カーボンナノチューブ内へのヨウ素導入評価
- ☐ ナノ粒子化したプルシアンブルーによるセシウム吸着評価
- ☐ 過酸化水素またはフッ化物含有溶液中のチタン腐食のEQCM分析
- ☐ 過酸化水素と Fe^{2+} が誘起するPt高速溶解のEQCM評価
- ☐ イオン液体を用いた希土類アミド塩の精製
- ☐ 無電解めっきにおける添加剤の評価
- ☐ 金属上へのチタニア被膜生成反応の解析 など

QCMシステム構成例

■ QCM922A フローセルシステム



☐ 大学・研究機関、メーカーの研究開発の**バイオ、材料、食品系**

☐ キーワード：

**相互作用、フロー、リアルタイム、QCM、SPR (Biacore)、
解離・結合定数、自己会合膜、電解質高分子、生体適合性 …**

QCMシステム構成例

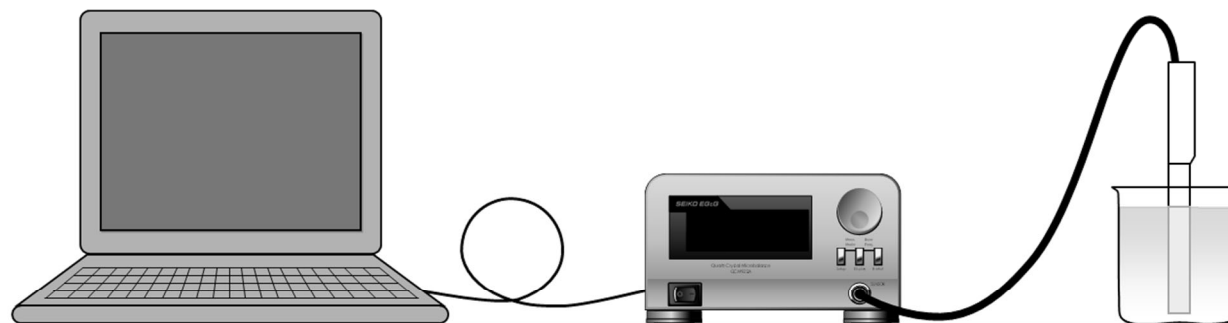
■ QCM922A バッチセルシステム



- ☐ 大学・研究機関、メーカーの研究開発の**電気化学、材料系**
- ☐ キーワード：
**高分子相互作用、QCM、解離・結合定数、自己会合膜、
高分子膜、感応膜、バイオセンサー、電気化学、膜厚 …**

QCMシステム構成例

■ QCM922A ディップセルシステム



ディップ型セルケーブル
QCM922A-201

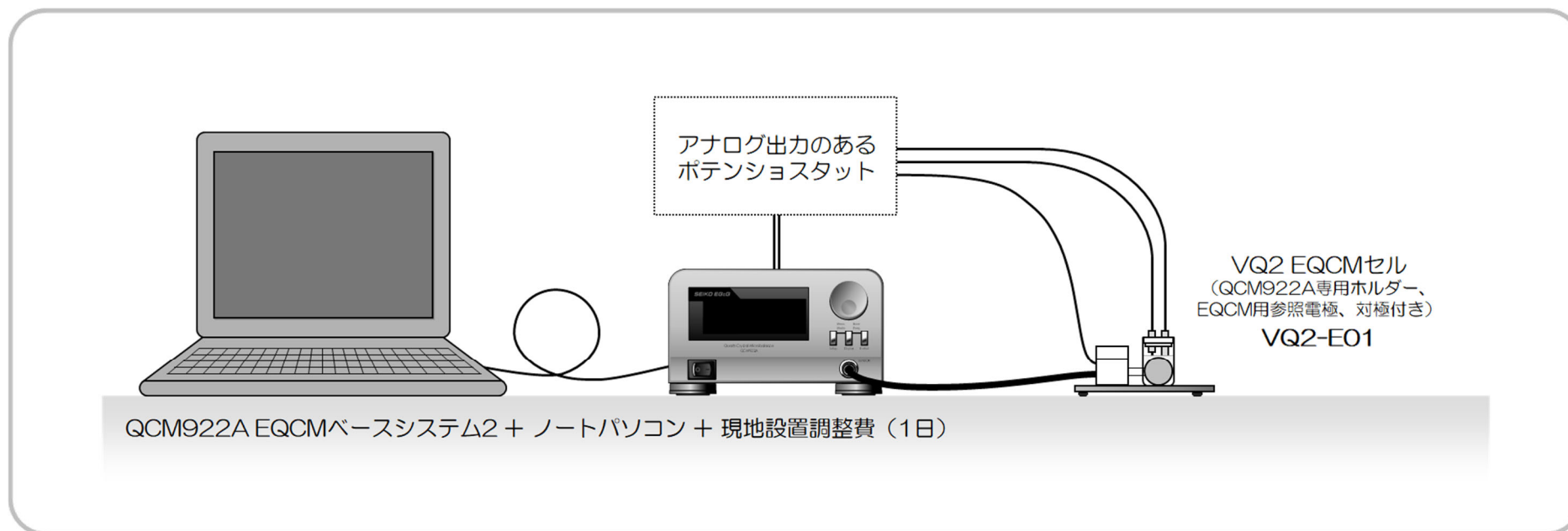
※ QA-CLセルにはQCM本体付属の
QCM922A-101を使用します。

QCM922A ディップセルベースシステム + ノートパソコン + 現地設置調整費（1日）

- ☐ 大学・研究機関、メーカーの研究開発の**電気化学、材料系**
- ☐ キーワード：
**高分子相互作用、QCM、解離・結合定数、自己会合膜、
高分子膜、感応膜、バイオセンサー、電気化学、膜厚 …**

QCMシステム構成例

■ QCM922A EQCMシステム



- ☐ 大学・研究機関、メーカーの研究開発の**電気化学、材料系**
- ☐ キーワード：
**電気化学、イオン性液体、リチウム電池、めっき、析出、
白金電極の溶出、腐食、燃料電池、バイオセンサー …**

水晶振動子の選択

■ 電極の種類

- ☐ 一般的なQCM用途 … Au, Pt, SiO₂, Ti など
- ☐ 電池関係用途 … Al, Cu, Ni など
- ☐ 腐食関係用途 … SUS304, Fe(特注) など

■ 表面仕上げ

- ☐ 標準仕上 … 仕上値0.6 μmの凹凸、表面修飾に好適
- ☐ 鏡面仕上 … 仕上値0.06 μmの凹凸、表面観察に好適

■ 形状

- ☐ 一体型 … 仮固定の缶を外すだけで測定に使用可
- ☐ 分離型 … 電極の洗浄、表面修飾、表面観察用に好適

EQCMセルの選択

■ 大容量試料(50 mL以上)

- ディップ型セル QA-CL3/QA-CL3PK
- ディップ型セルケーブル QCM922A-200

■ 中容量試料(10~20 mL程度)

- EQCMセル VQ1/VQ2

■ 小容量試料(1 mL程度)

- 電池評価用EQCMセル VQ3(3極)/VQ3A(2極)
- 微少EQCMセル VQ5/VQ5(攪拌)

■ フロー系測定

- EQCMフローセル VQ4



QA-CL3



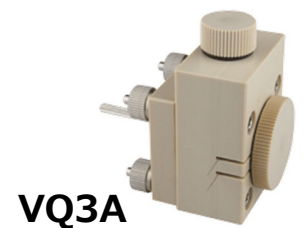
VQ1



VQ2



VQ3



VQ3A



VQ4



VQ5



VQ5
(攪拌)

QCM922Aのアピールポイント(1)

■ QCMを検討されている方には…

○ 汎用性の高いQCM

気相中測定、フローセルを含む液相中測定、電気化学を組合せたEQCM測定など、各種QCM/EQCMセルを選択することにより、様々な測定用途に対応できます。

○ 共振抵抗の同時測定

共振周波数と同時に共振抵抗を測定しているため、試料溶液や電極表面の粘弾性変化をモニターできるだけでなく、測定系の安定性の確認も可能です。

○ 水晶振動子

水晶振動子は、他社に比べて比較的安価で、標準品として約50種類が用意され、分離型の水晶振動子を用いれば、ユーザーの方がスピンコートや追加スパッタリングで独自に成膜した水晶振動子としてもご使用いただけます。

○ 複数測定への対応

同一環境下の複数試料測定や長時間測定などが必要な場合、4チャンネルに対応したマルチプレクサーを用意しておりますので、QCM本体1台で連続的にチャンネルを切り替えることで複数試料測定への対応が可能です。

QCM922Aのアピールポイント(2)

■ EQCMを検討されている方には…

- **測定ニーズに合った各種EQCMセルの選択が可能**

- **10 msの高速なEQCMが可能**

一般的なQCMはデータ更新が100 ms ~ 1 s程度掛かるため、CV測定などで掃引速度をQCMの速度に合わせる必要がありますが、10 ms測定にも対応しています。

- **アナログ出力のポテンシostatがあればEQCMが可能**

QCM単体でも動作しますが、共振周波数変化と共振抵抗変化のアナログ出力をしているため、ポテンシostat側でも、QCM922A側でもデータを収集できます。
また、イーシーフロンティア製ECstat-302には、EQCM対応ソフトウェアが用意されていますので、EQCM測定をデジタルデータのまま収集することも可能です。

- **粘弾性の高い試料測定が可能**

一般的な発振回路方式のQCMは、5~10 mPa·sで発振限界となるため、粘弾性の高いイオン液体を電解液に使用する電池関係等の測定などに使用できませんが、QCM922Aは周波数掃引方式のQCMのため、グリセリン程度の粘性(約1 Pa·s)があっても測定自体は可能です。