

栗原和枝

東北大学原子分子材料科学高等研究機構・教授

表面力測定によるナノ界面技術の基盤構築

## § 1. 研究実施体制

### (1) ナノ界面計測・評価グループ

① 研究代表者: 栗原 和枝 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構、教授)

② 研究項目

表面力測定を中心とするナノ界面計測の開発と機能界面評価への応用

- ・ 表面力・共振ずり測定法の機能材料評価のための展開
- ・ 閉じ込め液体の新規評価法の開発
- ・ 機能界面の液体構造の解明

### (2) 理論計算グループ

① 主たる共同研究者: ピキエリ ファビオ (東北大学大学院工学研究科、准教授)

② 研究項目

- ・ 閉じ込め液体の分子シミュレーション

### (3) 固-液界面機能制御グループ

① 主たる共同研究者: 魚崎 浩平 (物質・材料研究機構、国際ナノアーキテクト研究拠点コーディネーター)

② 研究項目

- ・ 固体表面の原子・分子修飾による固液界面機能制御

## § 2. 研究実施内容

(文中[ ]内の番号は(3-1)の文献リストに対応する)

### 【ナノ界面計測・評価グループ】

#### 1. 機能材料評価のための表面力・共振ずり測定法の展開

従来の表面力装置では透過型光学干渉法により距離を測定するため測定基板はほぼ雲母に限定されていた。研究代表者らが開発したツインパス型表面力測定装置では、反射型光学干渉法により距離を決定するため、はじめて不透明な基板、液体の評価が可能となった。

本研究項目では、本研究課題「表面力測定によるナノ界面技術の基盤構築」に向けて、ツインパス型表面力装置の特長を最大限に生かし、当研究室で独自開発した共振ずり測定法も活用するために測定法の高度化・汎用化も合わせて図り、機能材料評価法として展開を進めている。

##### (1) 表面力測定のための基板拡大:スパッタリング・ALD による表面調製法の確立

種々の平滑基板の調整法を開発している。スパッタ成膜により、雲母表面に最大高低差(PV) 2.2 nm (1 x 1  $\mu\text{m}^2$  中)の平滑なシリカ膜の調製が可能となった。さらに、表面粗さの効果を調べるため、PV 62.2 nm まで系統的に変化させる条件を確立した。H22年度に導入した超高真空スパッタ装置を用い、雲母表面に最大高低差 1~2 nm の鉄、アルミニウム、DLC(diamond-like carbon)膜が調製できた。H23年度に導入した原子層堆積装置(ALD)を用い、雲母表面に PV 1.4 nm 程度の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜が調製できた。

##### (2) 共振カーブ解析の高度化・標準化

共振ずり測定法をトライボロジー研究により有効に活用できるように、共振カーブの物理モデル解析から得られるパラメータを用いて、摩擦力、およびせん断速度やせん断率の測定条件を決定する標準的な手順を提案した。

#### 2. 表面力・共振ずり測定と他の物性の複合評価の開発と束縛液体の特性解明

本研究項目では、表面力・共振ずり測定との複合評価法として下記の手法を開発し、限定空間中の局所環境(粘性, pH)の評価、液体構造の直接評価、界面の特性評価の解明を進めている。

##### (1) 限定空間中の蛍光分光測定による pH 評価(図 1)

昨年度まで蛍光性粘度プローブ、pH プローブを用い、束縛液体の粘度、シリカ-水界面における局所 pH を評価してきた。本年度は基板を雲母、アルミに変えて局所 pH 評価を行った。負に帯電した基板表面に近づくほど水の pH が低下したが(図 2)[1]、正に帯電した基板では増加した。また、表面力測定から得られる表面電荷密度から距離に対する pH 変化を見積もると、雲母基板の場合に測定値と概ね一致したことから、表面負電荷に対する対イ



図 1 蛍光分光表面力装置

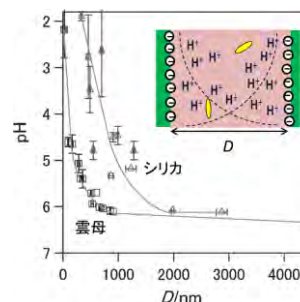


図 2 固体表面間の水の pH の表面間距離依存性

オンとして H<sup>+</sup>が電気二重層に分布することで pH が低下することが定量的に確かめられた。

### (2) 液体ナノ薄膜の X 線回折法の確立 (図 3)

H23 年度までに、厚み約 2 nm (平均面圧 0.31 MPa) のスメクチック液晶 8CB (4-cyano-4'-octyl biphenyl) の X 線回折測定を達成し、8CB の流動配向構造が 1-2 時間で緩和する様子を観測した。H24 年度は、8CB の構造の圧力依存性を調べ、高圧力 (0.38 MPa) では配向が 4 時間以上維持し、低圧力 (0.26 MPa) では 6 分以内に緩和することが分かった [2]。

また、表面間距離をフィードバック制御する機構を設計・導入し、雲母表面間の液晶 6CB (4-cyano-4'-hexylbiphenyl) について回折測定を行い、平均厚み 20 nm では 6CB は電場配向するが、12 nm では電場配向しないことが分かった。これは、共振ずり測定に基づいて予想した、“ナノ空間中 (表面間距離、 $D < 17$  nm) では 6CB は電場配向しない” という現象を確認したものである。

### (3) 電気化学表面力装置 (EC-SFA, 図 4)

フェロセン修飾金電極表面の酸化還元反応について、酸化状態のフェロセンの対イオン解離度が、過塩素酸イオン < 硝酸イオン ≤ 硫酸イオンの順となることを定量的に示した。

また、固-液界面機能制御グループと連携して、金電極 ((111) 面) と負電荷をもつ雲母間の表面力測定を塩水溶液中で電位を制御して行い (図 5), イオン吸着の違いを評価した。表面力曲線から得られた結果は表 1 のようになり過塩

素酸イオンの場合は電極の表面電荷が負から正に転じるため、電位の増加に伴って斥力の消失と接着力の増加が観測された。一方、硫酸イオンの場合は電位を増加させても常に斥力が観測され、接着力もほぼ一定であっ

た。これは電極の電荷が正になると硫酸イオンが吸着するため、非吸着性アニオンである過塩素酸イオンで観測された様な表面電荷の反転が起こらないためと考えられる。

### 3. 機能界面の液体構造の解明

当研究室で開発した手法を実用に重要な機能界面へ適用するとともに、単分子レベル以下の界面選択性を有する和周波発生振動分光法による評価を行った [3]。

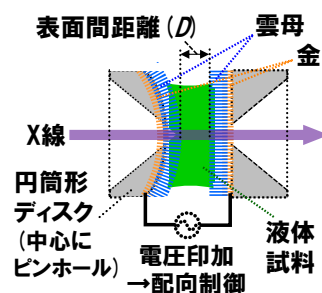


図 3 液体薄膜の X 線回折測定を試料部模式図。

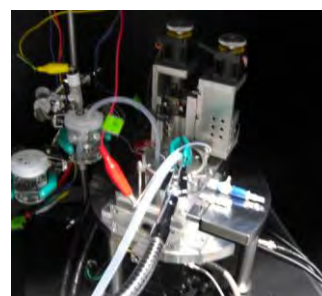


図 4 電気化学表面力装置

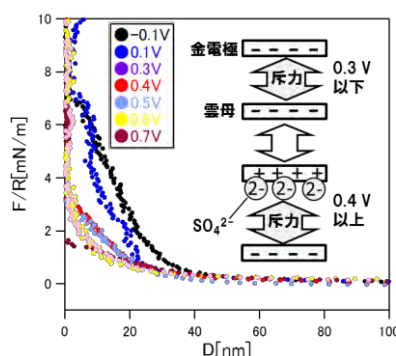


図 5 硫酸カリウム水溶液 1 mM 中の金電極-雲母表面間の表面力曲線

表 金電極-雲母表面間の表面力の電位依存性のまとめ

印加電位 金電極の電荷		~0.2 V -	0.3 V 0	0.4 V ~ +
過塩素酸イオン	表面力	斥力	弱い斥力	引力
	接着力 (mN/m)	~30	~30	100程度
硫酸イオン	表面力	斥力	弱い斥力	弱い斥力
	接着力 (mN/m)	~20	~20	~20
	吸着	なし	なし	あり

### (1) シリカ表面間の水の構造化・潤滑特性評価 [4]

SiC, SiN, DLC-Si 等のシリカを含む低摩擦材料のモデル系であるシリカ表面間に挟んだ水について、潤滑性の指標である共振ピーク強度を比較することで(図6)、水蒸気プラズマ処理により表面のシラノール基密度を増加させた場合、潤滑性がより高負荷(1.0 MPa)で維持されることを示した。さらに、SFG 分光によるシリカ-水界面における水の振動スペクトル(図7)により、氷様の水の増加が潤滑性の増加に寄与することを明らかにした。

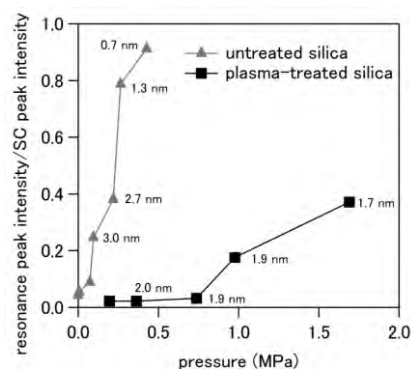


図6 シリカ表面間の水の共振ピーク強度の表面間距離依存性

### (2) 鉄表面間のヘキサデカンの構造化・潤滑特性へのパルミチン酸添加の効果

潤滑油モデル物質であるヘキサデカンを鉄表面間に挟んで、構造化、潤滑特性をツインプラス型共振ずり測定装置により評価し、潤滑油添加剤のモデル物質であるパルミチン酸の添加により、潤滑性が大きく向上することを明らかにした。さらに SFG 分光によりヘキサデカン中のパルミチン酸が鉄表面に LB 膜と同様の密なパッキング構造で吸着することを明らかにした。

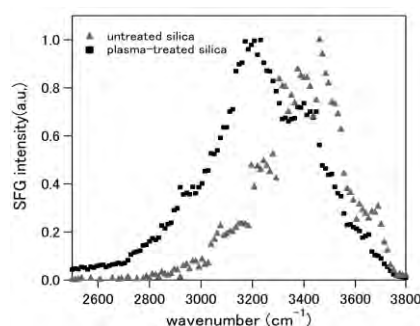


図7 シリカ-水界面の SFG スペクトル

## 【理論計算グループ】

### ナノ閉じ込めによる固体化現象の解明

これまで、表面力測定モデル液体である無極性球状分子 octamethylcyclotetrasiloxane (OMCTS)の閉じ込め液体(図8)を用いて、表面力・共振ずり測定(RSM)を分子動力学(MD)シミュレーションによってモデル化する方法を構築しながら閉じ込め液体の性質を調べてきた。

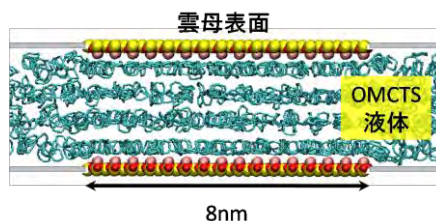


図8 MDシミュレーション系

本年度は昨年度に引き続き、OMCTS について、閉じ込めによって拡散係数が減少する機構を考察した。図9のように、拡散係数  $D_{diff}$  と1分子ポテンシャルエネルギー  $\epsilon$  の間に  $D_{diff} = C \exp(-|\epsilon|/kT)$  の相関があることがわかった ( $C$ : 定数、 $k$ : ボルツマン定数、 $T$ : 温度)。ここから、分子拡散は近隣分子が作るポテンシャル井戸をジャンプして拡散する熱活性化過程であり、閉じ込めにより活性化障壁が高くなることで拡散係数が減少するという機構を提案した[5]。

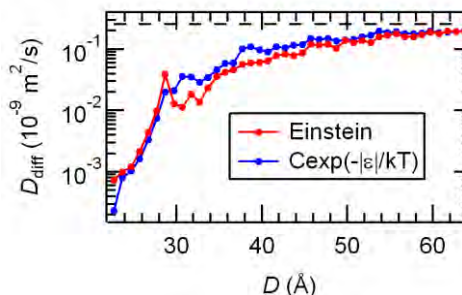


図9 Einstein 式によって計算した通常の拡散係数(赤線)と熱活性化型拡散モデル(青線)の比較。点線はバルク値を示す。

これと並行して、極性相互作用を持つ液晶

(4-cyano-4'-hexylbiphenyl, 6CB) の閉じ込め液体について相互作用ポテンシャルを決定し、MD シミュレーションを開始した。シミュレーション結果をナノ界面計測・評価グループによる放射光 X 線回折結果と比較するため、MD から対応する回折プロファイルを求める方法を定式化した。

## 「固-液界面機能制御」グループ

### 固体表面の原子・分子修飾による固液界面機能制御

#### 1. 電気化学赤外分光法によるイソシアニド単分子膜／電解質溶液界面構造評価

自己組織化単分子層(SAM)の構造や配向の解明は機能性分子層の構築や界面における電子伝導を理解するうえで重要である。本年度は、分子伝導の分野において有用な分子-金属接合を形成すると考えられているパラジイソシアニド(PDI)修飾電極について、

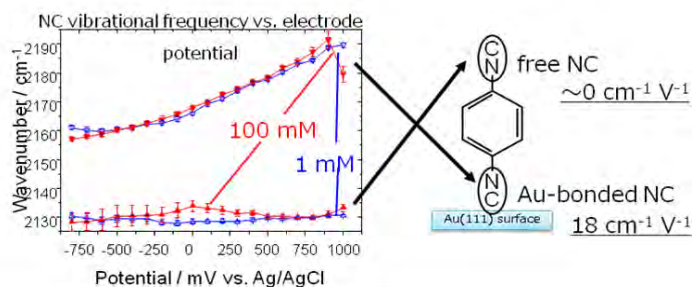


図10 電極電位に対する free CN および bond CN のピーク波数変化 (電解質:  $\text{HClO}_4$ )

過塩素酸水溶液中での電極電位に対する各振動ピーク波数の変化を、電気化学測定と赤外反射吸収スペクトル測定を組み合わせたその場測定セルにより観測した (図 10)。その結果、基板と結合していない free CN ( $2120 \text{ cm}^{-1}$ ) のピーク波数は、電位に対してほとんど変化せず、基板と結合した bond-CN ( $2189 \text{ cm}^{-1}$ ) のピーク波数は、電位が正になるにつれ高波数シフト ( $18 \text{ cm}^{-1}/\text{V}$ ) を示した。また電気二重層が分子のサイズ以上の厚さとなるように電解質濃度を設定しても、波数シフトの傾向はほぼ同じであった。この結果から電極から PDI-SAM の  $\text{N}\equiv\text{C}$  への逆供与の程度が電位に依存することが明らかとなった。

#### 2. 電気化学表面力同時測定による電極表面吸着種の特性評価

電解質／電極界面プロファイルの理解は、機能性電極の設計・構築に重要である。ここでは、まず基礎的立場から電極におけるイオン吸着について評価するため、ナノ界面計測・評価グループと共同で、電解質水溶液中において金電極の電位を制御した状態で金電極-マイカ表面間の表面力測定を行った。

図11に金電極-マイカ表面間の引き離し過程における接着力の電位依存性を示す。非吸着性アニオンを含む過塩素酸カリウム水溶液中においては、ゼロ電荷電位 ( $0.2\text{-}0.3 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ) より正電位側において接着力の著しい増加が観察された。これは負に帯電したマイカ表面と正に帯電した金電極との間で接着力が生じたものと考えられる。一方、吸着性アニオンを含む硫酸カリウム水溶液中においては、ゼロ電荷電位より正電位側においても接

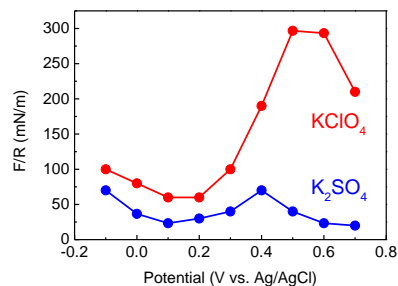


図11 1 mM  $\text{KClO}_4$  および 1 mM  $\text{K}_2\text{SO}_4$  中において電位制御された金電極-マイカ表面間の接着力の電位依存性。

着力の増加は観察されなかった。これは金電極表面に硫酸根が吸着することによって、表面の電荷が補償されたためであると考えられる。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

1. Y. Saito, M. Kasuya, K. Kurihara, "Evaluation of pH of Water between Solid Surfaces Using Surface Forces Apparatus Fluorescence Spectroscopy", *Chem. Lett.* **41**, 1282-1284 (2012). (DOI: 10.1246/cl.2012.1282)
2. S. Nakano, M. Mizukami, N. Ohta, N. Yagi, I. Hatta, K. Kurihara, "Structural Change in Smectic Liquid Crystal Nano-Film under Molecular-Scale Confinement Measured by Synchrotron X-ray Diffraction", *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 035002-1-4 (2013).
3. M. Mizukami, A. Kobayashi, K. Kurihara, "Structuring of Interfacial Water on Silica Surface in Cyclohexane Studied by Surface Forces Measurement and Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy<sup>1</sup>", *Langmuir* **28**, 14284-14290 (2012). (dx.doi.org/10.1021/la303003u)
4. M. Kasuya, M. Hino, H. Yamada, M. Mizukami, H. Mori, S. Kajita, T. Ohmori, A. Suzuki, K. Kurihara, "Characterization of Water Confined between Silica Surfaces Using the Resonance Shear Measurement", *submitted*.
5. H. Matsubara, F. Pichierri, K. Kurihara, "Mechanism of Diffusion Slowdown in Confined Liquids", *Phys. Rev. Lett.* **109**, 197801 (2012). (DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.197801)
6. M. Shibuya, F. Pichierri, M. Tomizawa, S. Nagasawa, I. Suzuki, Y. Iwabuchi, "Oxidation of Nitroxyl Radicals: Electrochemical and Computational Studies", *Tetrahedron Lett.* **53**, 2070-2073 (2012). (DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.02.033)
7. M. Kaipio, M. Patzschke, H. Fliegl, F. Pichierri, D. Sundholm, "Effect of Fluorine Substitution on the Aromaticity of Polycyclic Hydrocarbons", *J. Phys. Chem.* **A116**, 10257-10268 (2012). (DOI: 10.1021/jp308121b)
8. F. Pichierri, "Binding of Molecular Hydrogen to Halide Anions: A Computational Exploration of Eco-friendly Materials for Hydrogen Storage", *Chem. Phys. Lett.* **519-520**, 83-88 (2012). (DOI: 10.1016/j.cplett.2011.11.038)
9. Y. Zhang, H. Noguchi, S. Ye, K. Uosaki, "Structure of adsorbed molecular layer on

- fused quartz surface determined sequentially in sodium stearate solution, dry Ar, pure water, and dry Ar by sum frequency generation spectroscopy", *Surf. Sci.* **607**, 92–96 (2012). (DOI: 10.1016/j.susc.2012.08.017).
10. H. Noguchi, K. Taneda, H. Naohara, K. Uosaki, "Humidity Dependent Structure of Water at the Interfaces Between Perfluorosulfonated Ionomer Thin film and Pt and HOPG Studied by Sum Frequency Generation Spectroscopy", *Electrochem. Commun.* **27**, 5-8 (2013). (DOI: 10.1016/j.elecom.2012.10.041).
  11. H. Matsubara, F. Pichierri, K. Kurihara, "How does nano-confinement induce a dynamical slowdown of a molecular liquid? A view from molecular simulation", Proceedings of *14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012)*, S4D16 (2012).
  12. S. Nakano, M. Mizukami, K. Kurihara, "Structural Analysis of Smectic Liquid Crystal Nano-Films by Synchrotron X-ray Diffraction Measurement", Proceedings of *14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012)*, S4P15-36 (2012).
  13. M. Mizukami, A. Kobayashi, K. Kurihara, "Interfacial Water Structured on Silica Surfaces in Cyclohexane through Hydrogen-Bonding Studied by Surface Forces Measurement", Proceedings of *14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012)*, S4D18 (2012).
  14. T. Kamijo, M. Kasuya, M. Mizukami, K. Kurihara, "Double Layer Forces at the Potential Controlled Gold Electrodes Studied Using the Electrochemical Surface Forces Apparatus", Proceedings of *14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012)*, S4P15-37 (2012).
  15. T. Kajiwara, T. Shinzawa, M. Mizukami, K. Kurihara, "Multilayer Assemblies of Gold Nanoparticles Prepared Using Surface Molecular Macroclusters", Proceedings of *14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012)*, S3P16-11 (2012).
  16. M. Kasuya, M. Hino, H. Yamada, M. Mizukami, H. Mori, S. Kajita, T. Ohmori, A. Suzuki, K. Kurihara, "Characterization of Water Confined between Silica Surfaces Using Resonance Shear Measurement", Proceedings of *14th International Association of Colloid and Interface Scientists, Conference (IACIS2012)*, S4D55 (2012).