

令和 6 年 6 月 5 日現在

機関番号：13301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14586

研究課題名（和文）3次元走査型AFMによる触媒反応場の物質分布解明

研究課題名（英文）Elucidation of material distribution in catalytic reaction field by three-dimensional AFM

研究代表者

森本 将行 (Morimoto, Masayuki)

金沢大学・ナノマテリアル研究所・特任助教

研究者番号：60854669

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：固液界面で起こる吸着や脱着、触媒反応などの現象を理解するために、液中で原子間力顕微鏡(AFM)による計測を行った。溶液環境を制御できるAFM計測セルを設計し、溶媒の違いによって吸着メカニズムが変化することを実証した。また、分子周辺に分布する水分子やイオンなどを含めた局所的な相互作用力の計測も行うことができた。これにより、AFM計測技術が固液界面で起こる様々な現象の理解に有用であることを示す成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体表面と溶媒分子やイオン種、溶質分子などの間で起こる界面現象を直接計測することは、そのメカニズムを理解することに留まらず新規材料設計に大きく貢献すると考えられる。しかし、固液界面を直接計測する手法は限られており、さらに分子や官能基のレベルで現象を捉えることは困難であった。本研究では、原子間力顕微鏡(AFM)によって固液界面のナノスケールでの計測を達成しており、AFMの有用性を示すと同時に、これまで対象とされていない様々な界面現象を理解する足掛かりとなることを示した。

研究成果の概要（英文）：To understand phenomena such as adsorption, desorption, and catalytic reactions occurring at the solid-liquid interface, atomic force microscopy (AFM) measurements were performed in liquid. By designing a measurement cell in which the solution environment can be controlled during the measurement, it was demonstrated that the adsorption mechanism changes depending on the solvent used. In addition, the local interaction force including water molecules and ions distributed around the molecule was also measured. The results showed that AFM measurement techniques are useful for understanding various phenomena occurring at the solid-liquid interface.

研究分野：ナノ計測、電気化学

キーワード：原子間力顕微鏡 固液界面 吸着

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属電極を触媒とした水溶液中での電気化学反応の反応効率や反応選択性は、触媒となる金属種の影響を強く受ける。金属種と反応選択性の関係性は、反応物やその反応中間体と金属との結合エネルギーの違いで理解されている。しかし、同種の金属においても電解質や溶液の pH が変化すれば、反応選択性は大きく変化する。この溶液の状態によって反応選択性が変化するメカニズムは、結合エネルギーという指標だけでは定量的に理解することができない。この問題を解決する鍵となるのが、基質や水分子、イオンなどから構成される触媒表面の物質分布であると考えた。pH が変化すれば水分子の電離状態も変わり、電解質を変えればイオンの特性が大きく変化するため、基質近傍の物質分布も劇的に変化する。この物質分布を直接観察することができれば、反応メカニズムの理解に大きな進展をもたらすことが予測された。

固液界面の水和構造を観察できる技術はすでに開発されており、それは周波数変調 AFM(FM-AFM)を基礎とする 3D-AFM である。AFM は先端が鋭く尖った探針を持つ片持梁(カンチレバー)で試料表面を水平に走査することで探針 - 試料間の相互作用力を検出し、それを一定に保つことで表面形状を測定する。FM-AFM は、探針 - 試料間の相互作用力を共振するカンチレバーの周波数シフトとして検出しており、液中で原子分解能を有する計測手法である。この FM-AFM が発展する中で、試料表面に対して垂直および水平に走査する測定手法(3D-AFM)が開発され、サブナノスケールで表面近傍に存在する相互作用力を 3 次元的に測定することが可能となったしかし、液中 AFM の装置構成は、大気下で試料表面に形成した液滴の中でカンチレバーを走査するため、溶媒の蒸発にともなう物質濃度変化、溶存気体の放出、酸素の溶存といった液中雰囲気時間が時間とともに変化する。そのため、従来の装置構成では、触媒反応が起こる雰囲気を厳密に再現することができず、触媒表面の物質分布や相互作用力を定量的に評価することは困難であった。

2. 研究の目的

本研究課題の当初の研究目的は、液中雰囲気を制御可能な原子間力顕微鏡(AFM)計測技術を開発し、3次元走査型原子間力顕微鏡(3D-AFM)と組み合わせることで、触媒表面の基質や反応中間体、その近傍に存在する水分子やイオンなどを含めた物質分布を直接観察し、それらの間に働く相互作用力を反映した反応メカニズムの解明に取り組むことである。

3. 研究の方法

(1) 液中雰囲気制御可能な AFM 計測技術の開発

AFM 計測中の雰囲気制御は、表面近傍の物質分布を可視化する上で核となる技術である。一般的な液中 AFM 計測装置では水中での使用がほとんどであり、有機溶媒などの揮発しやすい溶媒などの使用はあまり考慮されていない。有機溶媒中での安定的な AFM 計測が実現すれば、これまで理解が進んでいない表面近傍の溶媒和構造を解明する一助になると考えた。そこで、開発の第一段階として様々な溶媒中において安定した AFM 計測が可能な装置開発を行った。また、揮発性の高い有機溶媒中でも AFM 計測可能であることを実証した。

(2) フォースカーブの特徴量解析による吸着現象の理解

方法(1)で開発した液中雰囲気制御可能な AFM 計測セルを用いて、探針 - 試料表面の相互作用力計測を行った。モデルとした界面現象は表面への物質の吸着現象である。AFM によるフォースカーブ計測では、探針を表面へ接近または後退させる際に探針が受ける相互作用力を計測することができる。探針を吸着物とみなすと表面に対する吸着現象の定量的な測定が可能となる。また、フォースカーブには様々な情報が含まれているため、特徴量の抽出と統計解析を行い表面特性の理解と吸着メカニズムの解明を行った。

(3) 電荷を有する機能性官能基が規則的に配列したモデル表面の AFM 計測

触媒界面に存在するイオンやその溶媒の物質分布を理解することを目的として、電荷を有する機能性官能基が規則的に配列したモデル表面を調製し、AFM 計測を行った。FM-AFM だけでなく 3D-AFM 計測を行うことで、機能性官能基の分布だけでなく、官能基周辺に分布するイオンや水分子を含めた相互作用力の計測を検討した。

4. 研究成果

(1) 液中雰囲気制御可能な AFM 計測技術の開発

液中雰囲気制御の核となる、様々な液中での AFM 計測を可能とするカンチレバーとサンプル周辺の機械設計を行った。開発のコンセプトは、簡単な改良かつ低コストであり現在使用されている様々な AFM システムに適用可能なホルダー設計にすることである。このコンセプトに基づき、円筒状フィルムによるシーリング機構、皿形状のホルダー、磁性ステンレス鋼によるサンプル固定機構の 3 つを備えたホルダーをデザインした(図 1)。設計したホルダーを使用して AFM

計測を行ったところ、アルコール中においても水中と同じように計測像を取得でき、計測中のドリフトも水中と変化がほとんどなく安定して AFM 計測できることを実証した。また、長時間のフォースカーブ計測では、アルコールを溶媒とした場合、従来のセットアップでは数分の計測しかできなかったが、設計したホルダーを使用すると 3 時間を超える計測が可能となった。

設計したホルダーの有用性を示すために、液中環境が異なることによって表面の機能が変化する例として、粒子吸着膜の吸着性能を水中とアルコール中で評価した。その結果、アルコール中で水中よりも大きな吸着力が観察された。この結果は、膜への粒子吸着実験と一致する結果であり、粒子吸着の性能が溶媒によって変化することを AFM 計測によっても評価することができた。

設計したホルダーは、入手性が良い材料を使用していることと、各部位のサイズを容易に変更できるため、市販の AFM にも広く適応可能である。そのため、様々な液中環境で粒子と膜との相互作用の理解にとどまらず、有機溶媒中や水や有機溶媒との混合溶媒中で、様々な機能性表面の評価に貢献できると考えられる。さらに、AFM 計測中に測定溶液を連続的に変化させる機構と組み合わせることができれば、表面 / 界面の溶媒による連続的な変化を AFM 計測により可視化できると考えている。それにより従来の分光学的な手法では計測することが難しかった界面構造をナノスケールで直接可視化することが可能な計測手法への発展が期待できる。

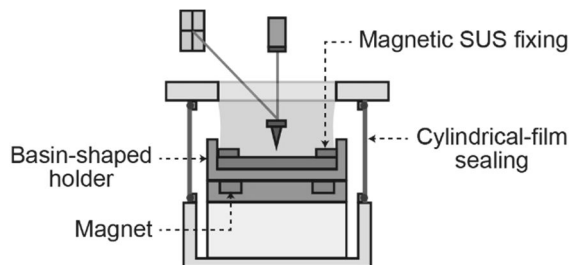


図 1 有機溶媒中計測可能な AFM ホルダー設計

(2) フォースカーブの特徴量解析による吸着現象の理解

AFM によるフォースカーブ計測では、探針を表面へ接近または後退させる際に探針が受ける相互作用力を測定している。そのため、材料表面の物理化学的な特性だけでなく、表面近傍に存在する物質分布の影響も受ける。図 2 のようにフォースカーブは様々な特徴量を含んでおり、この特徴量を抽出し解析することができれば、材料表面の特性だけでなく、表面近傍の状態についての理解も深めることができる。ここでは、界面現象のモデルケースとして吸着現象に着目し、そのメカニズムを AFM で理解することができないか検討した。

粒子吸着膜をモデル表面とし、AFM 計測に使用する探針先端を吸着膜へ吸着する粒子のモデルとして捉えフォースカーブ計測を行った。計測位置を少しずつ変えながら 500 本以上のフォースカーブを取得し、図 2 に示した 8 つの特徴量を抽出・解析した。その結果、粒子が吸着しやすい膜は他と比較して、破断の観測された頻度が高くなった。これが意味するところは、膜表面の構造が探針によりある位置まで引っ張られていることを示唆している。つまり、吸着した粒子が脱離しがたい表面構造である可能性をフォースカーブ計測から明らかにした。探針先端を表面との相互作用力を計測したい分子で修飾を行い、フォースカーブ計測と得られるデータの特徴量解析を行うことで、様々な物質の吸着や脱着、さらには表面で起こる反応などの定量的評価が期待できる。

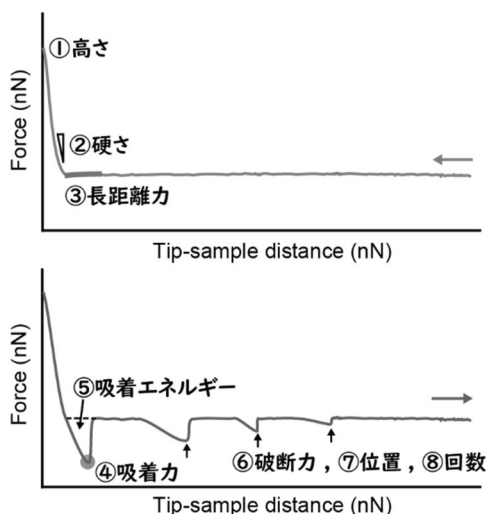


図 2 フォースカーブ計測により得られる特徴量の例

(3) 電荷を有する機能性官能基が規則的に配列したモデル表面の AFM 計測

触媒界面に存在するイオンやその溶媒の物質分布を計測することは、反応メカニズムを理解するにあたり重要である。ここでは、電荷を有する官能基を規則的に配向させた表面を触媒のモデルとした。水との界面を考えると、官能基周辺には反応する基質だけでなく対イオンや水分子がバルクとは異なる構造で存在している。反応メカニズムを分子スケールで理解するためには、官能基周辺の局所的な構造を計測する必要がある。分光学的な手法が界面構造の計測に対して使用されているが、得られる情報は平均的な情報となる。それらの手法に対して、申請者は界面の局所的な空間を計測することができる 3D-AFM を計測に用いた。最近確立された計測技術であるため、界面現象を 3D-AFM で計測するという試みは国内外でもほとんど行われていない。

まず固液界面のモデルとして、電荷を有する官能基が規則的に配列した表面を調製し、分子の配向を FM-AFM 計測により明らかにした。当初はモデル表面の局所的な相互作用力分布を 3次元走査型 AFM で計測することを目的としていたが、分子表面に分子とは異なる動的な構造の存在

が観察された。そこで、3D-AFM を用いて動的な構造の計測を試みたところ、溶媒分子やイオン種に由来する構造の存在が示唆される結果が得られた。この結果から、FM-AFM や 3D-AFM は固液界面で起こる界面現象を分子スケールで計測することができる手法であることを実証することができた。3D-AFM 計測においても液中環境を連続的に変化させる機構と組み合わせることで、分子周辺の局所的な空間の物質分布をリアルタイムに解析できる手法としてさらなる発展が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Morimoto Masayuki, Fujimura Yu, Kawakatsu Takahiro, Kida Naoki, Asakawa Hitoshi	4. 巻 683
2. 論文標題 Silica nanoparticle-membrane interactions investigated by atomic force microscopy in an organic solvent	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 132858 ~ 132858
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2023.132858	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Fujimura Yu, Kawakatsu Takahiro, Morimoto Masayuki, Asakawa Hitoshi, Nakagawa Keizo, Yoshioka Tomohisa	4. 巻 367
2. 論文標題 Study for removing of silica nanoparticle in pure isopropyl alcohol with a cation exchange membrane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 120441 ~ 120441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2022.120441	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Masayuki Morimoto, Hitoshi Asakawa
2. 発表標題 Subnanometer-Scale Mobile Structures Localized at an Interface Between One-Dimensionally Aligned Sulfonate Groups and Water Investigated by Three-Dimensional Scanning AFM
3. 学会等名 2023 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Moe Ogasawara, Masayuki Morimoto, Hitoshi Asakawa
2. 発表標題 Self-Assembled Tetrapod Molecules on Graphite Form Nanopockets with Attractive Force Distribution Studied by 3D Scanning AFM
3. 学会等名 2023 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木田 直樹、森本 将行、浅川 雅
2. 発表標題 低揮発性有機溶媒中のサブナノメートル分解能FM-AFM計測
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 酒向駿輔、森本将行、浅川雅
2. 発表標題 分子密度・配向が連続変化する化学勾配基板による吸着除去表面の探索手法
3. 学会等名 日本化学会北陸地区講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森本将行、浅川雅
2. 発表標題 局在する親水性 疎水性構造近傍に存在する可逆構造の液中AFM計測
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森本将行、浅川雅
2. 発表標題 平行配向したスルホ基末端SAM / 水界面に局在する可逆構造の3次元走査型AFM計測
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森本将行、藤村侑、川勝孝博、浅川雅
2. 発表標題 有機溶媒中AFMを用いたカチオン交換膜のシリカナノ粒子除去機能評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 森本将行、浅川雅
2. 発表標題 微小環境制御されたスルホ基 - 水界面の3次元走査型AFM計測
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masayuki Morimoto, Hitoshi Asakawa
2. 発表標題 Elucidation of reversible structure at sulfo groups/water interfaces investigated by 3D-AFM
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------