

令和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H05343・20K20359

研究課題名（和文）固体上のナノ水膜の準液体性の解明とその特異性を活かしたナノ水膜内の科学技術の開拓

研究課題名（英文）Investigation of the quasi-liquid nature of nano-water films on solids and pioneering science and technology of phenomena occurring in nano-water films

研究代表者

新井 豊子（Arai, Toyoko）

金沢大学・数物科学系・教授

研究者番号：20250235

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,900,000円

研究成果の概要（和文）：大気中の水蒸気から固体表面上に吸着した数ナノメートル厚の水膜は、水バルク（液相）とは異なる性質を持つ。この数ナノメートル厚の水膜を「ナノ水膜」と名付けた。周波数変調原子間力顕微鏡（FM-AFM）を用いて、ナノ水膜／固体界面の観察・解析を行い以下の結果を得た。ナノ水膜内では、ナノ水膜厚が薄いほど、水和層間隔は狭く、水分子およびイオンの移動度は低く、よって、通常の飽和溶液／固体界面で頻繁に起こっている溶解析出反応は抑制される。しかし、ナノ水膜で被われたKBr結晶表面を探針で加圧するとKBrが一原子毎に溶解し、圧力がなくなると瞬時に同じ場所に析出する。ナノ水膜中でのみ発現する力学的触媒作用を発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気中には水蒸気が含まれ、多くの固体表面には水が吸着している。固体表面上の水膜は、種々の表面反応を促進させたり失活させたりし、時には邪魔者とされてきた。大気中の水蒸気から固体表面上に吸着したナノ水膜は、水（液相）とも異なる性質を持つ。本研究では、ナノ水膜の準液体性を研究し、さらにその特異性を活用するナノ水膜内の科学技術の開拓をめざした。FM-AFM探針による力学的触媒作用により、原子レベルの反応制御ができる可能性を示した。原子レベルの液中反応を誘起してナノ構造を創成するなど、資源利用効率の向上を通じて社会の持続可能性向上に寄与することが期待される。

研究成果の概要（英文）：A few nanometers thick water film adsorbed on a solid surface from atmospheric water vapor has different properties from the bulk water (liquid phase). This water film was named "nanometer-thick water film". Using frequency modulation atomic force microscopy (FM-AFM), we successfully obtained images of the nanometer-thick water film/solid interface. Inside the thinner nanometer-thick water film, the hydration layer spacing is narrower, the mobilities of water molecules and ions are lower, and then the dissolution-deposition reactions that frequently occur at the normal saturated solution/solid interface are suppressed. However, when the KBr crystal surface covered by the nanometer-thick water film is pressed with an FM-AFM tip, KBr dissolves atom by atom and instantly deposits at the same location when the pressure is removed. We found mechanical catalytic effects that occur only in the nanometer-thick water film.

研究分野：表面科学

キーワード：ナノ水膜 水固体界面 周波数変調原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

大気中に在る固体表面には、多くの場合水分子が吸着している。吸着した水分子層の厚さは、その表面の特性および温度・湿度に依存し、一分子層から、ナノメートルスケール程度で、肉眼では、乾燥して見える。研究開始当初から、このような水膜の存在は、知られており、大気中の固体の腐食や錆などもこの吸着水膜の影響であると考えられていたが、ナノメートルスケールの水膜内の現象は解析手段も少なく、その理解は進んでいなかった。研究代表者は、室温で、マイカ基板上に約 2nm 厚のナノ水膜を水蒸気から成長させ、周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を用いて水膜/マイカ基板界面を、基板からの距離を変えながら原子分解能観察した。水和層内に基板の結晶構造を反映し、基板から連なったサブナノスケールの欠陥を発見した。(厚膜) 水/固体界面の水和層内に欠陥が確認されたことはない。成長方向に連なった欠陥が存在することは、それ以外の部分が水素結合により安定な 3 次元秩序構造を取っていることを意味し、欠陥とは、まさしく固体の性質である。しかし、固体膜であれば、AFM 像取得時に、表面を破壊すれば、その痕跡が残るが、この水膜内部の固体的層は、下層を画像化した後も、探針を上層位置の高さで画像化すれば、壊れた痕跡はなく、再度、水素結合する柔軟さを持っている。すなわち、ナノ水膜は、水素結合による固体的な安定性で秩序構造を持ち、かつ、液体的流動性を併せ持つ「準液体性」を示すことを見いだしていた。そこで、このような厚い水膜とは異なる特性を示す、大気中の水蒸気から固体表面上に吸着した数ナノメートル厚の水膜を「ナノ水膜」と命名した。ナノ水膜の特異性を活用すれば、1 原子レベルで液中表面反応を誘起できるのではないかと着想した。

2. 研究の目的

固体上に形成されたナノ水膜内の水分子の[配列構造]、[結合強度]、[動き]を原子スケールで解析しナノ水膜特有の準液体性を解明する。さらに、ナノ水膜の準液体性を有効に活かす「ナノ水膜内の科学技術」を開拓することを目的とした。

3. 研究の方法

大気中で駆動する FM-AFM を用いて、湿度を制御することで膜厚を制御した KBr(001)劈開面上のナノ水膜を調べた。FM-AFM は、異なる力センサーを用いる次に示す 2 台を用いた。① Si カンチレバーの変位を光でこ法で検出する島津製作所 SPM-8000FM プロトタイプ機、② 水晶振動子力センサーを用いる独自開発の FM-AFM (図 1 参照)。FM-AFM で検出する保存力および非保存力の計測可能最小値や、感度は力センサーの固有振動数 (f_0)、バネ定数 (k)、機械的 Q 値などに依存する。そのため、 f_0 、 k 、Q 値が大きく異なる Si カンチレバーと、水晶振動子力センサーを使い分けることで、微弱な相互作用力から、KBr 結晶をナノ水膜中に一原子毎溶解させる強い圧力を加えることも可能になる。

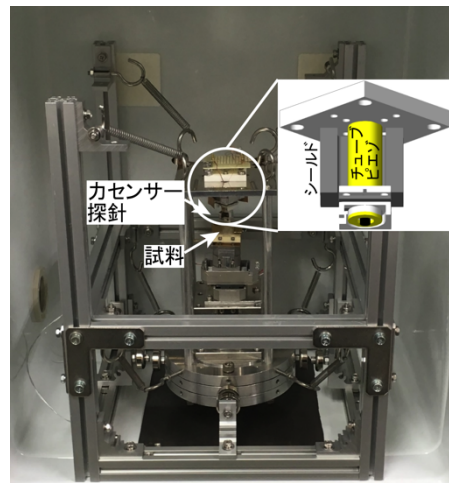


図 1. 独自開発の FM-AFM 本体

サファイア探針を形成した水晶振動子力センサーを用いる FM-AFM。チューブピエゾによる三軸微動制御と、慣性駆動型粗動機構を持ち、ベース板をバネ吊り除振機構と過電流ダンパー機構により外部振動ノイズを遮断している。この本体は恒温槽内に設置し、実験中は 25 度に保たれる。

(1) Si カンチレバーを用いる FM-AFM で計測される保存力および非保存力の計測

FM-AFM は島津製作所 SPM-8000FM プロトタイプ機である。本機は、JST 先端計測分析技術・機器開発事業における機器開発プログラム「大気中・液中で動作する原子分解能分析顕微鏡」プロジェクトに研究代表者もプロジェクト分担者として参画して立ち上げた装置であり、当研究室で改良を重ねてきた。用いた Si カンチレバーは、NANOSENSORS 社 ppp-NCHR で、 f_0 は 150~350 kHz、 k は 15~50 N/m であり、大気中で、Q 値は 400~600 程度を示す。

FM-AFM は、力センサーの振幅を一定にしながら探針試料間の相互作用による力センサーの共振周波数変化 (Δf) を検出して画像化する。一方、探針試料間で非保存相互作用により散逸したエネルギー (D) も Δf と同時に計測できる。試料表面に対して垂直方向にナノ水膜/KBr 界面の水和層を画像化し、解析する。

(2) 水晶振動子力センサーを用いる FM-AFM による高圧力下でのナノ水膜/KBr(001)界面の観察

図1に示した独自開発の FM-AFM を用いる。力センサーは、シチズンファインデバイス社から提供頂いた音叉型水晶振動子 ($f_0=32768$ Hz, $k\approx 1800$ N/m) を基体として、片方のプロングをセラミック板に固定し、もう一方のプロングに探針として、砕いたサファイア小片を接着して作製した。作製した水晶振動子力センサーの Q 値は約 2000 で、シリコンカンチレバーに比べて高い値を示した。また、バネ定数が大きいため、試料に数 nN レベルの斥力を加えても安定に FM-AFM 観察が可能である。

4. 研究成果

(1) ナノ水膜/KBr(001)界面の水和層

KBr 結晶を(001)で劈開後直ちに FM-AFM 試料ホルダーにセットし、恒温槽内の環境湿度を RH73%まで上昇させ、約 1 時間放置後に KBr(001)面上に約 4 nm 厚のナノ水膜が形成された。探針を KBr 表面から約 3 nm 離し、接近させながら $\Delta f-z$ および $D-z$ 曲線を同時取得し 0.5 Å [100] 方向に動かし、 $\Delta f-z$ および $D-z$ 曲線取得を繰り返して 2 次元マップを取得した (図 2)。図 2 取得中に KBr が 1 層析出したため約 3 Å の段差として観察された。KBr(001)表面では、Br⁻イオンは、K⁺イオンよりも約 1 Å 高く緩和している。(a) $\Delta f-z$ 2 次元マップのピーク位置が [100] 方向に約 3 Å 周期で、約 1 Å の振幅で波打っていることから K⁺イオンと Br⁻イオンの位置を推定した。

$\Delta f-z$ 曲線は、界面の水和層に特有の振動曲線を示した。K⁺イオン、Br⁻イオン上にそれぞれ 4 層の水和層が確認できる。厚水膜/KBr 界面の水和層では、2~3 層の水和層が関与された例がある。ナノ水膜/固体界面の水和層は、厚水膜中に比べて多くの水和層構造を取る。

$D-z$ 曲線も振動特性を示した。K⁺イオン上および Br⁻イオン上の $D-z$ 曲線の平均をとり、各水和層を通過する毎に散逸したエネルギーを表 1 に示した。KBr 表面に近い水和層がより強く水和していることが分かる。K⁺イオン上の水和が Br⁻イオン上に比べて強く水和していると予想したが、有意差は観察できなかった。

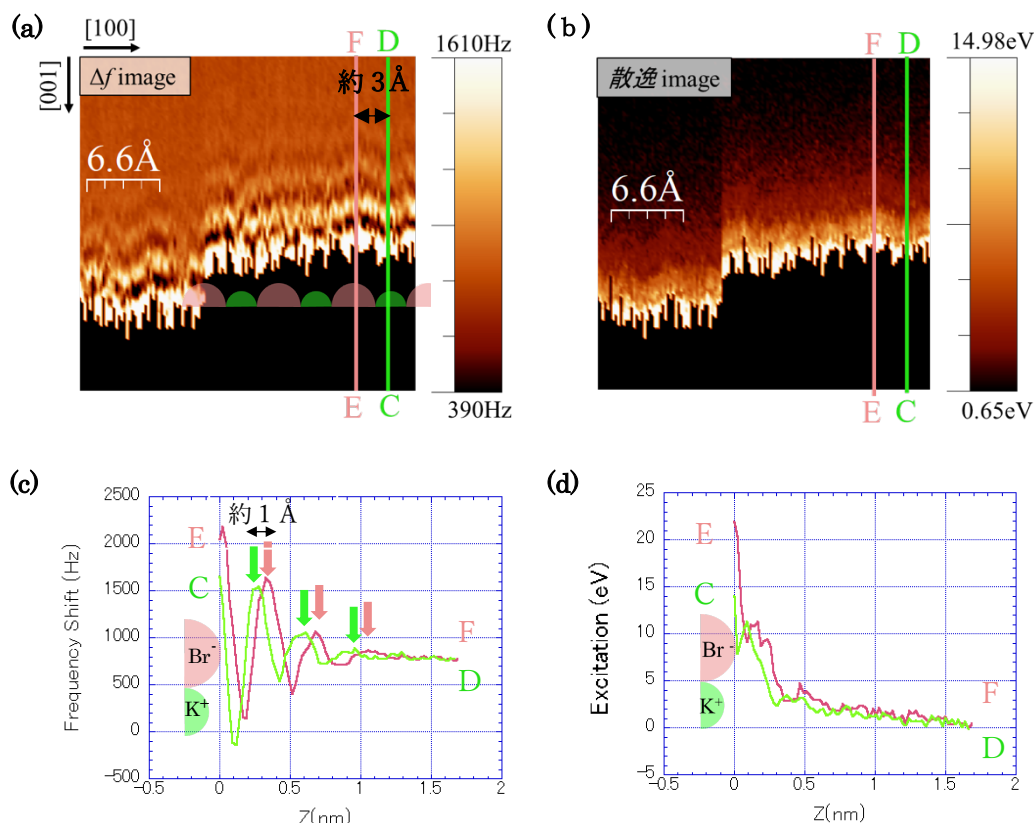


図 2. ナノ水膜/KBr(001)界面の(a) $\Delta f-z$ 2 次元マップ, (b) $D-z$ 2 次元マップ, (c) (a)中の E-F および C-D 断面 $\Delta f-z$ 曲線, (d) (b)中の E-F および C-D 断面 $D-z$ 曲線. 図中のピンクおよび緑の半球は、KBr(001)表面上のそれぞれ Br⁻イオンと K⁺イオンの位置を示している。

表 1. 探針が水和層を通過時に散逸したエネルギー

	第 1 水和	第 2 水和	第 3 水和	第 4 水和
K ⁺ イオン上	7.4 eV	1.5 eV	0.9 eV	0.8 eV
Br ⁻ イオン上	7.6 eV	2.0 eV	1.1 eV	0.7 eV

(2) ナノ水膜下の KBr 結晶の原子レベルの溶解と析出

環境湿度を RH54% で、約 3 nm 厚のナノ水膜が形成された KBr(001) 界面の Δf - z 曲線を水晶振動子力センサーを用いて取得した(図 3)。(1)と同様に水和層による振動特性が見られた後、さらに探針を押し込むと、さらに約 3 Å 間隔で振動曲線が得られた。ナノ水膜中から KBr 表面に向かって探針を近づけ、始めは、振動のボトムは振動していない領域の Δf 値と同程度まで下がったが、図 3 の $z=0$ を境に振動ボトムの値が上昇し、散逸エネルギー値も大幅に増加した。このことから、 $z=0$ を KBr(001) の最表面位置とした。KBr の格子定数は 6.6 Å であり、KBr 結晶内 ($z < 0$) の振動間隔の約 3 Å は KBr(001) 面の一層の間隔に相当する。水和層側 ($z > 0$) の振動間隔は約 3 Å よりわずかに狭く水分子の直径に近い値を示した。図 3 は探針を試料に接近させる方向に動かしたが、探針が KBr に侵入後に引き離しながら Δf - z 曲線を取得すると、行き帰りの曲線が一致した。水和層および KBr(001) 面の 1 層を探針が突き抜けたとき、 Δf - z 曲線は振動ピークを持つと考えられる。よって、往復曲線の一致は、探針が KBr 結晶をある圧力で加圧すると、一原子層毎に結晶から脱離すなわちナノ水膜中に溶解し、探針が遠ざかり、イオンが元の位置に戻れる空間が空いた瞬間に析出が起こったことを意味する。さらに、この Δf - z 曲線取得後直ちに FM-AFM 像観察しても KBr 表面に凹みなどは観察できない。このことから、KBr は探針加圧があると飽和状態のナノ水膜中に溶解するが、加圧がなくなれば直ちに析出していることが確認できる。

RH30% 程度の環境では、KBr 上には、水 1 分子層が吸着していると考えられている。RH30% で同様の Δf - z 曲線を計測すると、大気側は単調増加曲線となり、KBr(001) 表面にぶつかる FM-AFM の制御が不安定になり、KBr を掘り進むことはできない。しかし、その後 FM-AFM 像観察すると、打撃痕が観察できる。すなわち、1 分子層の水膜は固体的であり、イオンを溶解しない。

以上のことから、ナノ水膜中では、溶解・析出の平衡状態を力学的作用でずらすことができることを意味し、これは、力学的な触媒作用である。

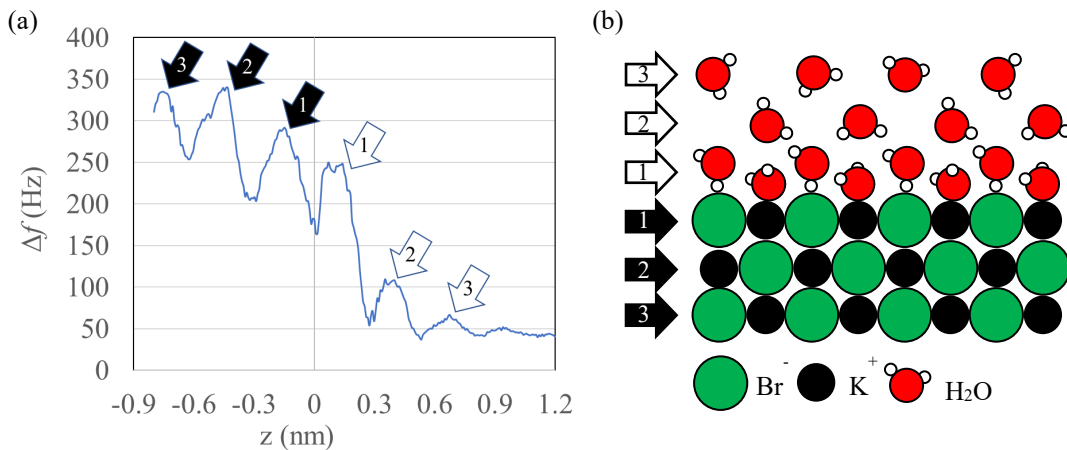


図 3. ナノ水膜/KBr(001)界面の(a) Δf - z 曲線, (b) 断面構造モデル.

(a)の $z=0$ は KBr(001)最表面を示し、 $z < 0$ は KBr 結晶内部、 $z > 0$ はナノ水膜中を示す。

(a)(b)それぞれの白矢印は水和層、黒矢印は KBr の表面からの層を表している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Hiroaki Ooe, Toyoko Arai	4. 巻 12
2. 論文標題 Layer-by-layer dissolution and recovery of KBr(001) surfaces covered with a nanometer-thick water film caused by a pressing tip controlled by frequency modulation atomic force microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 115002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab4a47	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 Toyoko Arai, Daiki Kura, Ryo Inamura, and Masahiko Tomitori	4. 巻 57
2. 論文標題 Resistivity change in Joule heat energy dissipation detected by noncontact atomic force microscopy using a silicon tip terminated with/without atomic hydrogen	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 08NB04
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/JJAP.57.08NB04	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 -

〔学会発表〕 計52件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 12件）

1. 発表者名 浜本 和、新井 豊子
2. 発表標題 周波数変調原子間力顕微鏡による KBr/ナノ水膜界面の観察と散逸エネルギー計測
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新井 豊子
2. 発表標題 ナノ水膜中の固液界面の周波数変調AFMによる力学計測
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新井 豊子
2. 発表標題 探針と試料間で散逸する微小な力学エネルギーの周波数変調原子間力顕微鏡による測定
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会、10月28日-30日、つくば国際会議場、つくば(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toyoko Arai
2. 発表標題 Quasi-stabilized hydration layer on a muscovite mica surface covered with a nanometer-thick water film
3. 学会等名 The 3rd International Symposium on "Recent Trends in the Elucidation and Function Discovery of Next Generation Functional Materials of Surface / Interface Properties (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大江 弘晃, 新井 豊子
2. 発表標題 湿度制御した大気中でのKBr表面と吸着水分子の原子分解能構造解析
3. 学会等名 応用物理学会 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Toyoko Arai, Hiroaki Ooe
2. 発表標題 Atom-resolved FM-AFM study of KBr(100) surfaces covered with a thin water film under humidified air conditions using a moisture-proofed qPlus sensor
3. 学会等名 21st International Conference on non contact Atomic Force Microscopy (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新井豊子
2. 発表標題 FM-AFMの新展開 -UHVから大気中まで-
3. 学会等名 応用物理学会 薄膜・表面物理分科会 2018年度第1回研究会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Ooe and T. Arai
2. 発表標題 Atomic Scale Analysis Using Frequency Modulation Atomic Force Microscopy for Cleaved KBr ₂ Water Interfaces Formed in Air with Different Humidities
3. 学会等名 ACSIN-14 & ICSPM26 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 新井豊子
2. 発表標題 周波数変調原子間力顕微鏡で測定するエネルギー散逸
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大江弘晃, 新井豊子
2. 発表標題 加湿大気中でのKBr(001)上の水膜層の観察
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

金沢大学 ナノ物理学研究室
<http://nanophys.w3.kanazawa-u.ac.jp/>

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
研究協力者	大江 弘晃 (Ooe Hiroaki)		

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
---------	---------