

2021年11月3日(水)

D会場

表面分析・応用表面科学・評価技術(ASS)

[1Da01-05] 表面分析・応用表面科学・評価技術

座長:近藤 敏啓(お茶の水女子大学)

09:00 ~ 10:30 D会場 (金刀比羅)

[1Da01] Biクラスター SIMSによるカルボン酸マトリックス
を用いた生体リン脂質の感度向上に関する評価

*穴戸 理恵¹、真柄 英之¹、芥川 智行¹ (1. 東北大学多元
物質科学研究所)

09:00 ~ 09:15

[1Da02R] Cryo-TOF-SIMS/SEM による溶液試料の組
成・構造解析

*矢淵 翼¹、小栗 雅史¹、青木 弾²、福島 和彦² (1. 花王
株式会社 解析科学研究所、2. 名古屋大学大学院生命
農学研究科)

09:15 ~ 09:30

[1Da03] 3D-AFMによる染色体内部計測のためのカーボンナ
ノチューブ探針の開発

*寺前 奎吾¹、宮澤 佳甫^{1,2}、児島 亮平¹、平原 佳織³、堀
家 慎一⁴、福岡 剛士^{1,2} (1. 金沢大学自然科学研究科、2.
金沢大学WPI-NanoLSI、3. 大阪大学大学院工学研究
科、4. 金沢大学疾患モデル総合研究センター)

09:30 ~ 09:45

[1Da04] コンダクティブ AFMによる全固体電池の局所電気
化学測定

*前田 泰¹、橘田 晃宜¹、倉谷 健太郎¹ (1. 産業技術総合
研究所)

09:45 ~ 10:00

[1Da05] ナノピペットを利用したナノスケールの電気化学
イメージング技術の開発と応用

*高橋 康史¹ (1. 金沢大学ナノ生命科学研究所)

10:00 ~ 10:30

表面分析・応用表面科学・評価技術(ASS)

[1Da01-05] 表面分析・応用表面科学・評価技術

座長:近藤 敏啓(お茶の水女子大学)

2021年11月3日(水) 09:00 ~ 10:30 D会場 (金刀比羅)

[1Da01] Biクラスター SIMSによるカルボン酸マトリックスを用いた生体リン脂質の感度向上に関する評価

*穴戸 理恵¹、真柄 英之¹、芥川 智行¹ (1. 東北大学多元物質科学研究所)

09:00 ~ 09:15

[1Da02R] Cryo-TOF-SIMS/SEM による溶液試料の組成・構造解析

*矢渕 翼¹、小栗 雅史¹、青木 弾²、福島 和彦² (1. 花王株式会社 解析科学研究所、2. 名古屋大学大学院生命農学研究科)

09:15 ~ 09:30

[1Da03] 3D-AFMによる染色体内部計測のためのカーボンナノチューブ探針の開発

*寺前 奎吾¹、宮澤 佳甫^{1,2}、児島 亮平¹、平原 佳織³、堀家 慎一⁴、福岡 剛士^{1,2} (1. 金沢大学自然科学研究科、2. 金沢大学WPI-NanoLSI、3. 大阪大学大学院工学研究科、4. 金沢大学疾患モデル総合研究センター)

09:30 ~ 09:45

[1Da04] コンダクティブ AFMによる全固体電池の局所電気化学測定

*前田 泰¹、橘田 晃宜¹、倉谷 健太郎¹ (1. 産業技術総合研究所)

09:45 ~ 10:00

[1Da05] ナノピペットを利用したナノスケールの電気化学イメージング技術の開発と応用

*高橋 康史¹ (1. 金沢大学ナノ生命科学研究所)

10:00 ~ 10:30

Bi クラスターSIMS によるカルボン酸マトリックスを用いた 生体リン脂質の感度向上に関する評価

○宍戸 理恵^{1*}, 真柄 英之¹, 芥川 智行¹

¹ 東北大学多元物質科学研究所

Evaluation of sensitivity enhancement of biological phospholipids using carboxylic acid matrix in Bi-cluster SIMS

○Rie Shishido¹, Hideyuki Magara¹ and Tomoyuki Akutagawa¹

¹ Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

1. はじめに

TOF-SIMS は、表面に存在する有機分子の化学構造のみならず、分布情報を高空間分解能に取得することのできる分析手法である。しかしながら、質量の大きい有機分子の検出感度は低下する傾向にあり、インタクトイオンの状態での検出は困難である場合が多い。Matrix enhanced SIMS 法は、目的分子にマトリックスを混合させることで、検出感度を向上させる前処理法である¹⁾。近年では、この手法に MALDI 用のマトリックスが用いられるのが一般的になってきている。本研究では、TOF-SIMS のための新しいマトリックスを探索することを目的として、脂肪酸のカルボン酸マトリックスを用いた、リン脂質の検出感度に関する分析評価を行った。

2. 実験方法

リン脂質として DPPC (C₄₀H₈₀NO₈P, 734.0 g/mol) および DSPC (C₄₄H₈₈NO₈P, 790.1 g/mol) を選定し、カルボン酸マトリックスとしてクエン酸 (C₆H₈O₇, 192.1 g/mol) およびアコニット酸 (C₆H₆O₆, 174.1 g/mol) を用いた。さらに、一般的な MALDI マトリックスのひとつである DHB (C₇H₆O₄, 154.1 g/mol) を参照物質とした。モル比が異なる混合溶液 (1:10, 1:100, 1:1000) を調製し、Si 基板上に滴下、スピンコート法により成膜した。

TOF-SIMS 分析では、加速電圧 25 kV の Bi₃⁺ を一次イオン種として選択し、そのドーズ量は、5.1 × 10¹¹ ions/cm² とした。

3. 実験結果

Fig. 1 は、マトリックス未添加 DSPC および、異なる 3 種類マトリックスを混合した試料の表面から得ら

れた質量スペクトルである。m/z 790.6 および m/z 1580.2 のピークは、DSPC のインタクトイオンおよびその二量体がプロトン付加でイオン化した分子と判断できる。それぞれの分子イオンのシグナル強度を比較してみると、クエン酸添加試料で最も高い値が得られ、未添加試料と比較して、[M + H]⁺ で 400 倍、[2M + H]⁺ で 500 程度の感度向上効果が得られた。一方で、DHB 添加試料のシグナル強度は最も低い結果となった。本発表では、インタクトイオンおよびフラグメントイオンの二次イオン収率とマトリックスの添加濃度との関係も交えて議論を行う。

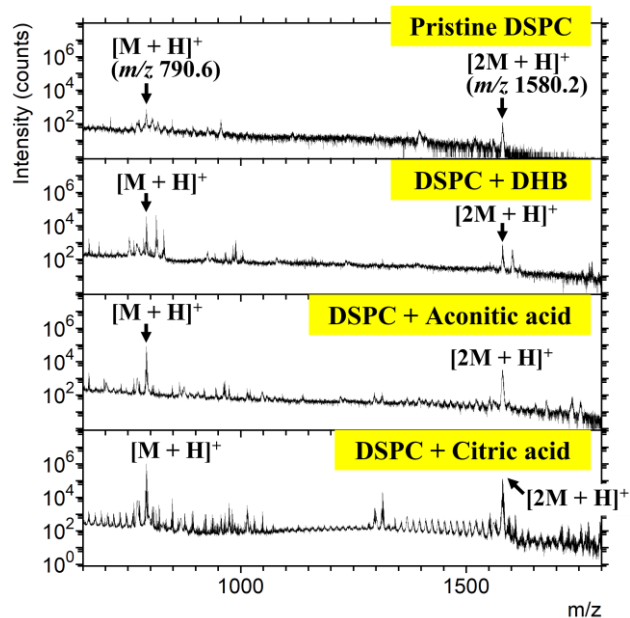


Fig.1 マトリックス未添加 DSPC、DSPC + DHB、DSPC + アコニット酸および DSPC + クエン酸試料表面の質量スペクトル

文 献

1) A. Delcorte, and B. J. Garrison. J. Phys. Chem. B. **107**, 2297 (2003).

*E-mail: rie.shishido.b7@tohoku.ac.jp

Cryo-TOF-SIMS/SEM による溶液試料の組成・構造解析

○矢渕 翼^{1*}, 小栗 雅史¹, 青木 弾², 福島 和彦²¹花王株式会社 解析科学研究所, ²名古屋大学大学院生命農学研究科

Composition and structural analysis of solution samples by Cryo-TOF-SIMS/SEM

○Tsubasa Yabuchi^{1*}, Masashi Oguri¹, Dan Aoki² and Kazuhiko Fukushima²¹R&D - Analytical Science Research, Kao Corporation, ²Graduate School of Bioagricultural Sciences, Nagoya University

1. はじめに

スキンケア製品やファブリックケア製品などの日用品には、複数の成分が配合された溶液製品が数多くある。成分の組み合わせや配合方法により、溶液内に様々な微細構造が形成されており、この組成と構造は、製品の機能発現に関わっている。溶液構造を直接捉える技術としては、Cryo-SEM が有効である。一方で、溶液のような含水試料の成分分布を分析する技術として TOF-SIMS の冷却測定¹⁾などがあるが、この技術単体では詳細な構造情報の取得は難しく、溶液微細構造に対して成分分布を分析した報告はない。そこで Cryo-SEM と Cryo-TOF-SIMS を組み合わせた Cryo-TOF-SIMS/SEM に着目した。この技術は、これまで木材等の研究に使用されており、構造と成分分布を照らし合わせた分析を実現している²⁾。この技術を溶液試料に応用することができれば、溶液中の微細構造と組成の関係を明確にすることができ、溶液の機能発現機構の解明に繋がると期待できる。本研究では、Cryo-TOF-SIMS/SEM のモデル柔軟剤への応用を検討した。

2. 実験

モデル柔軟剤は、柔軟主基剤であるトリエタノールアミン脂肪酸エステル 4 級塩（以下テトラニルと略す）、テトラニルの加水分解を抑制するパルミチン酸イソプロピル、他数種類の副成分を配合し、配合方法の違いによりテトラニルの加水分解量が異なる 2 種類の試料を用意した。これらの試料は液体窒素で急速凍結した後、リトラームで断面を作製した。

装置は名古屋大学大学院生命農学研究科にある Cryo-TOF-SIMS/SEM を用い、Cryo-TOF-SIMS、Cryo-SEM の順で測定した。Cryo-TOF-SIMS は加速電圧 22 kV の Au⁺を一次イオンとして約-130℃で測定し、

Cryo-SEM は-80℃で 20 分昇華後に-120℃で測定した。

3. 結果と考察

モデル柔軟剤を測定した結果、Cryo-SEM によって球状の構造が観察され、Cryo-TOF-SIMS によって、その構造に各成分の分布情報を直接照らし合わせることに成功した(Fig. 1)。さらに、詳細に解析すると、柔軟主基剤であるテトラニルのアルキル鎖の数や長さの違いで、空間分布が異なることが明らかとなり、テトラニルの種類によって構造形成への寄与が異なることを示唆した。また、テトラニルの加水分解量が異なるモデル柔軟剤と比較することで、加水分解が抑制された柔軟剤では、特定のテトラニルがパルミチン酸イソプロピルから成る油滴に含まれていることが分かり、加水分解抑制機構について新しい視点を獲得することができた。以上の結果より、Cryo-TOF-SIMS/SEM は溶液の組成・構造解析を行うのに非常に強力な手段となることが示された。

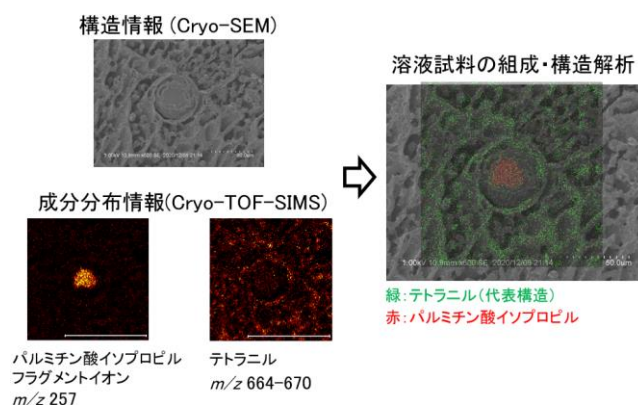


Fig. 1. Cryo-TOF-SIMS/SEM によるモデル柔軟剤の組成・構造解析の結果

文 献

- 1) T. L. Colliver *et al.*: Anal. Chem. **69**, 2225 (1997).
- 2) K. Kuroda *et al.*: Surf. Interface Anal. **45**, 215 (2013).

*E-mail: yabuchi.tsubasa@kao.com

3D-AFM による染色体内部計測のためのカーボンナノチューブ探針の開発

○寺前 奎吾^{1*}, 宮澤 佳甫^{1,2}, 児島 亮平¹, 平原 佳織³, 堀家 慎一⁴, 福間 剛士^{1,2}

¹金沢大学自然科学研究科, ²金沢大学 WPI-NanoLSI, ³大阪大学大学院工学研究科,
⁴金沢大学疾患モデル総合研究センター

Development of a CNT tip for internal chromosome measurement by 3D-AFM

○Keigo Teramae^{1*}, Keisuke Miyazawa^{1,2}, Ryohei Kojima¹, Kaori Hirahara³,
Shin-Ichi Horike⁴ and Takeshi Fukuma^{1,2}

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University¹,
WPI-NanoLSI, Kanazawa University², Graduate School of Engineering, Osaka University³,
Research Center for Experimental Modeling of Human Disease, Kanazawa University⁴

3次元原子間力顕微鏡(3D-AFM)は、AFM探針を固液界面で3次的に走査し、探針が受ける相互作用力の3次元分布を取得することで、試料の表面・界面の3次元揺動分子構造をサブナノスケールで可視化できる手法である。これまでの先行研究で、3D-AFMを用いて、原子・分子レベルで平坦な基板表面の水和・揺動分子構造の観察が達成されており、今後は産業やバイオなど様々な分野に実用的に応用されることが検討されている。そのような背景の中で、生物・医学分野では、細胞・細胞核・染色体などの厚みのある立体的な生体試料の3次元内部構造の計測に応用されることが期待されている。これを実現するためには、生体試料内部に非侵襲的に侵入できる極限まで細長く尖らせた尖鋭プローブの開発が必要である。そのため、本研究では、現在様々な手法や材料を用いて、本手法の基盤となる尖鋭プローブの開発を行っている。染色体は、DNAとタンパク質によって形成される直径約30 nm程度のクロマチン繊維が3次的に折り畳まれて構成されている。これまでに電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡を用いて染色体の表面と内部の観察が行われてきたが、未だにクロマチン繊維の詳細な折り畳み構造やその形成メカニズムは明らかになっていない。そこで、本研究では、3D-AFMで染色体の3次元折り畳み構造を可視化するために、カーボンナノチューブ(CNT)を用いた尖鋭プローブの作製手法を確立した(図1a)。本研究では、電子顕微鏡内部のマニピュレーター機能を使用し、AFM探針先端にCNTを取り付け、CNTに電流を流して加熱することで先端を切断し、長さ約500 nm、直径約20 nmの尖鋭プローブを作製した(図1b)。また、染色体は、ヒトのがん細胞であるHeLa細胞から抽出し、ガラス基板上に固定した。作製した尖鋭プローブを使用して、染色体の直上でフォースカーブ(周波数シフト曲線)を取得した(図1c)。図1cから、フォースカーブは、染色体表面から500 nmまでの深さの範囲で振動的な挙動を示した。この500 nm深さはCNT探針の長さとはほぼ等しく、このことから、少なくともCNT探針は染色体の内部に挿入され、その内部情報を反映した力分布が取得できた可能性が高いと考えられる。現在、我々は3D-AFM計測も行っており、染色体表面および内部の3次元像の取得にも成功している。一方で、空間分解能や計測手法には改善の余地が残されており、現在これらの課題に取り組んでいる。本手法で計測できる生体試料は、染色体だけではなく、細胞核・オルガネラ・細胞など応用範囲は多岐に渡り、実用性の高い計測手法となることが考えられる。今後、尖鋭プローブを用いた3D-AFM計測が生命科学分野に応用され、生体試料内部の様々な構造や動態をナノスケールで直接観察されることで、各分野の研究の進展に貢献されることが期待される。

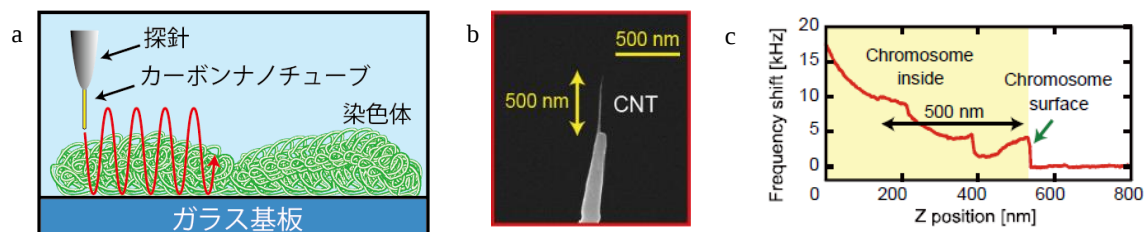


図1: (a)染色体の3D-AFM計測の概要図。(b)本研究で作製したCNT探針の走査型電子顕微鏡像。(c)(b)を用いて染色体の直上で取得した周波数シフト曲線。

*E-mail: keitera0831@stu.kanazawa-u.ac.jp

コンダクティブ AFM による全固体電池の局所電気化学測定

○前田 泰^{1*}, 橘田 晃宜¹, 倉谷 健太郎¹

¹産業技術総合研究所電池技術研究部門

Local electrochemical measurement of all solid-state batteries using c-AFM

○Yasushi Maeda¹, Mitsunori Kitta¹ and Kentaro Kuratani¹

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. 研究背景

Li イオン電池の解析ツールとして走査プローブ顕微鏡が活用されるようになってきている。例えば、乙山らは走査型広がり抵抗顕微鏡を用いて全固体電池の解析を行い、充放電における正極活物質の不均一な反応を可視化した¹⁾。彼らは、探針と正極集電体との間にバイアス電圧を印加することで電子伝導の解析を行った。我々は、バイアス電圧を探針-負極集電体間に印加すれば、局所的な電気化学反応の解析ができるのではないかと考えた(図1)。これが可能になれば、導電性探針による簡便な測定により、全固体電池の局所的な電気化学反応の解析が可能になると期待される。

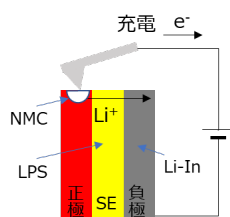


図1 局所電気化学測定概念図

2. 実験方法

試料は正極活物質として $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ (以下 NMC)、固体電解質として $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ (以下 LPS)、負極として Li-In を用い、プレス成型して作製した。この時正極に集電体は取り付けない。作製した電池試料を Ar イオンミリングにより断面加工を行った。

測定装置は、Park Systems 社製の NX10 を用いた。装置はグローブボックス内に設置されており、水分および酸素濃度はそれぞれ 0.1ppm 以下であった。測定には導電性ダイヤモンドコートカンチレバーを用い、PinPoint モード (Park Systems 社独自のサイクリックコンタクトモード) にて c-AFM 測定を行った。

3. 実験結果

試料への印加電圧を 2~2.5 V (vs. Li-In) 以上としたときに充電電流が観察された。図2に正極断面の AFM 像 (凹凸像) と同時に測定した電流像とを示す。図2 (b)では、主に NMC/LPS 界面で充電電流が観測されている。一方で NMC 粒子内部や LPS 上ではほとんど電流が検出されない。NMC は初期状態ではほぼ絶縁体なので、探針-NMC-LPS からなる三重点でのみ電気化学反応が生じたと考えられる。

また、NMC 内部ではほとんどの領域で電流は検出されないが、一部の粒子内粒界において充電電流が検出された(図1 (d))。この結果は、特定の条件では NMC 内部の粒界も電気化学的な活性サイトとなる可能性を示唆している。

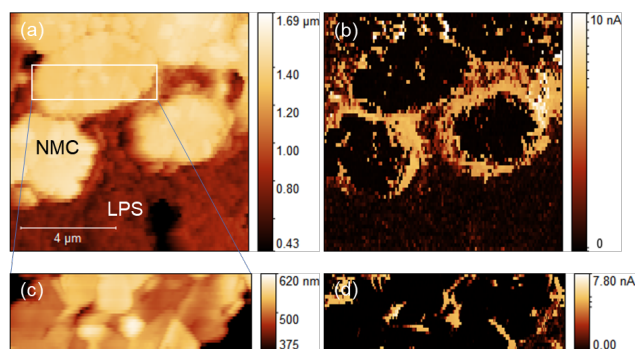


図2 NMC 全固体電池試料の(a, c)AFM 像、(b, d)電流像。印加電圧 5V (vs. Li-In)、荷重 300nN。

文 献

1) M. Otoyama et al., J. Phys. Chem. C 125 (2021) 2841.

*E-mail: y-maeda@aist.go.jp

ナノピペットを利用したナノスケールの電気化学イメージング技術の開発と応用

○高橋 康史^{1,2*}

¹金沢大学ナノ生命科学研究所, ²JST さきがけ

Development of Nanoscale Electrochemical Imaging tool using Nanopipette

○Yasufumi Takahashi^{1,2*}

¹Kanazawa University, ²JST PRESTO

1. はじめに

触媒・蓄電材料の高機能化や腐食のメカニズムを理解するうえで、材料を使用した状態で計測を行う *operando* 計測技術の開発が切望されている。その中でも、空間分解能を有する電気化学計測は実際に生じる反応由来の電流応答を捉えることが可能であり、反応のメカニズムを理解するうえで重要である。

2. 走査型電気化学セル顕微鏡

サブマイクロスケールの空間分解能での電気化学イメージングを実現するため、走査型電気化学セル顕微鏡 (SECCM) をプログラムからハードウェアに至るまで独自開発してきた¹⁻⁶。SECCM では、電解液と参照極を含む開口半径 50 nm ほどのナノピペットをプローブに用いて、大気環境下に存在する試料表面にサブマイクロスケールのメニスカス状の電気化学セルを形成し、電気化学計測を行う。この際に、試料からの電流応答は、微小電流計測器を介して取得する。ピエゾステージにより試料とナノピペットの位置を制御し、電気化学イメージを取得する。

3. SECCM を用いた蓄電材料の評価

SECCM では、試料表面に電気化学セルを形成するため、取得される電気化学イメージは、表面由来の応答が支配的となる。そのため、正極材料 LiCoO_2 (LCO) のサイクル特性向上のために表面にコートされる酸化物薄膜層 ZrO_2 と反応性の関係を SECCM によるイメージングにより調べた²。SECCM による定電位および定電流計測で計測し、サイクル特性は向上するがレート特性を低下させる比較的厚い ZrO_2 コートのサンプルでは、表面の反応性が全体として低下しており、レート特性とサイクル特性を比較的維持している比較的薄い ZrO_2 コートのサンプルでは、島状に ZrO_2 が修飾されており、

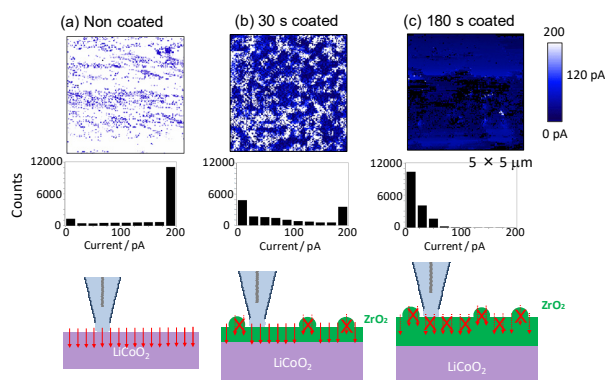


Fig. 1. SECCM を用いた ZrO_2 被覆 LCO の電気化学イメージング

ZrO_2 の厚さに起因した電流応答とサイクル特性に差異が見られた (図 1)。さらに、SECCM では、高い電流密度での計測が可能のため、材料内での Li 拡散を律速とした材料ごとの反応性の違いを明確にとらえることが可能であり、さらに各計測点でサイクリックボルタメトリーを計測することで拡散係数をイメージとして見積もることに成功した⁵。

4. おわりに

SECCM の開発により、試料表面の反応性の違いをサブマイクロスケールで観察することで、表面被覆や結晶方位に依存した反応性の違いを直接可視化できるようになった。現在、SECCM を用いた水素発生反応³⁻⁴や二酸化炭素還元⁶のための触媒材料の評価を進めており、これらについても当日報告する予定である。

1. Takahashi, Y., et al., *Nat Commun* **2014**, *5*, 5450.
2. Inomata, H, et al., *Chem Commun* **2019**, *55* (4), 545-548.
3. Kumatani, A., et al., *Advanced Science* **2019**, *6* (10), 1900119.
4. Takahashi, Y., et al., *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (9), 3601-3608.
5. Takahashi, Y., et al., *Chem Commun* **2020**, *56* (65), 9324-9327.
6. Tsujiguchi, T., et al., *Acs Catal* **2021**, *11* (6), 3310-3318.

*E-mail: yasufumi@se.kanazawa-u.ac.jp