

令和 6 年 5 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14193

研究課題名（和文）表面電荷密度マッピングが切り拓く相界面ナノフルイディクス

研究課題名（英文）Opening the way to phase-interfacial nanofluidics using surface charge density mapping

研究代表者

手嶋 秀彰 (Teshima, Hideaki)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：60906220

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：固体-液体-気体の異なる三相が相互作用しあう接触線の物理解明には、相界面の帯電状態を考える必要がある。本研究では、表面電位を計測できるケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を基板技術として、ナノスケール相界面の基盤的知見を得ることを目指した。液滴近傍の固気界面をKPFM計測した結果、約100 $\mu\text{m}$ にわたって最大1.0V負に帯電する領域が存在し、既知の固液接触帯電とは異なる物理機構で生じていることがわかった。接触線をまたいで固気・固液界面を同時にKPFM計測できる新規液体セルの構築の目的が立った。TEMやAFMを用いた研究も並行し、ナノ材料・多孔質内の流動現象など多くの知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

接触線近傍における特異な帯電を計測したのは世界初であり、接触線におけるフォースバランスといった熱・流体工学の長年の課題に新たな知見を提供するものである。また、水と固体面の相互作用から電力を直接抽出するブルーエネルギーの分野では接触線付近の固体面の帯電が特に重要であると予想されているが実測した例はなく、本研究結果が与えるインパクトは大きい。新規液体セルの構築が完了すればより定量的な知見を提供でき、その波及範囲は熱流体工学の垣根を越えてナノ流体工学・金属腐食工学・電気化学・界面科学など極めて広い。

研究成果の概要（英文）：To understand the physics at the solid-liquid-gas contact line, it is essential to consider the electric charge at the phase interfaces. This study aims to gain insights into nanoscale interfacial phenomena using Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM) that can measure surface potential as a main technology. Our results showed that there exists an area extending approximately 100 microns that charges up to -1.0V near a droplet. It was indicated that a physical mechanism of the charging was different from a well-known solid-liquid contact charging. We have also made progress in developing a novel liquid cell that allows simultaneous KPFM measurements across solid-gas and solid-liquid interfaces. Besides, studies using TEM and AFM have provided numerous insights into the physics of flow phenomena inside nanomaterials and porous structures.

研究分野：界面工学

キーワード：ケルビンプローブフォース顕微鏡 接触線 帯電 表面電荷密度 三相界線 グラフェン

### 1. 研究開始当初の背景

サイズが小さくなるにつれて物理現象を支配する力は体積力から表面力へと推移するため、スマートフォン搭載の相変化冷却機器やウェアラブルデバイスなどのマイクロ・ナノ流路を有する装置の開発が進む現代社会においては界面現象の根本的理解がこれまで以上に求められている。その中でも固体 - 液体 - 気体の異なる三相が相互作用しあう接触線は、相変化・流動・反応など熱・流体工学の根幹的要素であるにもかかわらず、未だ完全な理解には程遠い。特に、接触線を固定するピンングは固体表面の構造的・化学的不均一によって引き起こされると広く考えられているがその詳細な物理機構はよくわかっておらず、透過型電子顕微鏡(TEM)や原子間力顕微鏡(AFM)を用いたナノスケール直接観察を基盤とした実験的解明が期待されている。

近年のナノ観察で発見された、既存のモデルでは説明できない界面現象の代表例に界面ナノバブルがある。界面ナノバブルとは固液界面に存在する薄い気相のことで、理論的には十数気圧と見込まれる高い内圧によって瞬時に消滅するはずが、実際は数日間以上も存続することが実験で確認されており、その安定性を説明するために様々なモデルが提唱されている。現在最も有力なのは「接触線のピンングによる固気接触面積の保持」であり、実際にナノバブルがピンングされていることは多数の実験で確認されているが[1]、グラファイトのへき開面のように原子オーダーで平滑な面上でなぜピンングが働くのかという問いには全く説明がつかない。

このようなナノスケール接触線の特異現象の理解には、これまで考慮されていなかった相界面の帯電状態を考慮する必要があると考えられる。仕事関数の違いやイオンの吸着によって相界面には厚さ 1  $\mu\text{m}$  以下の電気二重層が生じるが、接触線近傍においては流体の厚さがそれより薄くなるため電荷の偏りとそれに起因する応力変化が予想される。そのため、接触線近傍に働く力を定量化するための帯電情報が不可欠であり、形状観察に限定されている既存の固液界面の観察技術から脱却した新しい実験手法が切望されている。

### 2. 研究の目的

本研究では、表面電位を計測できるケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)を基軸として、ナノスケールの流動現象の解明に繋がる基盤的知見を得ることを目的とした。ここで KPFM とは、探針 - 試料間に働く静電気力が最小となるよう探針にバイアス電圧をかけつつ水平走査することで、ナノスケールで局所的な表面電位を測定できる顕微鏡であり、大気中においては半導体など固体物理学の分野で広く使用されている。

本研究における KPFM を用いた研究は 2 種類に大別される。まず、熱酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )表面にグリセロール液滴を滴下し、その接触線ごく近傍の固気界面(約 100  $\mu\text{m}$  内)を KPFM 計測することで、接触線に誘起される特異な帯電の存在を発見した。さらに、従来は不可能であった接触線をまたいだ固気・固液界面の表面電位を同時計測できる架橋グラフェン液体セルの開発を試みた。

### 3. 研究の方法

接触線近傍の固気界面の KPFM 計測においては、300 nm 厚みの熱酸化膜( $\text{SiO}_2$ )を有する Si 基板(10  $\times$  10 mm)をサンプルとした。加えて、基板の一部をバッファードフッ酸に 90 s 浸すことで  $\text{SiO}_2$  膜を局所的に除去し Si 面を露出させた。この基板を導電性のステンレス基板上に固定し、KPFM のサンプルホルダーにセットした。また、光学顕微鏡で KPFM 計測位置が識別できるように、目印としてマニキュアを基板表面に局所的に塗布し硬化させた。その後、蒸気圧が低く蒸発しにくいグリセロール液滴を  $\text{SiO}_2$  膜上に滴下し、その接触線近傍の固気界面を KPFM 計測した。

架橋グラフェン液体セル開発に関して、ここでは接触線をまたいで KPFM 計測ができる原理について説明する。前述の通り KPFM は一般的に大気中で用いられる一方、液中ではバイアス電圧によって探針 - 試料間の水分子の再配向や電気化学反応が起きてしまうため計測が困難になる。オープンループ電位顕微鏡といった固液界面で使用できる原子間力顕微鏡も一部開発が進んでいるが、そのような装置でも接触線では探針と気液界面が物理的に干渉してしまうため計測不可能になる。本研究ではこれらの問題を解決するために、図 1 のような架橋された単層グラフェンの下部に水のメニスカスが存在するような実験系の構築に挑戦した。原子 1 層分という単層グラフェンの薄さと高電気伝導率のためにバイアス電圧が水中に印加されないという特徴から、水分子を配向させずに「大気側から」接触線近傍の固気・固液界面の電位像がマップングできるようになると見込んでいる。

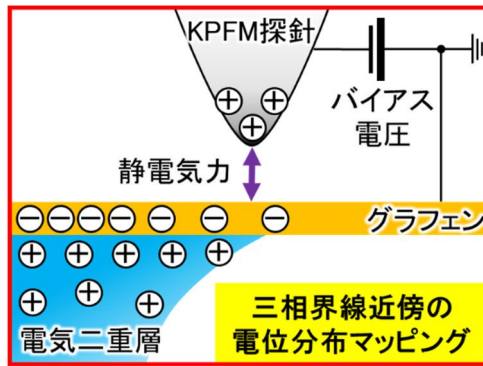


図1 KPFM を用いた接触線近傍の電位分布マッピングを実現する実験系の概念図

#### 4. 研究成果

グリセロール液滴近傍の固気界面の KPFM 計測結果を図2に示す。光学顕微鏡像より、KPFM 計測は液滴の接触線からおおよそ 50-100  $\mu\text{m}$  離れた領域で行われている。表面電位像を見ると、接触線に沿ったような形のパターンが見られ、電位が最大約 1V 低下していることがわかる。同時に取得した高さ像には電位像に見られるパターンが現れていないことから、この電位低下がコンタミネーションや欠陥等の構造的特徴に由来するものではないことがわかる。また液滴を動かすと帯電領域も同様に移動したため、単純な固液摩擦帯電とは異なる物理機構であると考えられる。したがって、この固気界面における電位低下は数十 $\mu\text{m}$  離れた接触線の存在そのものによって誘起されていると考察される。そのメカニズムは、グリセロール液滴内あるいは大気中の水分子が  $\text{SiO}_2$  と反応しシラノール基が表面に形成されることで導電性の水素結合ネットワークを形成することにある[2]と考えており、今後は液体の種類を変えて計測することでその詳細を明らかにする予定である。

ここで、探針と試料を容量結合した平行平板間コンデンサとみなすと、 $\text{SiO}_2$  上における表面電荷密度 $\sigma$ は以下の式(1)のように記述できる[3]。

$$\sigma = (V_{\text{SiO}_2} + V_{\text{Si}})\epsilon_0\epsilon_d/d \quad (1)$$

$V_{\text{SiO}_2}$ と $V_{\text{Si}}$ はそれぞれ  $\text{SiO}_2$  上と Si 上での KPFM 計測で得られた表面電位、 $\epsilon_0$ は真空中の誘電率、 $\epsilon_d$ は  $\text{SiO}_2$  膜の比誘電率(3.9)、 $d$ は  $\text{SiO}_2$  膜の厚みである。この式を用いて、得られた表面電位を表面電荷に変換できる。その結果、負に帯電した領域の表面電荷密度は最大-56  $\mu\text{C}/\text{m}^2$  になることがわかった。これは電子数密度に換算するとおおよそ 350 個/ $\mu\text{m}^2$ であった。

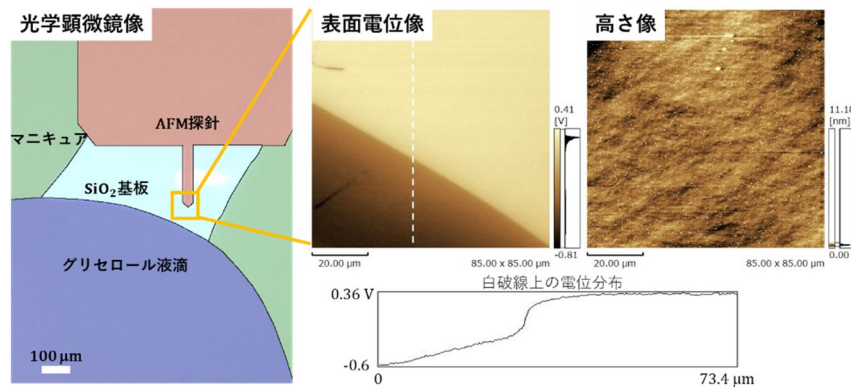


図2 液滴の接触線近傍の  $\text{SiO}_2$  - 大気界面の KPFM 計測結果。明確化のために光学顕微鏡像は偽色をつけている。

架橋グラフェン液体セル開発に関しては、最初かつ最大の課題となるのが「厚み 0.335 nm と極めて薄い架橋グラフェン膜上を本当に KPFM 計測できるのか」という点である。研究者らは予備実験で AFM を用いた場合の架橋単層グラフェン計測に成功していたが、AFM と KPFM は計測原理から大きく異なる。そこでまずは、単層グラフェンが貼られた市販の TEM グリッドを用いて KPFM 計測ができるかどうか調査した。その結果、計測パラメータを慎重に調節することによって、図3に示すように高さ像と表面電位像の同時計測に成功した(図3)。一方で、支持 TEM グリッドが金薄膜でできているため剛性が低く、そのため特に図1のように液体をグラフェンの下に注入したときに KPFM 計測が安定しなくなるという問題点も明らかになった。そこで現在は、窒化シリコンでできたマイクロポラス TEM グリッドに単層グラフェンを転写した

頑強な架橋グラフェン液体セルの開発に取り組んでいる。グラフェンの転写およびポラス膜上への架橋までは成功しており、今後はグラフェン下部に水を注入することで流体を用いた KPFM 計測を進める予定である。このように、本研究を通じて、接触線をまたいだ固気・固液界面の KPFM 計測を行うための新規液体セル開発は十分に見通しが立ったといえる。



図3 架橋した単層グラフェン上の KPFM 計測結果

また上述の KPFM を用いた実験に留まらず、TEM や AFM、環境制御型走査電子顕微鏡を用いてナノスケールの流動現象や濡れ現象に関する研究も並行したことで、ナノ材料や多孔質内の流動現象やナノバブル、固液界面におけるすべり現象に関して多くの知見を得ることができたことを付記しておく。

<引用文献>

- [1] X. Zhang, D. Y. C. Chan, D. Wang, and N. Maeda, “Stability of Interfacial Nanobubbles”, *Langmuir*, 29, 1017(2013)
- [2] W. Olthuis and P. Bergveld, “On the charge storage and decay mechanism in silicon dioxide electrets”, *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 27, 691(1992)
- [3] S. Lin, L. Xu, A. C. Wang and Z. L. Wang, “Quantifying electron-transfer in liquid-solid contact electrification and the formation of electric double-layer”, *Nat Commun.*, 11, 399(2020)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Misaka Masumi, Teshima Hideaki, Hirokawa Sota, Li Qin-Yi, Takahashi Koji	4. 巻 46
2. 論文標題 Nano-captured water affects the wettability of cellulose nanofiber films	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Surfaces and Interfaces	6. 最初と最後の頁 103923 ~ 103923
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.surfin.2024.103923	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 Hirakawa Mai, Teshima Hideaki, Ikuta Tatsuya, Takahashi Koji	4. 巻 30
2. 論文標題 Crack expansion dynamics of freeze-dried soybean curd during rehydration	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Food Science and Technology Research	6. 最初と最後の頁 295 ~ 303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3136/fstr.FSTR-D-23-00230	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 Ishida Haruya, Teshima Hideaki, Li Qin-Yi, Takahashi Koji	4. 巻 22
2. 論文標題 Optimizing the methodology for accurate and accessible slip length measurement with atomic force microscopy	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 International Journal of Thermofluids	6. 最初と最後の頁 100634 ~ 100634
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijft.2024.100634	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Heima Yuta, Teshima Hideaki, Takahashi Koji	4. 巻 14
2. 論文標題 Nanoscale Contact Line Pinning Boosted by Angstrom-Scale Surface Heterogeneity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3561 ~ 3566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c00428	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9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Mai Hirakawa、Hideaki Teshima、Tatsuya Ikuta、Koji Takahashi
2. 発表標題 Crack Propagation Mechanism of Freeze-Dried Soybean Curds during the Rehydration Process
3. 学会等名 76th Annual Meeting of the American Physical Society Division of Fluid Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Haruya Ishida、Hideaki Teshima、Koji Takahashi
2. 発表標題 Development of AFM Measurement Method for Slip Length Considering the Effect of Electric Double Layer Force
3. 学会等名 Micro and Nano Flows Conference 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hideaki Teshima、Qin-Yi Li、Koji Takahashi
2. 発表標題 Thermally Induced Nucleation, Growth, and Dissolution of Surface Nanobubbles
3. 学会等名 Micro and Nano Flows Conference 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hideaki Teshima
2. 発表標題 Experimental Investigation of Solid-Liquid Interfacial Phenomena at the Nanoscale
3. 学会等名 10th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Hideaki Teshima
2. 発表標題 Experimental Investigation of Solid-Liquid-Gas Interfacial Phenomena at the Nanoscale
3. 学会等名 2024 I2CNER Annual Symposium Thrust Workshop ~Advanced Energy Materials Thrust & Multiscale Science and Engineering for Energy and the Environment Thrust~ (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 手嶋秀彰、高橋厚史
2. 発表標題 AFMを用いた固液界面のナノスケール気相計測とその信頼性
3. 学会等名 日本顕微鏡学会 第79回学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 手嶋秀彰、高橋厚史
2. 発表標題 温度変化に誘起される界面ナノバブルとマイクロパンケーキのダイナミクス
3. 学会等名 日本混相流学会 混相流シンポジウム2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 手嶋秀彰、永野箇実、高橋厚史
2. 発表標題 界面ナノバブルの安定性と内圧に関する実験的研究
3. 学会等名 日本機械学会 熱工学コンファレンス2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石原佑樹、手嶋秀彰、高橋厚史
2. 発表標題 ケルビンプローブフォース顕微鏡法を用いた固気液三相接触線近傍の帯電現象に関する研究
3. 学会等名 日本機械学会 第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2023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