

固液界面原子スケール分析のための液中 AFM の開発

京都大学大学院工学研究科 材料工学専攻
機能構築学分野 准教授 一井 崇

当研究室では、表面・界面の物理化学に立脚し、材料表面を作る・見る・使う、全てを極めることを目指しています。さて、表面・界面とは何なのでしょう？ 表面はわかりますよね？ どんな大きな材料を使っても、大きさは無限大ではないので、必ず表面があります。いっぽう、界面とは、二つのものが接する面です。なので表面は、固体と気体（あるいは固体と真空）との界面と言っても良いでしょう。固体と液体が接する界面を固液界面と呼びます。

では、なぜ表面・界面が大事なのでしょう？ それはこれらがいろんな反応場になるからです。たとえばリチウムイオン電池では電極と電解液との界面でリチウムイオンが出入りします。つまり、界面はイオンの出入り口です。電極や電解液はリチウムイオンの部屋になります。いくら良い部屋（良い固体や液体。表面・界面との対比でバルクと呼びます）を用意しても、出入り口が狭いと困りますよね？ だから**界面を制することはすごく大事**なんです！！

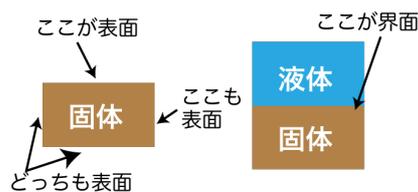


図 1. 表面と界面



図 2. 電極 / 電解液界面

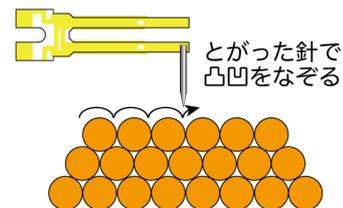


図 3. AFM の原理

そして、その**界面を制するためには、まずそこがどうなってるかを知ることから始まります**。一般に表面と違って、界面は二つのものが接しているので、そこにアクセスするのは簡単ではありません（**表面は剥き出しですが、界面は埋もれています**）。なので分析手法も限られています。当研究室では、**固液界面の構造を原子スケールで可視化する原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) の開発**に取り組んでいます。とくにわれわれは、**市販の AFM では不可能、あるいは難しい液体をターゲットに、まずはその中で動く AFM を開発し、そこから新しい物理化学への展開を目指しています**。

まず AFM とはどんな顕微鏡なのでしょう？ AFM とは走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscopy; SPM) の一種です。SPM とは“尖ったプローブで表面をなぞればデコボコがわかる”、という単純な原理を究極まで押し進めた結果、なんと原子一つ一つを見ることのできる顕微鏡です。いま、われわれはすでに SPM で原子が見えることを知っていますが、それが全くわからない段階でこれを開発しようと思った先生方はとんでもなくすごいなと思いますね（結果、ノーベル賞を受賞されています）。原子が見える顕微鏡というと、まず電子顕微鏡を思い浮かべる方が多いと思いますが（とうぜんこちらもノーベル賞）、SPM は良くも悪くも表面・界面に特化した顕微鏡です。ほか、測定環境を選ばない（いろんな液中

で使える。電子顕微鏡は真空中での使用が基本) といった特徴があります。なお、じゃあ SPMの方が電子顕微鏡より優れているのかというと、全くそんなことはなくて、電子顕微鏡の方が優れている点はいっぱいあります。顕微鏡に限らず、どんな分析手法にも向き不向きはあって、良い点をいかに生かすかが腕の見せ所なわけです。

さて、少し話がそれましたが、AFM は、尖った針の先端と表面にはたらく「力」を検出して表面を分析する顕微鏡です。力は原理的にどんな二体間にもはたらくので、測定対象を選ばないという特徴があります (SPM には他に走査型トンネル顕微鏡; STM というのもありますが、これは電流を流すので、絶縁材料は分析できない)。そして力はフックの法則に従い、板バネを使えば変位として検出できるので ($F = kx$ ってやつですね)、装置も割と簡便です。

当研究室では、水晶振動子にとがった針を取り付け (qPlus センサ。ドイツの Giessibl 先生が開発)、その針で表面をなぞって界面を分析するという液中 AFM の開発 (図 4 右) を進めています。水晶は圧電体なのでたわむと電荷が発生します。振動させると電流が流れます。上記のフックの法則の話をちょっと応用して、力を水晶振動子の振動特性の変化として検出しています。針先だけを液体に浸漬するので、

- (1) 粘度の高い液体も大丈夫
- (2) 不透明な液体にも対応可能

などの特徴があります。特に(2)の不透明な液体については、市販の AFM では現状ほぼ対応不可能なので、当研究室の大きな強みです。

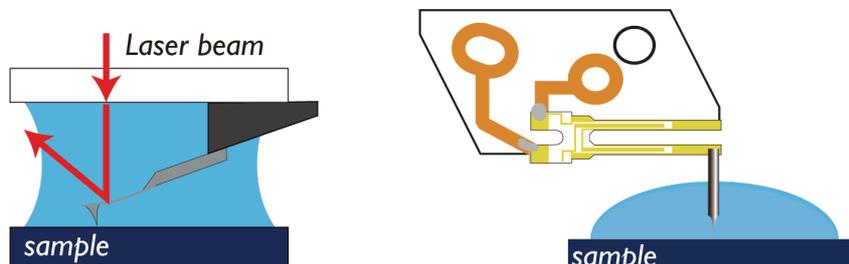


図 4 (左) 市販の液中 AFM. フォースセンサを液体全体に浸漬し、その変位を光学的に検出するため、不透明な液体に適用できない。また、粘度の高い液体中では粘性抵抗により振動させにくい (Q 値が低い) ので、高粘度液体も難しい。
(右) 長い針を取り付けた水晶振動子をセンサにする (qPlus センサ)。針先しか液体に浸漬しないので液体の透明性は影響しない。また、粘性抵抗の影響も受けにくい。

以下に簡単に研究内容を紹介しておきます。

1. 電極/電解液界面の分析

リチウムイオン電池をはじめ、電極と電解液界面はイオンの出入り口なので、そこを知ることは電気化学反応の本質につながります。AFM では、「固体表面だけでなく、界面近傍の液体の密度分布」も見ることができます。よく電気化学の教科書とかに「電極-電解液界面では液体分子が非等方的な密度分布を取ります」みたいなことが書いてあります。「ホンマか? 誰が見たん?」みたいに思ったことはありませんか? それ AFM なら見えるんです。

特に最近面白いこととして、リチウムイオン電池の電極とイオン液体電解液との界面では、リチウムイオンがあるとその密度分布が乱れることを見出しました (図 5)。これは界面でのイオンの出入りに関係してそうだと、現在研究を進めています。さらに、**電極電位を制御しながら分析できる電気化学 AFM を一から自作** (図 6) しています。

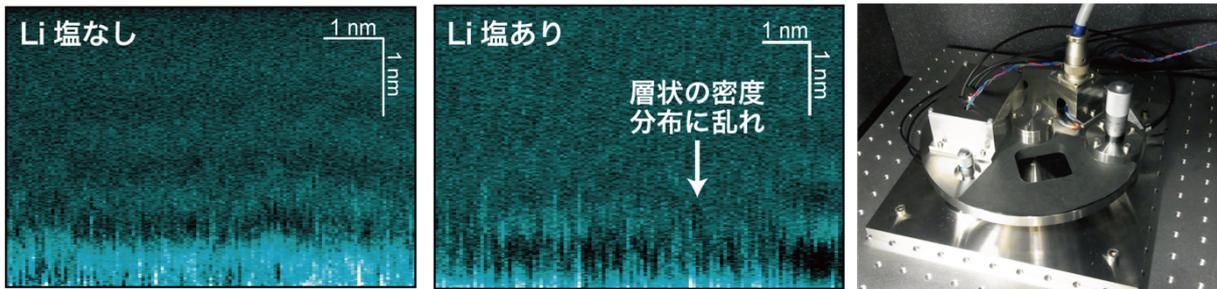


図 5 イオン液体電解液 / チタン酸リチウム電極界面の共振周波数シフトマップ (イオン密度分布を反映)。Li 塩があると界面の密度分布が乱れる。これが界面での Li イオンの出入りに対応していると推測される。 図 6 自作の電気化学 AFM

Y. Bao, *et al. Jpn. J. Appl. Phys.*, **61**, SL1007 (2022)

Y. Bao, *et al. Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, SE1004 (2021)

T. Ichii *et al. J. Phys. Chem. C.*, **118**, 26803 (2014) ほか

2. 液体金属/固体合金界面の原子スケール分析

金属だって溶けてしまえば液体だよな？という単純な発想からスタートしました。溶けた金属 (Ga や InSn などを対象にしています) を固体金属に接触させると、その界面では合金化が進行します。AFM により「**合金化過程の原子スケールその場観察**」を実現しました。「はんだ付けしてるときに、その中はどうなってるの？」ということを見られるようになるわけです。**世界中に AFM の研究者はいますが、液体金属中での AFM 分析に取り組んでいるのはわれわれだけです！！**溶けた金属は不透明なため、市販の AFM を適用できません。温度を上げると合金結晶の形が変わったり、とかいろんな現象を原子レベルで見ることができます。

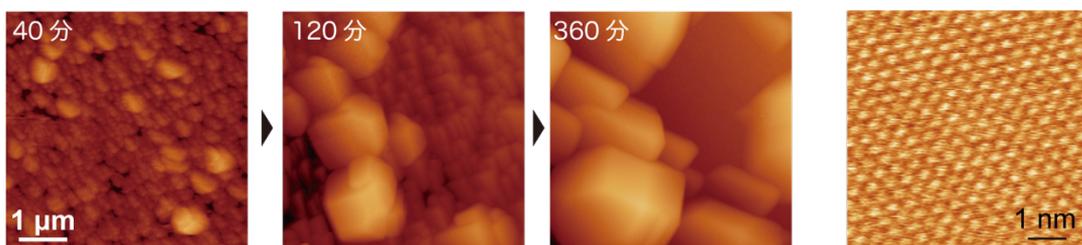


図 7. 液体 Ga 中での Au-Ga 合金結晶成長のその場観察。時間経過とともに結晶の肥大化を確認できる。

図 8. 液体 Ga 中 AuGa₂(111) 面の原子分解能像

T. Ichii *et al. J. Phys. Chem. C.*, **125**, 26201 (2021)

K. Amano, *et al. arXiv:2205.09279* (2022)

3. 高粘度潤滑油/固体界面分析手法の開発

油と固体との界面は潤滑・摩擦の分野でとても重要です。摩擦を減らせば消費エネルギーが減るので、これはエネルギー問題に直結します。多くの油は粘度が高く、これはわれわれの得意分野なのですが、**そのままでは摩擦に関する横向きの力を検出できないという問題がありました**。われわれは、複数の共振モードを利用することで、1次共振モードで垂直方向の、高次共振モードで水平方向の力を検出できることを見出しました。つまり、**qPlus センサの従来の弱点を克服し、かつ利点を生かすことで、新たなアプリケーションを開発しました**。なお、水の1000倍の粘度の潤滑油の中での原子分解能分析をわれわれは実現しており、これは現時点でのチャンピオンデータのはずです。また、油の多くは分子構造が複雑(分岐してたりする)だったり、あるいは高分子なので、水やアルコールなどとの界面構造の違いは物理化学的にも興味深い課題です。

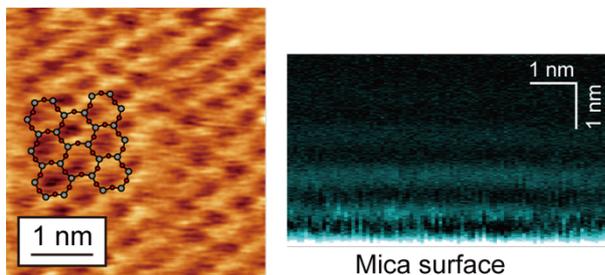


図9. 高粘度シリコンオイル(1000cP)でのマイカ表面形状像(左)と共振周波数シフトマップ(右).

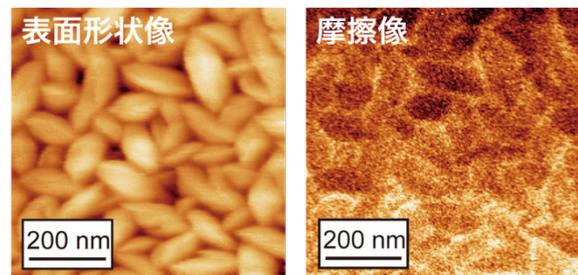


図10. 高分子薄膜(P(VDF-TrFE))の表面形状像と摩擦像. 結晶方向(結晶内の高分子鎖方向)と摩擦の大小が対応している。

Y. Yamada, *et al.* *Nanoscale advances*, **5**, 840-850 (2023)

Y. Yamada, *et al.* *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SN1009 (2020) ほか

(なお本稿は分かりやすさ優先のため、厳密性に欠ける表現が含まれます。より詳細を知りたい方は別途ご連絡ください。)