

原子間力顕微鏡を用いた液中電位分布計測技術の開発と電極/電解液界面における反応分布のナノスケール研究

メタデータ	言語: Japanese 出版者: 公開日: 2021-07-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 平田, 海斗, HIRATA, Kaito メールアドレス: 所属: 金沢大学, 金沢大学, 金沢大学
URL	http://hdl.handle.net/2297/00063308

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



【学位論文要旨】

原子間力顕微鏡を用いた液中電位分布
計測技術の開発と電極／電解液界面に
おける反応分布のナノスケール研究

Development of In-liquid Local Potential Distribution Measurement
Technique Based on Atomic Force Microscopy and Its Applications to
Nanoscale Studies on Reaction Distributions at Electrode-Electrolyte
Interfaces

金沢大学大学院自然科学研究科電子情報科学専攻

平田 海斗

Abstract

In-liquid local potential has significant implications in various interfacial phenomena such as corrosion and catalytic reaction and cellular adhesions. However, direct visualization has been a great challenge, which has hindered our nano-level understanding. To overcome this limitation, we have recently developed open-loop electric potential microscopy (OL-EPM) based on the AFM which able to measure the local potential distribution in electrolyte. So far, by using this technique, we have demonstrated that OL-EPM can be used for visualizing nanoscale distribution of corrosion reaction sites (i.e. corrosion cells). However, there have been debates on the locality and accuracy of the potential measured by OL-EPM.

In this study, to work on these subjects, we have performed nanoscale imaging charge accumulation at electrodes with electrochemically different functionality. Second, we have applied OL-EPM to investigations on nanoscale studies of real device and phenomena such as corrosion cell of hard disk, photocatalytic reaction of BiVO_4 photoanode and biomolecules, which are related to charge accumulation.

These results obtained in this research demonstrate that OL-EPM is a very useful tool to acquire nanoscale electrochemical findings at the electrode-electrolyte interfaces. In addition, OL-EPM contribute to the dramatic development in fundamental research and industrial fields.

1. 研究背景と目的

液中は、他の真空・大気中では見られない特異的な現象を示す環境とされている。極性溶媒中において、電極表面は数 nm 程度のイオン・双極子の層である電気二重層 (EDL) を形成する。EDL では様々な電気化学反応 (酸化還元反応) が進行する場として知られており、その様な反応には腐食や触媒反応、細胞や分子の吸着などの物理化学現象が挙げられる。加えて、EDL の高効率な電荷蓄積を利用した EDL キャパシタ、トランジスタなどデバイス開発にも応用されている。これらの機能や現象のメカニズムを理解するため、実験的にそれらを理解することは非常に需要のある研究テーマであると言える。一方で、EDL (電気化学反応) の状態は数 nm 以下のスケールで局所的に起きる現象であるため、測定できる手段が限られてくる。それら情報を計測できる技術として注目されているのが原子間力顕微鏡 (AFM) である。AFM は鋭く尖った探針を先端に有する片持ち梁を力検出器として表面を走査することでナノスケールの表面構造を様々な環境で計測できる技術である。また、近年では技術的な発展により水平方向だけでなく 3 次元的に界面近傍を計測できる AFM や物性情報を計測できるような AFM が開発されており、益々注目されている。

これまで、AFM をベースとした真空・大気中の表面電位分布を計測できる技術としてケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) が用いられてきた。また、液中表面電位分布を計測することの需要から KPFM を極性溶媒中で応用する技術開発が多数行われてきたが、極性溶媒環境下における KPFM 計測では以下の様な問題が生じる。KPFM では、直流電圧と交流電圧を AFM 探針と試料の間に印加することで電位計測が行われる。しかし、極性溶媒中ではこの直流電圧が不必要な電気化学反応や水・イオンの拡散、再配置を生じさせてしまう為、安定的かつ再現性のある測定を行うことが出来ない (図 1a)。これらの問題を解決するために我々の研究室では、オープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) の開発を行ってきた。本手法は、高周波の交流電圧のみを印加し、検出した信号から電位を演算することで KPFM での問題を抑制しながら、極性溶媒中においても局所表面電位分布計測を可能にした (図 1b)。これまで、本手法を用いて金属の局部電池腐食現象の可視化に成功しており、計測される電位と腐食反応による界面のイオン状態には密接な関係があることが分かっている。このことから固液界面の EDL、酸化還元反応分布の理解に本技術を役立てられることが期待される。

一方で、AFM を用いた液中電位分布計測技術には、技術的な課題があることが指摘されている。確かに OL-EPM で計測できる電位分布は非常に意味があるものの、電位値の定量性や原理的な理解には課題があることも否定できない。本研究では、その課題解決を行うため、モデル試料を用いた基礎研究や定量性改善のための技術開発を行う。また、上述した金属腐食へ応用してきた経緯があるが測定技術として他の様々な分野へ応用できる可能性を秘めている技術である。そこで、固液界面の電荷授受や蓄積が関係する実デバイスの局部電池腐食や光触媒反応、生体分子等の他分野へ応用する。本研究ではそれらの計測や計測のための基礎技術開発を行った。

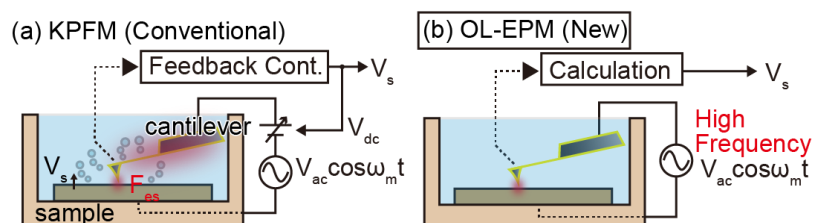


図 1. (a) KPFM における問題点と (b) OL-EPM の概要図。

2. 広帯域磁気励振システムの開発

液中ダイナミックモード AFM (DM-AFM) は、生物学や電気化学分野などで表面をナノスケール解析できるツールとして幅広く用いられている。この液中で、正確で安定な計測を実現するには、カンチレバーの励振方法が非常に重要な役割を果たす。

近年では、カンチレバーの小型化、高周波化が進んでおり、液中 DM-AFM における力感度、速度の向上に貢献している。しかし、現状では、高周波な小型カンチレバーの安定かつ正確な励振制御には、光熱励振法が必要とされており、光感受性のある材料へ

の応用の大きな妨げとなっていた。そのため、このような物質に対して、通常、カンチレバーを磁性層や磁気ビーズで修飾し、コイルから発生する交流磁界によって励振する、磁気励振法が主に用いられていた (図 2(a, b))。従来、磁気励振法では、コイルに一定の電流を流すために必要なフィードバックを有する V-I 変換回路が用いられる (図 2(c))。しかし、この閉回路方式によるデザインは、高周波小型カンチレバーへ応用した際、その安定性、帯域幅などが問題となり、メガヘルツオーダーの高周波カンチレバーへの応用には至っていなかった。

本研究では、メガヘルツオーダーの共振周波数を持つ小型カンチレバーの励振を光フリーで行うために、4 MHz の帯域幅を持つ磁気励振システムの開発を行った。開発された磁気励振システムでは、従来のフィードバックが必要な閉回路方式とは対照的に、微分回路を有するフィードバック不要な開回路方式によるデザインを採用している (図 2(d))。加えて、特定の周波数範囲で一定の出力電流を保つために、異なる周波数範囲を持つ複数の微分回路で構成することで、様々な共振周波数を持つカンチレバーにも対応している (図 3)。こうして、液中においても、メガヘルツオーダーの高共振、小型カンチレバーも正確かつ安定に励振することが可能となった。これらの開発は今後、高周波小型カンチレバーを用いた、光感受性材料や現象への高感度 AFM 計測への応用につながる事が期待される。

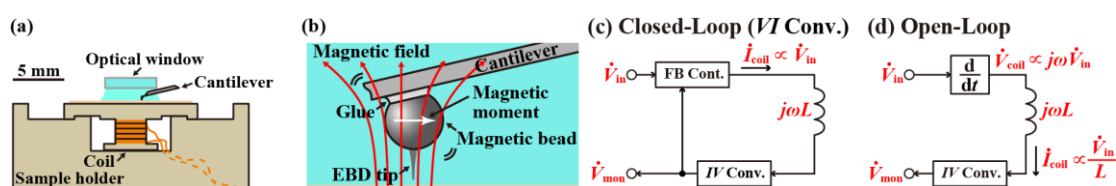


図 2. (a)サンプルホルダー断面図と (b)磁気ビーズと EBD 探針を有するカンチレバーの概要図。(c)従来と(d)開発された磁気励振システムのデザイン概要

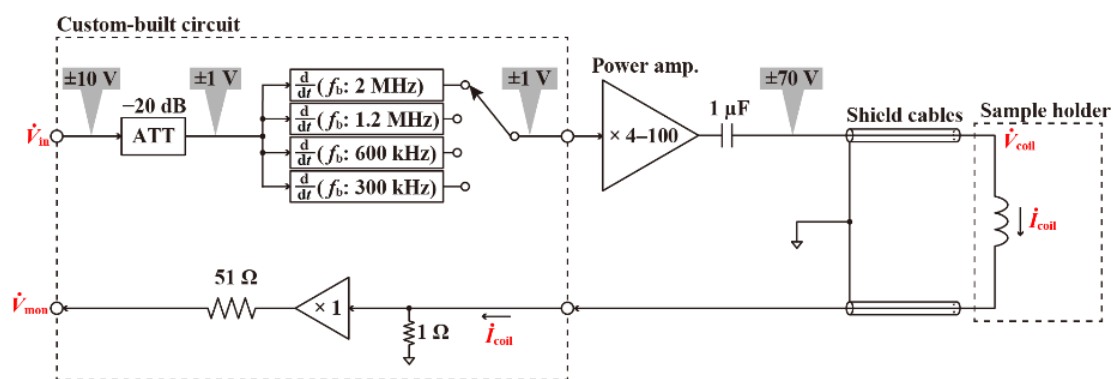


図 3. 開発された微分回路を有するコイル駆動回路のブロックダイアグラム図。

3. OL-EPM の基礎研究

取得される電位分布の考察を得るためには、OL-EPM で計測される電位の由来を理

解する必要がある。これまでの OL-EPM を用いた局所腐食解析で、電位が高い領域から腐食反応が進行する様子が観察されており、これは腐食反応中における界面の溶液電位差と一致している。そこで OL-EPM 電位が固液界面の溶液電位差に起因すると仮説立て、分極性電極 (Au、Pt) と非分極性電極 (Cu) 表面の各電極電位における OL-EPM 電位の探針 Z 距離依存性を計測することで電位起源を立証する基礎実験を行った。

Au や Pt 等の分極性電極をアノード電位に制御したとき、固液界面では分極が発生する (図 4(a)(i))。一方、Cu や Ag/AgCl 等の非分極性電極の場合は、金属表面の金属イオンが溶出する (図 4(b)(i))。OL-EPM の電位起源が固液界面の溶液電位差であれば、電極の電位をアノード電位で制御したとき、測定される OL-EPM 電位は、分極性電極の場合マイナス、非分極性電極の場合プラスになると予想される。

NaCl 0.1 mM aq. 中で各電極電位における OL-EPM 電位-探針距離依存性を取得した。Au (分極性電極) 及び Cu (非分極性電極) の測定結果をそれぞれ図 4 (ii) に示す。アノード電位において分極性電極の場合マイナスの電位、非分極性電極の場合プラスの電位が計測された。この結果は、図 3(i) の予想図と良く一致している。したがって、OL-EPM 電位の起源が固液界面の溶液電位差にあることを実験的に証明した。

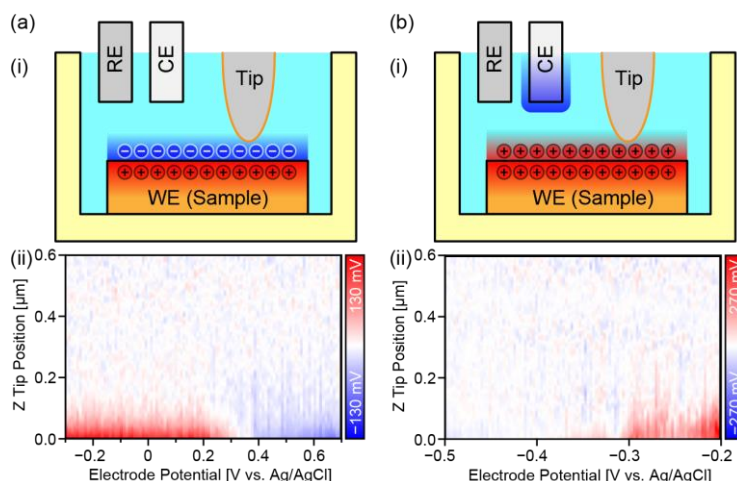


図 4. (a, b)アノード電位における分極性電極と非分極性電極と(c)分極性電極 Au、(d)非分極性電極 Cu の各電極電位における電位-距離依存性 (NaCl 0.1 mM aq.)。

上記では、OL-EPM で測定される電位が界面の溶液電位差にあることを実験的に証明した。この溶液電位差というのは EDL と密接な関係にあることが知られている。EDL の厚みのことをデバイ長と呼び、電解液のイオン濃度によってその厚みが異なる。したがって、OL-EPM 電位でもこの関係を計測できるか示すため、上記した実験方法と同様の方法を用いて溶液濃度依存性について調べた。溶液濃度 NaCl 0.1 mM aq. と 1 mM aq. それぞれの溶液中において測定を行った。0.1 mM 溶液中では表面から 300 nm にかけて OL-EPM 電位に変化が現れる (図 5(a))。一方で 1 mM 溶液中では表面から 100 nm にかけて OL-EPM 電位に変化が現れる (図 5(b))。これら変化が現れる領域は 0.1 mM と 1 mM で 3 倍程度差異があることがわかる。デバイ長の厚みは、溶液濃度が高

くなるほどより強く表面の帯電を遮蔽するとされており、理論式から 0.1 mM 中で 30 nm、1 mM 中で 10 nm 程度になることが知られている。理論的なデバイ長の厚みもまた 3 倍程度の差異があり、OL-EPM で得られた傾向と良く一致することが分かった。実際の溶液環境では、表面が完全に一様ではないことや、測定における様々な条件が絡み合っている為、デバイ長との完全な一致は厳しいが近い結果を得ることができた。

これら結果は、OL-EPM が EDL において生じる電荷蓄積や、電気化学反応（酸化還元反応）を直接可視化するために有用なツールであることを示す結果であり、今後の様々な分野への応用が期待される。

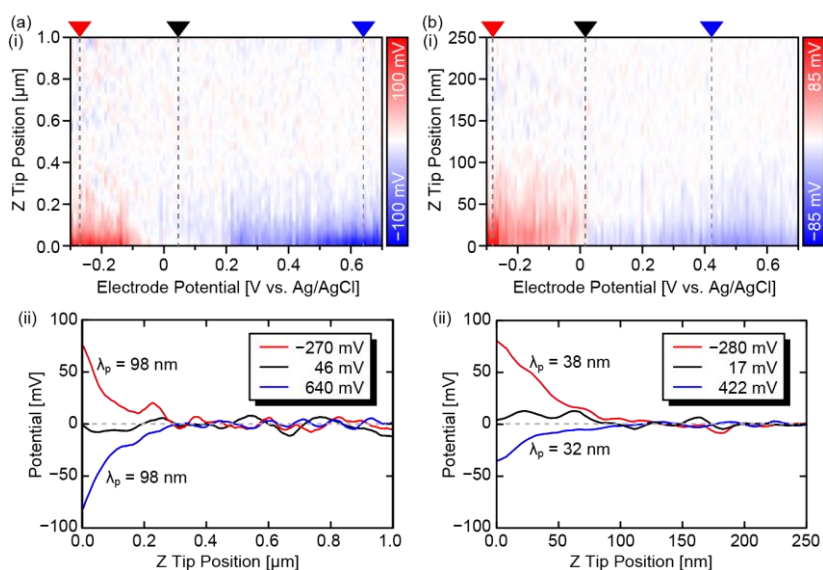


図 5. (a) 0.1 mM と (b) 0.1 mM NaCl 溶液中の Au 電極表面において各電極電位で取得された OL-EPM 電位の探針 Z 距離依存性。

4. 腐食研究への応用

HDD の記憶容量を向上させることを目的に、磁気ヘッドと磁性層の距離である磁気スペーシングを極限まで小さくすることが求められている。そのために、磁性層上の保護膜であるカーボン膜もしくは潤滑剤の薄膜化が要求されている。しかし、これらの膜厚を薄くすることで、欠陥が増加し、磁性層の耐食性劣化の一因となることが考えられる。従来、HD の腐食評価法として用いられてきた HOT/WET 試験では、評価に時間がかかる上、保護膜の欠陥までは判別することができない。そこで、OL-EPM 計測技術によりナノスケールにおける腐食反応分布をリアルタイムで捉え、保護膜の薄膜化による欠陥分布を短時間評価することで、新たな HD 腐食評価技術として提案することを目的とする。

市販されている HD のカーボン膜厚が 3 nm 程であるのに対し、観察試料として膜厚が 2.62 nm のブランクディスクを用いた。図 5 に HNO₃ 1 mM aq. 中で OL-EPM 計測を行った結果を示す。図 5(a) は、HNO₃ 中における HD 表面の時間経過観察の結果である。上段が形状像、下段が電位像を示している。HNO₃ 浸漬後 20 分では表面及び電位

分布は比較的一様で、特に目立った分布を確認することができない。一方で HNO_3 浸漬後 160 分になると表面に周囲よりも凸な部分（明るい部分）が現れていることがわかる。これらは、電位の高い部分（明るい部分）と一致している（図 6(a)(ii)緑矢印）。この高電位が何に相当するのかについて詳細に計測するためより高分解能での計測を行った（図 6(b)）。その結果である図 6(b)(i)を見ると周囲よりも電位が高い部分は表面に何かが堆積した部分と一致していることがわかった。計測初期では見られず時間経過とともにこれらが堆積していったことを考えると、 HNO_3 中で腐食が進行していったことで生成された析出物であることが考えられる。さらに、より拡大すると析出物が存在する以外の部分でも高電位領域が見られた（図 6 (b)(ii)緑矢印）。ブランクディスク最表面は、スパッタリングで得られた磁気粒子上にカーボン膜が形成されており、それ由来の 100 pm 程度の細かい凹凸が存在している。電位が高い領域は、カーボン膜による凹な部分で分布していることが分かった。これまで得られてきた知見から腐食反応が活発的な領域である可能性が挙げられる。このように HD 表面には決定的な欠陥があるわけではなく、カーボン膜の薄膜化に伴って一様な局所欠陥ができ、その様な領域で局部電池腐食が形成されている可能性を示した。

本結果は、OL-EPM を用いることで従来の HOT/WET 試験よりも短い数時間で HD の耐食性を評価できることを示すことができた。また従来方法では困難であった HD 保護膜の局所的な欠陥を可視化することに成功した。OL-EPM が HD の新たな保護膜欠陥の評価方法として有用であることを示すことができた。

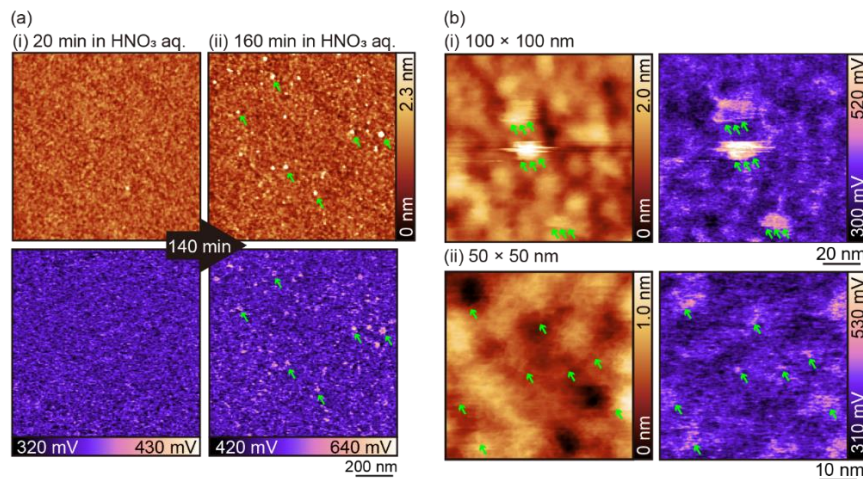


図 6. (a) HNO_3 1 mM aq. 浸漬後の時間経過による HD 表面の変化と (b) 析出物発現時に取得された高分解能測定の結果。

5. 光触媒研究への応用

温室効果ガスや窒素酸化物などを排出しないクリーンエネルギーの一つである水素を生成できる理想的な方法として太陽光を直接的に利用する光触媒を用いた水分解が挙げられる。その中でも、自己分解せず安定でかつ高効率な水の酸化反応が可能な光触

媒としてバナジウム酸ビスマス (BiVO_4) が注目されている。 BiVO_4 光触媒は、可視光応答性や水の酸化反応が他の光触媒と比較して優れているものの太陽エネルギー変換効率としては 1% (修飾等含む) 以下とされており、水素生成技術として実用化するための太陽エネルギー変換効率の目安 3~5% には未だ到達していない。本研究では、OL-EPM を初めて光触媒反応計測へと応用する。具体的には光エネルギー変換システムにおける酸素生成光電極として用いられる BiVO_4 光触媒電極へと応用し、ナノスケールで分布する光触媒反応に関する新たな知見を得ることを目的とする。

BiVO_4 光電極を、アノード電位で一定に制御したときに光照射有無によって変化する光触媒反応を OL-EPM で測定した (図 7)。光照射前の結果を見ると、電位像は緑矢印で示す様な周囲と比較して電位が低い領域と、赤矢印で示す様な周囲と比較して電位が高い領域が存在している。また、それらと中間程度の電位値である領域がほとんどを占めている。これらの内、赤矢印で示している周囲よりも極端に電位が高い部分は FTO 膜の露出による影響であることがわかっている。よって、光触媒反応による寄与と切り分けるため、今回については緑矢印の電位が低い部分とそれ以外の周囲の電位分布について議論する。緑矢印で示す領域は、粒子上に分布しており、恐らく粒子の結晶面に依存して、ある特定の電荷が吸着しやすい状態を形成しているのではないかと考える。また、そのような領域における電位値は概ね負な値を示しており、電解液中の負電荷が界面に蓄積していることが関係しているのではないかと考える。次に光照射後の電位分布を見ると、光照射後で全体的な電位値が正になることが分かった。これは酸化光触媒反応によって、界面の正電荷濃度が全体的に上昇したことによって得られた電位値であると考えられる。

光触媒電極表面においてナノスケールで存在する電位分布を可視化することに成功し、OL-EPM が光触媒反応の可視化にも応用できる可能性があることを示すことができた。

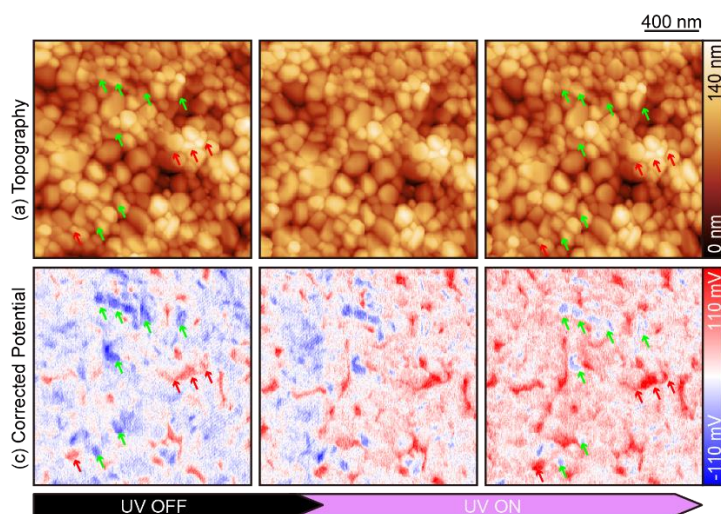


図 7. KCl 1 mM aq. で取得された BiVO_4 光電極表面の形状および電位像

6. 生体分子研究への応用

すべての生物はタンパク質などの数多くの生体分子によって構成されており、生命活動を根幹から支えている。生体分子の中でも特に膜タンパク質は、微生物から動植物に至るすべての細胞の細胞膜に付着して機能するタンパク質である。その機能は物質・イオン輸送、情報伝達、細胞同士の接着など多岐にわたり、電荷のやり取りが密接に関係している。つまり、それら機能を解析することは生命科学分野、医学・創薬において生理的及び薬理的に重要性がある。

その様な要求の下、本研究では初めて OL-EPM をバイオ分野へ応用する。まずは、細胞膜の基本構成の一つである支持平面脂質二重層 (SLB) 膜を導電性基板上へ再構成するための技術確立を行う。また、それを OL-EPM 計測することで本技術を用いた生体試料の電位分布計測が可能であるかを示す。

OL-EPM ではその計測原理上、下部に導電性電極を用いることが要求される。一方で、一般的な SLB 膜の再構成には非導電性な雲母が用いられる。様々な基板を選定、修飾し、自己組織化膜 (SAM) で修飾した Au(111)、もしくはそれを更に Mg イオンで修飾した基板を用いることでその表面に有電荷 SLB 膜を再構成することに成功した。図 8 にその基板を用いて正電荷を有する脂質分子 (EDOPC) と負電荷を有する脂質分子 (DOPG) の SLB 膜を再構成し、OL-EPM 計測した結果を示す。EDOPC の場合、SLB 膜が形成されている部分が周囲の SAM 膜よりも電位が高くなっている。一方で DOPG の場合、EDOPC で得られた電位分布とは反対に、SLB 膜が形成されている部分が周囲の Mg²⁺/SAM 膜よりも電位が低くなっている。2 種類の異なる SLB 膜を導電性基板上に再構成して OL-EPM 計測を行うことでそれぞれの脂質分子の電荷を反映した分布を得ることに成功した。

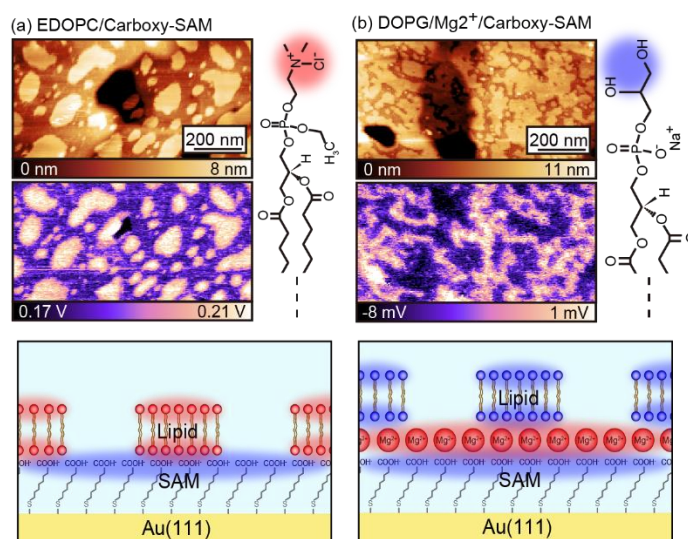


図 8. (a, b) 開発した基板上に再構成した EDOPC、DOPG について OL-EPM 測定した結果

6. 結論

本研究では、OL-EPM の AFM 基本技術改善・原理的な理解・応用幅の拡大を目的として、「広帯域磁気励振システムの開発」「OL-EPM の基礎研究」「腐食研究への応用」「光触媒研究への応用」「生体分子研究への応用」を行った。「広帯域磁気励振システムの開発」では、従来のフィードバックループを用いる閉ループ型コイル駆動とは対照的に、様々なカンチレバー及びコイルでも安定的に動作するための微分回路を有する開ループ型コイル駆動回路を提案し、そのための磁気感度カンチレバーやコイル、コイル駆動回路を開発した。「OL-EPM の基礎研究」では、分極性電極 (Au、Pt) 及び非分極性電極 (Cu) 表面上で OL-EPM 電位の Z プロファイルの電極電位依存性を取得することで OL-EPM 電位が電極と電解液界面に存在する電荷蓄積に起因していることを実験的に実証した。また、測定された電位と電気二重層 (EDL) 深さには相関関係があり、OL-EPM が EDL の分布を直接可視化するために有用なツールであることを示した。「腐食研究への応用」では、実デバイスの腐食として HD に OL-EPM を応用した。OL-EPM を用いることで従来の HOT/WET 試験よりも短い数時間で HD の耐食性を評価できることを示すことができた。また従来方法では困難であった HD 保護膜の局所的な欠陥を可視化することに成功した。OL-EPM が HD の新たな保護膜欠陥の評価方法として有用であることを示すことができた。「光触媒研究への応用」では、光エネルギー変換システムにおける酸素生成光電極として注目されている BiVO₄ 光触媒電極の光触媒反応計測へと OL-EPM を応用した。光触媒電極表面においてナノスケールで存在する粒子上における電位分布を可視化することに成功し、OL-EPM が光触媒反応の可視化にも応用できる可能性を示した。「生体分子研究への応用」では、OL-EPM を生体分子測定へ応用するための基盤技術確立を行った。導電性基板上へ有電荷 SLB 膜を形成することに成功し、それを OL-EPM 計測することで、電荷の異なる脂質二重層による違いを反映した電位分布を取得することができた。これにより OL-EPM が生体分子計測にも応用できる可能性を示した。本研究の成果は、OL-EPM が電極/電解液界面における電気化学的な情報をナノスケールで計測するために非常に有用なツールであることを示すものであり、学術的な基礎研究や産業材料・技術の研究開発における飛躍的な発展に貢献することが期待される。

令和3年1月29日

学位論文審査報告書（甲）

1. 学位論文題目（外国語の場合は和訳を付けること。）

原子間力顕微鏡を用いた液中電位分布計測技術の開発と電極/電解液界面における反応分布のナノスケール研究

2. 論文提出者 (1) 所属 電子情報科学 専攻

(2) 氏名 平田 海斗

3. 審査結果の要旨（600～650字）

令和3年1月29日に第1回学位審査委員会、口頭発表、および第2回学位論文審査会を開催し、慎重審議の結果、以下のとおり判定した。なお、口頭発表における質疑応答を最終試験に代えるものとした。

平田海斗氏は、原子間力顕微鏡（AFM）を用いた液中電位分布計測技術であるオープンループ電位顕微鏡（OL-EPM）に関する技術開発と、それを用いた金属腐食・光触媒反応、および生命現象に関するナノスケール研究に取り組み顕著な業績を収めた。技術開発においては、AFM カンチレバーの磁気励振法や、超小型カンチレバーなどを液中電位分布計測へと実用化し、光感受性の高い試料の高感度計測を可能とした。また、OL-EPM によって界面電気二重層内の電荷分布を可視化できることを示し、その電気化学ポテンシャル依存性を詳細に調べることで、不明な部分の多かった OL-EPM 計測の原理に関する理解を大きく進展させた。一方、応用研究においては、アルミ合金表面の AlFe 系晶出物近傍で生じる局所腐食機構の研究、ハードディスク表面のカーボン保護膜の欠陥評価への応用、BiVO₄電極表面における光触媒反応機構の研究、モデル生体膜表面で生じる生命現象の解析など、多様なナノスケール研究に取り組み、従来技術では得られなかった重要な知見を得た。

以上の研究成果は、この液中電位分布計測技術の実用性、信頼性を大きく向上させ、電気化学、生命科学を中心とした幅広い学術・産業分野への応用を切り拓くものであり、本論文は博士（工学）に値すると判定した。

4. 審査結果 (1) 判定（いずれかに○印） 合格 ・ 不合格

(2) 授与学位 博士（工学）