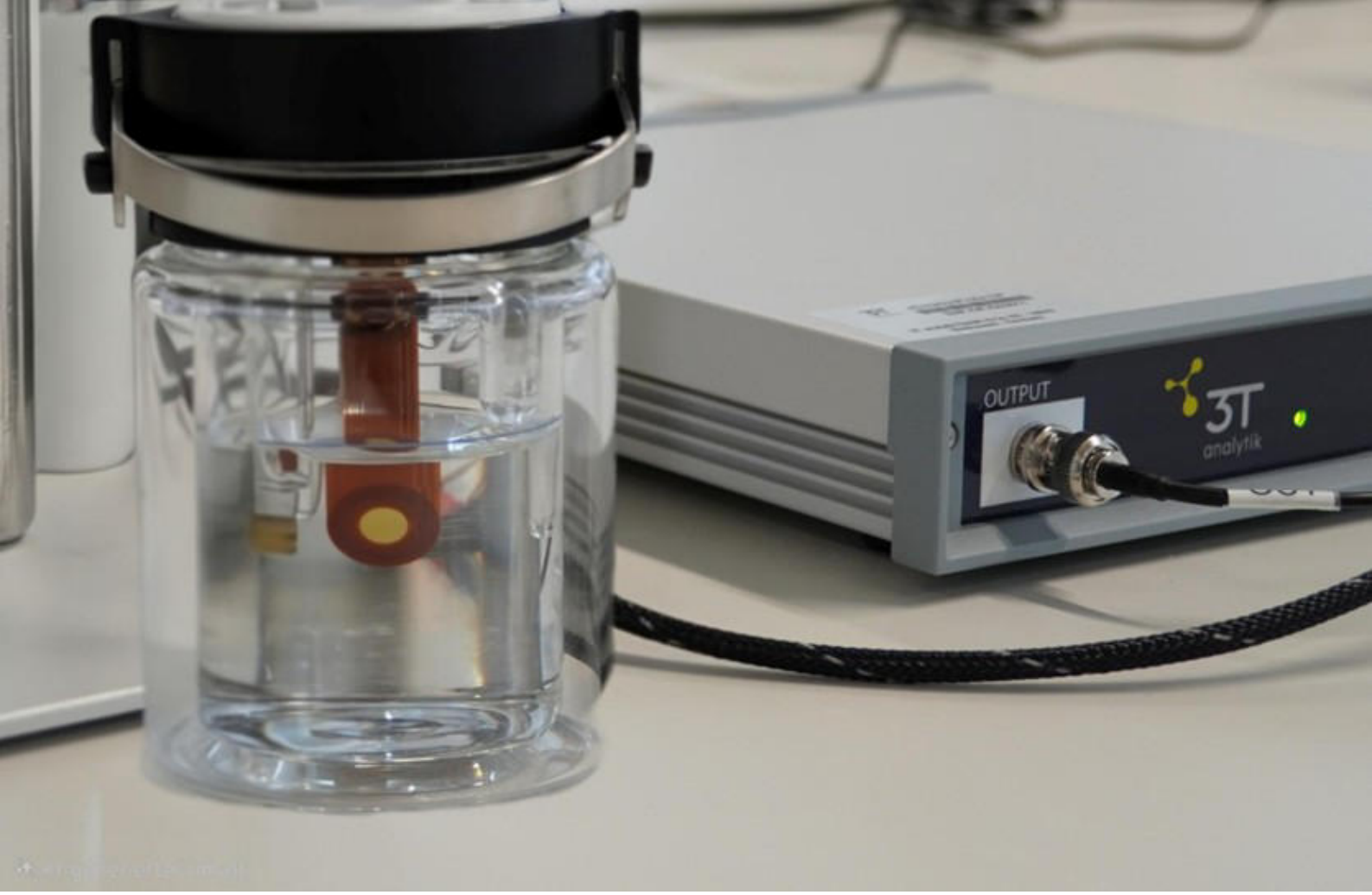


Application Note AN-EC-041

【技術資料】EQCM-DとEC-Ramanによる水酸化ニッケル電析解析

EQCM-D with 3T analytik & Metrohm Autolab

電気化学水晶振動子マイクロバランス散逸モニタリング(EQCM-D)は、強力な分析装置です。従来のEQCMが電極上の質量変化と電気化学信号のみを関連付けるのに対し、EQCM-Dは、局所環境によって生じる振動の減衰も関連付けます。空気中ではこの影響はほとんど無視できますが、結晶が電解液に浸漬されると、振動する結晶から局所環境へエネルギーが移動し、その結果得られる減衰信号には診断上の価値があります。例えば、電析層の構造や、異なる条件が得られる層にどのような影響を与えるかについての知見を得ることができます。EQCM-Dは、腐食やエネルギーなど、電気化学の多くの分野に応用できます。

本アプリケーションノートでは、EQCM-Dを用いた$Ni(OH)_2$の析出の研究について説明します。$Ni(OH)_2$は、Ni-MH電池や、小分子の活性化のための電極触媒に使用されています。3T analytik社のeSorptionProbeを、ビーカーセットアップ、および電気化学ラマンセルに組み込んだ形で紹介します。基本共振および複数の高調波の周波数と減衰 (散逸)を測定することで、eSorption Probeは、電気化学測定と並行して、柔らかい粘弾性層の析出を調べるための分析能力を拡張します。

サンプルおよび実験の詳細

使用したポテンショスタット/ガルバノスタットは、FRA32Mモジュールを搭載したMetrohm Autolab AUT204です。EQCM-Dシステムは3T analytik社のeSorptionProbe OSです。このシステムでは、基本周波数および複数のオーバートーン周波数を測定できます。本アプリケーションノートでは、基本周波数に注目します。

作用電極は、スクリーン印刷電極に似たプラスチック基板に封入された10 MHzのEQCM Au結晶(有効面積19.2 mm^2)で構成されています(参照: **図1**)。この電極はプローブに取り付けることができ、適切な開口部があれば、ほとんどの標準的な電気化学セル(ここではCORR250.CELL.Sを使用)に挿入できます。プローブは電解液にゆっくりと挿入し、電気接点を浸漬させないよう注意してください。QCM-Dデータと電気化学データを関連付けるために、NOVA、qGraph、qGraph Viewerのソフトウェアパッケージが使用されています。

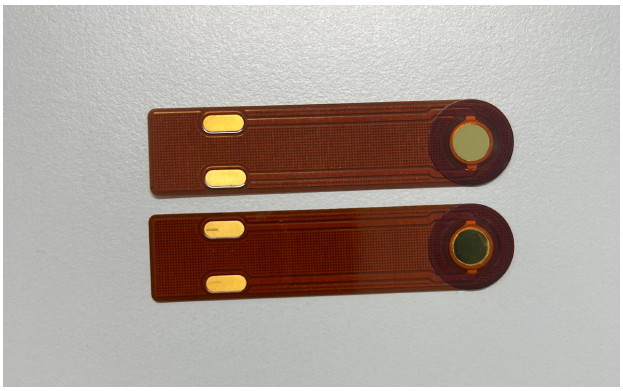


図 1. 結晶の析出前(下)と析出後(上)。

この実験は3つのパートで構成されています。1つ目は、金結晶上にニッケルを$Ni(OH)_2$として析出させる定電流析出実験で、2つ目は、析出した層を電気化学的にサイクルさせて、電池の実際の充放電を模擬するサイクリックボルタンメトリー(CV)実験です。各実験のパラメーターを**表1**にまとめています。

表1. 本実験のパート1および2で使用したパラメーター。

構成要素	パート1	パート2
手法	クロノポテンショメトリー	サイクリックボルタンメトリー
パラメーター	100 µA 300秒	開始/終了:0 V 上限:0.9 V 下限:-0.2 V 掃引速度:0.01 V/s
セル	2電極式	3電極式
作用電極	QCM Au結晶	QCM Au結晶
対極	Ptシート	Ptシート
参照電極	-	Ag/AgCl
電解液	50 mmol/L $NiSO_4$	0.1 mol/L NaOH

最初の2つの実験では、QCM-Dデータは電気化学データと同時に記録されます。測定後に、qGraphソフトウェアに備わっているツールを使用して、これらのデータを関連付けることができます。
3つ目のパートでは、2つ目のEQCM-Dプローブを電気化学ラマンセル(DRP-RAMANCELL-M)に挿入し、電気化学的に粗面化してSERS基板を作製した後、実験の最初の2つのパートをラマンスペクトルのモニタリングと組み合わせて繰り返します。光誘起離調(LID)は、EQCMデータとラマンデータの同時取得に影響を与えるため、スペクトルは、よりラマン活性の高い$Ni(OH)_2$とNiOOHの間で膜をサイクルさせる前後にのみ取得されます。この影響を克服するための方法が文献に報告されていますが、本アプリケーションノートでは試行していません [1]。
電気化学的粗面化のパラメーターを**表2**にまとめています。ラマンスペクトルの取得には、i-Raman Plus 532Hシステム(メトローム)を使用し、レーザー出力100%、積分時間20秒、3回の平均で測定しています。あるケースでは、AUT204のデジタル入出力(DIO)トリガーとともにタイムラインプラグインを使用し、クロノアンペロメトリー(CA)実験で電圧をステップさせながらラマンスペクトルを取得しています。

表2. 電気化学的粗面化で使用したパラメーター

構成要素	パート3
手法	クロノアンペロメトリー(CA)、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)
パラメーター	25回繰り返し、-0.3 V(CA、30秒) -0.3~1.2 V、10 mV/s(LSV) 1.2 V(CA、60秒) 1.2~-0.3 V、10 mV/s(LSV)
セル	DRP-RAMANCELL-M
作用電極	QCM Au結晶
対極	Pt線
参照電極	Ag/AgCl
電解液	0.1 mol/L KCl

結果と考察

Part 1 – Deposition experiment

図2は、電気化学データと同期したQCM-Dデータを示しています。電位(緑)は急激に低下した後、定常状態に達しており、これはほとんどのクロノポテンショメトリー実験と一致しています。これに対応するQCM(灰色)の低下と、減衰信号(オレンジ)データの小さな変化が示されています。
析出した水酸化ニッケル層は剛直であると予想され、これは無視できる程度の減衰(周波数シフトの10%未満)によって確認されています。このことは、Sauerbreyモデルをその精度について高い確度で適用できることを意味します [2]。剛直性の低い層では、粘弾性モデリングの方がデータ解釈の精度が高くなります。いずれの方法に基づく解析も、qGraph Viewerソフトウェアで利用できます。

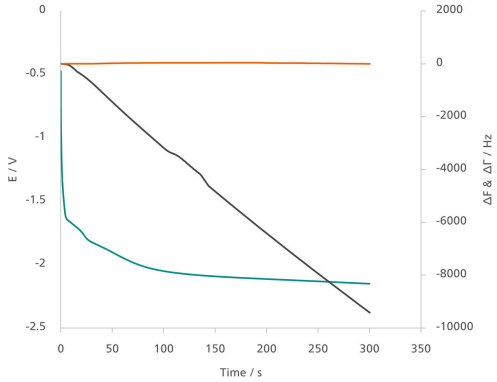


図 2. 析出の過程で記録された、同期した電位(E対時間、緑)、共振周波数(灰色)、および減衰(オレンジ)信号。

析出に伴い、共振周波数に約-9500 Hzの変化が生じています。Sauerbrey式(下記)を用いると、これは結晶上に約41,000 ng/cm^{2}が負荷されたことに相当します。

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

ここで、$C_f = 4.3\ ng\ cm^{-2}\ Hz^{-1}$ はこの結晶の感度係数であり、 $\Delta\phi = \Delta m / A_q$ は面密度を表します。層の厚さは、 $\Delta\phi$ を材料の密度 ρ で除算することにより算出できます。

減衰信号(**図3**)は、表面形状に関する有用な情報をもたらします。ポリマーなどの粘弾性層では、減衰は一般に、吸着した物質の変形によるエネルギー散逸損失の結果として生じます。しかし、本研究で解析した剛直な層では、そのメカニズムはまったく異なります。ここでは、減衰または散逸は、粗い表面と周囲の電解液との間の流体力学的相互作用に由来します [2]。
表面が粗いほど、または多孔質であるほど、相互作用が大きくなり、その結果、減衰信号の変化も大きくなります。剛直な層の場合、析出が進行するにつれて起こり得るシナリオはわずかしかありません。

1. 減衰信号が単純に増加し続けます。これは、層が厚く粗く、さらにデンドライトも形成されている場合に起こります。
2. 減衰信号は上昇しますが最大値に達します。これは、デンドライトのない、粗さの小さい表面に対応します。
3. 信号は最初に上昇し、その後ゼロに戻ります。これは、単純で平坦な剛直層に対応します [2]。

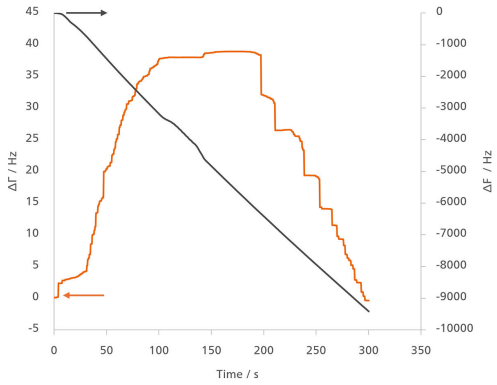


図 3. 拡大表示した、電気化学的析出中に記録された減衰信号(オレンジ)(基本周波数、F1)。灰色は共振周波数を示しています。

図3は、本実験では最後のシナリオが起こっていることを明確に示しています。析出の開始時に電極上に($Ni(OH)_2$の)アイランドが形成され、人工的な粗さが生じるため、必要な流体力学的相互作用が生じることで、減衰信号は最初に上昇します。析出が進むにつれて、アイランドは最終的に「完全な」層へと移行し、相互作用がなくなり、減衰信号はゼロに戻ります。

パート2 – サイクリックボルタンメトリー実験

析出した層は、次の式に従ってサイクルさせることができます。

$$Ni(OH)_2 + OH^- \; NiOOH + H_2O + e^-$$

この反応は、Ni-MH電池の正極反応の基礎となっています。サイクルにより、水酸化物が酸化されてオキシ水酸化物となり、再び元に戻る過程で、$Ni(OH)_2$層に測定可能な質量変化が生じます。酸化還元サイクルの間に、約1500 ng/cm2が可逆的に付加または除去され、これは層の厚さの±3 nmの変化に相当します。これは主に、サイクル中に水と電解液のカチオンが構造内にインターカレーションされることによるものです。この場合、減衰信号と周波数信号もほぼゼロに戻っており、これが概ね可逆的なプロセスであることを示しています [4]。

qGraph Viewerソフトウェアで利用できるツールを使用すると、電気化学データとQCMデータを簡単に関連付けることができ、両方の信号を容易に同期させることができます。これを**図4**に示しています。実施した少数回のスイープでは、質量信号の変化(および電気化学信号の変化)は可逆的です。しかし、サイクルの結果として生じる質量信号または減衰信号の変化は、副反応の早期の指標となり得るほか、電極の変形の研究や、電極のin-situでの力学的特性評価にも強力に役立ちます [5,6]。

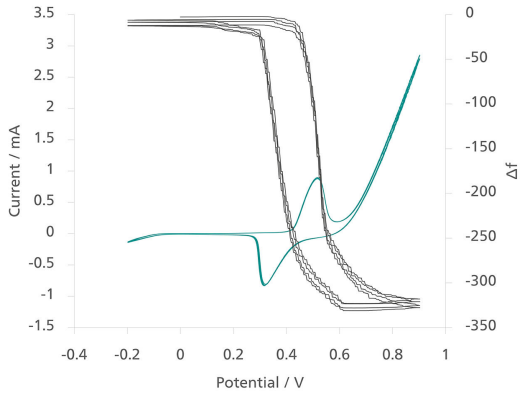


図 4. 同期したCV(緑)およびEQCM(灰色)信号。

Part 3 – EC-Raman

図5は、本実験のこのパートで使用したEC-Ramanセルを示しています。このセルは、ラマンプローブホルダーの所定の位置に取り付けられています。

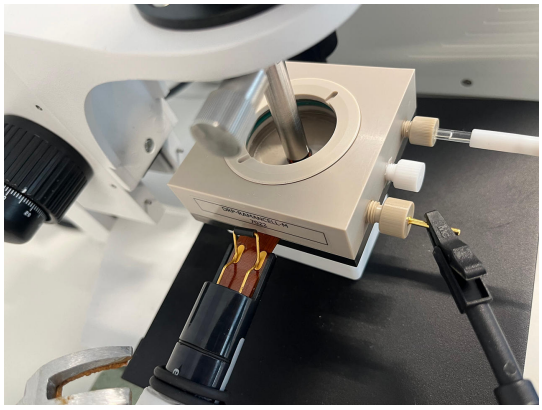


図 5. 中央にラマンプローブとプローブホルダーを備えたEC-Ramanセル。セルの側面には、電極とEQCM-Dプローブが見えます。

SERS基板を粗面化した後、$Ni(OH)_2$の層を析出させます。EQCMデータによると、この層の厚さはパート1とほぼ同じです。その後、適切な電位を30秒間印加して、NiOOHへ十分に酸化(0.65 V)、または$Ni(OH)_2$へ還元(-0.2 V)することで、層をサイクルさせます。各電位でラマンスペクトルを取得し、**図6**に示しています。$Ni(OH)_2$は200~800 cm^{-1}の領域ではラマン不活性であるように見えますが、NiOOHは476 cm^{-1}と556 cm^{-1}に2つのピークを示します。-0.2、0、0.3、0.6 Vの4段階、各30秒でのクロノアンペロメトリーEC-Ramanも実施しており、この変化が確認されています。

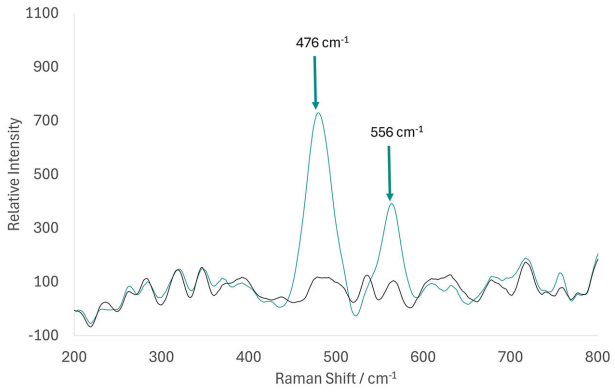


図 6. -0.2 V(灰色)および0.65 V(緑)で実施したEC Raman。Ni(OH)2からNiOOHへの電気化学的サイクルに対応しています。

まとめ

Metrohm Autolab AUT204と3T analytik社のeSorptionProbe OSで構成されるEQCM-D用システムをご紹介しました。このシステムは汎用性が高く、取り扱いも容易で、プローブはさまざまなセルに挿入でき、電極も幅広い化学物質に対応しています。本アプリケーションノートでは、このシステムを水酸化ニッケルの析出とその後の電気化学的サイクルに適用することに成功し、電池用途における有用性を示しました。

EQCM-Dプローブシステムの汎用性と性能は、EC-Ramanセルに組み込むことでさらに実証されました。ラマン信号とEQCM信号の両方をin-situでモニタリングできることは非常に強力な選択肢であり、このシステムを用いた研究に新たな道を開きます。

参考資料

1. Ortner, P.; Umlandt, M.; Lomadze, N.; 他. QCM-D実験における光誘起離調のアーティファクト補正. *Anal. Chem.* **2023**, *95* (42), 15645–15655. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.3c02814.
2. Vanoppen, V.; Johannsmann, D.; Hou, X.; 他. 水晶振動子マイクロバランスによるエネルギー貯蔵向け金属電析の探究:レビュー. *Advanced Sensor Research* **2024**, *3* (9), 2400025. https://doi.org/10.1002/adsr.202400025.
3. *Ni(OH)2ナノシートにおけるエネルギー貯蔵のための2電子移動の実現 | Journal of the American Chemical Society*. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c13523 (2025年8月19日閲覧).
4. Wu, T.-H.; Scivetti, I.; Chen, J.-C.; 他. 密度汎関数理論支援電気化学水晶振動子マイクロバランスによる電気化学サイクル中の複雑な化学量論変化の定量的分解. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (4), 3347–3357. https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02386.
5. Levi, M. D.; Daikhin, L.; Aurbach, D.; 他. スーパーキャパシターおよび電池用電極のin-situ研究のための散逸モニタリング付き水晶振動子マイクロバランス(EQCM-D):ミニレビュー. *Electrochemistry Communications* **2016**, *67*, 16–21. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.03.006.
6. Shpigel, N.; Levi, M. D.; Aurbach, D. エネルギー貯蔵電極の複雑な力学的特性評価のためのEQCM-D技術:背景と実践ガイド. *Energy Storage Materials* **2019**, *21*, 399–413. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.026.

CONTACT

メトロームジャパン株式会社
143-0006 東京都大田区平和島6-1-1
null 東京流通センター アネックス9階
metrohm.jp@metrohm.jp

構成



Autolab PGSTAT204

The PGSTAT204 combines the small footprint with a modular design. The instrument includes a base potentiostat/galvanostat with a compliance voltage of 20 V and a maximum current of 400 mA or 10 A in combination with the BOOSTER10A. The potentiostat can be expanded at any time with one additional module, for example the FRA32M electrochemical impedance spectroscopy (EIS) module.The PGSTAT204 is an affordable instrument which can be located anywhere in the lab. Analog and digital inputs/outputs are available to control Autolab accessories and external devices are available. The PGSTAT204 includes a built-in analog integrator. In combination with the powerful NOVA software it can be used for most of the standard electrochemical techniques.