

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：13301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20501

研究課題名（和文）高濃度電解液環境下でナノスケール電位分布計測を可能にする原子間力顕微鏡の開発

研究課題名（英文）Development of Atomic Force Microscopy for Nanoscale Potential Distribution Measurement in Highly Concentrated Electrolyte Environments

研究代表者

平田 海斗（Hirata, Kaito）

金沢大学・新学術創成研究機構・博士研究員

研究者番号：50909984

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000 円

研究成果の概要（和文）：オープンループ電位顕微鏡（OL-EPM）は、原子間力顕微鏡を元に開発された、液中で表面形状および電位分布をナノスケール計測することができる計測技術であるが、低電解液濃度中での計測に制限されてしまう。本研究では、従来よりも4倍近く高周波な超小型カンチレバーを開発し、これまでより3倍程度濃い電解液中での計測を実現した。また、二次共振周波数近傍を静電的に励振してOL-EPM計測を行う新たな計測手法の確立にも取り組み、提案した手法の実現可能性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電極-電解液界面における電気化学反応は、「金属腐食」や「触媒」、「電池」などと密接に関係しており、学術・産業分野においても重要である。これら現象について理解を進展させるため、近年では反応分布などを局所的に直接計測するための計測手法が求められている。本研究で開発した技術により、これまでよりも高濃度環境下でナノスケールの液中電位計測が可能になったことで、従来では困難であったモフォロジーと反応性などについて液中で理解することが可能となった。これにより新規材料開発のための設計指針を示すことが可能になる。今後は、界面科学、腐食科学、触媒化学などの発展、ひいては脱炭素社会発展にも貢献するものと考えている。

研究成果の概要（英文）：Open-loop electric potential microscopy (OL-EPM) is a measurement technique based on atomic force microscopy, which enables the measurement of the nanoscale surface structure and potential distribution in an electrolyte. However, this technique is limited to applying in a relatively low concentration (< 10 mM) because of its principle. In this study, we developed an ultra-short cantilever that is four times higher frequency than conventional ones, enabling measurement in an electrolyte with three times higher concentration than the previous condition. We also proposed a new measurement method for OL-EPM measurement by electrostatically exciting near the secondary resonance frequency, and demonstrated the feasibility of the proposed method.

研究分野：ナノ計測工学

キーワード：原子間力顕微鏡 液中電位計測 電気化学 金属腐食 触媒

### 1. 研究開始当初の背景

電極 - 電解液界面での電気化学反応は、「金属腐食」や「触媒」、「電池」などと密接に関係しており、学術分野だけでなく、産業分野においても重要である。上記した現象の理解を進展させるための計測技術が必須であり、様々な手法が開発・応用されている。例えば、ポテンシostatを用いたマクロな電気化学測定法とそれを応用したインピーダンス分光法や、走査型トンネル顕微鏡・原子間力顕微鏡 (AFM) などが挙げられる。これらの手法は、現在でも幅広い分野で用いられており、電気化学反応が関係する現象の理解に貢献している。しかし、ナノスケールで生じる反応分布などを直接計測するための電荷・電位計測手法はこれまでも開発されておらず、エッジや粒界などの微細構造と反応性の関係などについては、詳細に分かっていないことが多い。

従来、大気中や真空中において、表面構造と電位分布を同時計測する手法として、原子間力顕微鏡 (AFM) の派生技術であるケルビンプローブ力顕微鏡 (KPFM) が用いられている (図 1a)。KPFM では、力検出器であるカンチレバーと測定試料との間に直流・交流両方のバイアス電圧を印加する必要がある。電解液中の計測では、この直流バイアス電圧が不必要な電気化学反応や、水・イオンの再配置を生じさせるため、従来の KPFM による安定な液中計測は困難とされてきた。そこで、代表者らは液中でもナノスケールで電位計測可能なオープンループ電位顕微鏡 (OL-EPM) の開発を行ってきた (図 1b)。本手法では、高周波の交流バイアス電圧のみを探針 - 試料間に印加し、誘起される静電的相互作用力による信号から電位分布を取得する。これにより KPFM での問題点を解決して電解液中でも安定して電位計測が可能となった。しかし、本技術の原理上、印加する交流バイアス電圧の周波数によって、計測可能な電解液濃度が決定され、現状では、その濃度は、10 mM が制限となっている。ただし、実際の電気化学現象などは、それよりも高イオン濃度の電解液中で生じることが多く、解決すべき OL-EPM の課題と言える。

### 2. 研究の目的

上述した通り、OL-EPM で計測可能な電解液濃度の環境は、装置原理により 10 mM 以下に制限されている。そこで、本研究では、カンチレバーの小型化や新たな OL-EPM 計測方法の確立などの装置原理の探求により 10 mM の電解液濃度の制限を解決し、OL-EPM をさらに汎用的な技術へと発展させる。

### 3. 研究の方法

OL-EPM で使用できる電解液濃度 ( $c$ ) は、印加する交流バイアスの変調周波数 ( $f_m$ ) によって決定されており、 $f_m$  を向上させることで電解液濃度の上限を引き上げることができる。ただし、その  $f_m$  上限も、基本的には力検出感度が低下しないカンチレバーの共振周波数  $f_0$  以下の周波数帯に制限される (図 1c の領域)。本研究では以下に示すアプローチにより  $f_m$  を向上させることを目指す。

#### (1) OL-EPM 計測で用いるカンチレバーの超小型化

本項目では OL-EPM 計測で用いるカンチレバーの超小型化により、 $f_0$  を向上させることで  $f_m$  の周波数領域帯を向上させる (図 1c の領域の改善)。これを実現させることができれば、使用可能な  $c$  の上昇に繋がる。通常で、超小型カンチレバーの  $f_0$  は従来の小型カンチレバーよりも 5 倍程度であり、大幅な  $f_m$  向上が期待できる。

#### (2) 二次共振周波数を用いた OL-EPM 技術の開発

上述した通り、 $f_m$  は、基本的に  $f_0$  で制限されている。これについて、装置原理の探求により、カンチレバーの二次共振周波数 ( $f_{02}$ ) を利用した OL-EPM 技術を開発することで  $f_m$  上限である  $f_0$  以下を解決する。 $f_{02}$  は理論上で、 $f_0$  の 6.3 倍程度とされており、大幅な  $f_m$  向上が期待できる。また、(1) で開発する超小型カンチレバーとの併用で相乗効果も期待できる。

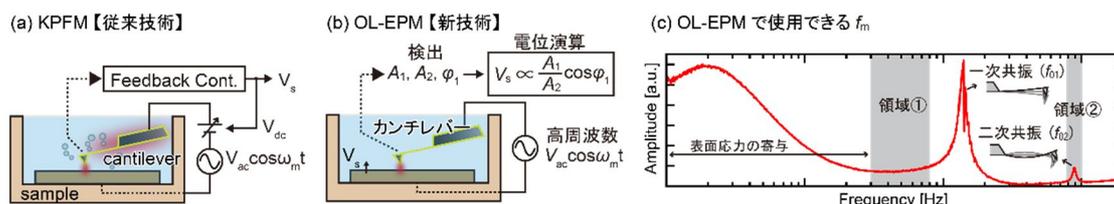


図 1 : (a) KPFM (従来技術) と (b) OL-EPM (新技術) の概要。 (c) OL-EPM で使用できる可能性がある  $f_m$  の周波数帯 (領域① : 表面応力寄与の領域以上  $f_0$  以下、領域② :  $f_{02}$  近傍)

#### 4. 研究成果

##### (1) OL-EPM 計測で用いるカンチレバーの超小型化

これまで OL-EPM では、液中で  $f_0$ : 1 MHz 程度の高共振周波数を持つ小型カンチレバー（以降 AC55）を用いてきた（図 2a）。AC55 を用いた場合、10 mM までの電解液濃度が限界であった。本研究では、さらに超小型化されたカンチレバー（USC: 液中で  $f_0$ : 4 MHz）を応用するための技術確立を行った（図 2a）。USC は、探針のみが導電性コートされていないため、まずは、従来通りスパッタリングによる Au コート（15 nm）を行った。しかし、1~2 回程度の利用でカンチレバーが Au コートの重みで曲がってしまう問題が生じた。これを解決するため、イオン収束ビームと電子線堆積法を応用することで、探針のみを直接導電性コートする方法や、Au 探針を探針先端に作製する方法を確立した（図 2a）。これにより、安定して USC でも OL-EPM 計測することが可能となった。また、USC の利用確立により、 $f_m$  の向上に加えて力検出限界が 6 倍程度向上した。さらに、この方法は、レバーが折れるまで何度でも再利用が可能であるため、実験のコストパフォーマンス向上にもつながった。

USC を用いて、10~30 mM 溶液中でアルミニウム合金中に存在する金属間化合物粒子を計測した結果を図 2b に示す。それぞれわずかに組成が異なっていることに伴い、コントラストが異なっているが、これまでよりも十分高い電解液濃度中（30 mM）でも問題なく OL-EPM 計測できることを確認した。

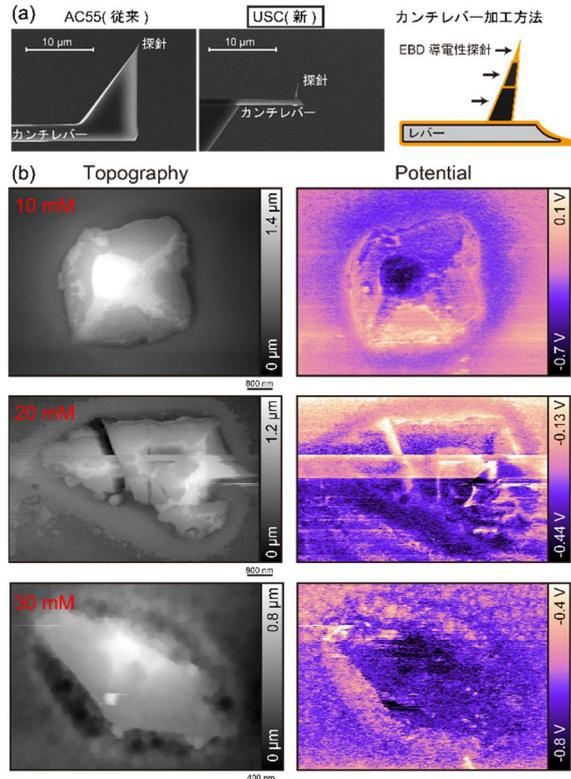


図 2 : (a) 従来 OL-EPM で使用してきたカンチレバー( AC55)と(b)超小型カンチレバー( USC )と、(c)USC の利用方法。(d)USC を用いた OL-EPM 計測により取得した形状および電位像。

##### (2) 二次共振周波数を用いた OL-EPM 技術の開発

上記したように、通常  $f_m$  の上限は  $f_0$  以下に決定される。この上限を解決するため、 $f_0$  近傍で変調して静電的相互作用力を検出する OL-EPM 計測の開発を行った。 $f_0$  近傍を変調することで OL-EPM 計測に必要な信号をその強度を失うことなく計測できること、補正により従来の OL-EPM 計測で得た電位コントラストに近いコントラストを得ることに成功した（図 3）。しかし、得られた信号は、静電気力由来の信号だけでなく、形状由来やカンチレバーの周波数特性によるエラーが含まれている可能性があり、本技術の確立にはこのエラーを大きく減らすことが必要である。エラーの影響を低減するため、探針-試料間距離制御を FM 変調で行いながら、 $f_0$  近傍で形状由来による振幅と位相のエラーを確認した。AM から FM 変調に変更することでそれらを比較的小さくすることができるものの、エラーは抑制しきれず  $f_0$  変調型の OL-EPM を実用化するためには、補正しきれない影響をさらに別の方法で抑制する必要があることが分かった。問題点は、FM 変調により  $f_0$  を一定制御したとしても、 $f_0$  の変動までは一定にできておらず、それがエラーとして含まれていることが挙げられる。研究期間内において  $f_0$  変調型の OL-EPM 実用化には至らなかったが、技術の実現可能性のあるものとして大きく進展させることができた。

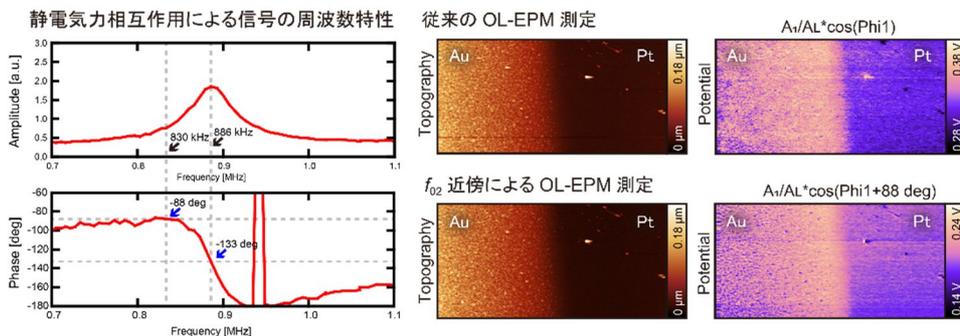


図 3 : 二次共振周波数近傍を静電励振することで得られた周波数特性と 2 次元形状・電位像

## 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 0件）

1. 著者名 Biyani Radhika, Hirata Kaito, Oqmhula Kenji, Yurtsever Ayhan, Hongo Kenta, Maezono Ryo, Takagi Masahiro, Fukuma Takeshi, Biyani Manish	4. 巻 -
2. 論文標題 Biophysical Properties of the Fibril Structure of the Toxic Conformer of Amyloid-42: Characterization by Atomic Force Microscopy in Liquid and Molecular Docking	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsami.3c06460	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 Yamamoto Shinnosuke, Taniguchi Daiki, Okamoto Takahiro, Hirata Kaito, Ozawa Takahiro, Fukuma Takeshi	4. 巻 127
2. 論文標題 Nanoscale Corrosion Mechanism at Grain Boundaries of the Al-Zn-Mg Alloy Investigated by Open-Loop Electric Potential Microscopy	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5281 ~ 5288
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.2c08322	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 Yurtsever Ayhan, Sun Linhao, Hirata Kaito, Fukuma Takeshi, Rath Siddharth, Zareie Hadi, Watanabe Shinji, Sarikaya Mehmet	4. 巻 17
2. 論文標題 Molecular Scale Structure and Kinetics of Layer-by-Layer Peptide Self-Organization at Atomically Flat Solid Surfaces	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 7311 ~ 7325
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnano.2c10673	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 Lebitania Julie Ann, Inada Natsumi, Morimoto Masayuki, You Jiaxun, Shahiduzzaman Md., Taima Tetsuya, Hirata Kaito, Fukuma Takeshi, Ohta Akio, Asakawa Tsuyoshi, Asakawa Hitoshi	4. 巻 37
2. 論文標題 Local Cross-Coupling Activity of Azide-Hexa(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers Investigated by Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 14688 ~ 14696
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c02451	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 0件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 S. Yamamoto , K. Hirata , D. Mizushima and T. Fukuma
2. 発表標題 In-situ Nanoscale Analysis of Corrosion Mechanism of Carbon Steel by In-Liquid Potential Distribution Measurement Technique
3. 学会等名 The 9 International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Hirata, T. Okamoto, T. Kitagawa, T. Ozawa and T. Fukuma
2. 発表標題 Direct Observation of Local Corrosion around the Al-Fe Intermetallic Particle in the Al Alloy by In-liquid Open-loop Electric Potential Microscopy
3. 学会等名 The 9 International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 S. Yamamoto, D. Taniguchi, K. Hirata, T. Ozawa, T. Fukuma
2. 発表標題 Corrosion Mechanism of Aluminum Alloy at Grain Boundaries Investigated by in-Liquid Nanoscale Potential Measurement Technique
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM29) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小西沙和、近江純一、谷口大騎、山本伸之介、平田海斗、水島大地、伊藤元雄、福間剛士
2. 発表標題 液中局所電位分布計測技術を用いたTi合金表面におけるナノスケールカソード反応解析
3. 学会等名 第69回材料と環境討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本伸之介, 水島大地, 平田海斗, 福間剛士
2. 発表標題 液中電位分布計測技術を用いた炭素鋼のナノスケールその場解析
3. 学会等名 第69回材料と環境討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小西沙和、近江純一、谷口大騎、山本伸之介、平田海斗、水島大地、伊藤元雄、福間剛士
2. 発表標題 液中局所電位分布計測技術を用いたTi合金表面におけるナノスケールカソード反応解析
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 濱崎 大暉, 平田 海斗, 角野 歩, 山本 伸之介, 福間 剛士
2. 発表標題 液中オープンループ電位顕微鏡を用いた正電荷脂質二重層の表面電位計測
3. 学会等名 2022年春季応用物理学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 S.Yamamoto, D. Taniguchi, K. Hirata, T. Ozawa, T. Fukuma
2. 発表標題 Corrosion Mechanism of Aluminum Alloy at Grain Boundaries Investigated by in-Liquid Nanoscale Potential Measurement Technique
3. 学会等名 AVS 68th INTERNATIONAL SYMPOSIUM & EXHIBITION (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Furusho, MS. Alam, R. Kojima, T. Shirokawa, MM. Hosain, K. Teramae, Y. Asano, K. Hirata, K. Miyazawa, T. Fukuma
2. 発表標題 A Self-making TEM Holder Designed for Evaluating Cantilevers of Scanning Probe Microscopy
3. 学会等名 The 78th Annual Meeting of The Japanese Society of Microscopy, Big Palette Fukushima
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

福間研究室 <a href="http://fukuma.w3.kanazawa-u.ac.jp/NewHP/international/international.html">http://fukuma.w3.kanazawa-u.ac.jp/NewHP/international/international.html</a>
--

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