

令和 3 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2020

課題番号：19K23490

研究課題名（和文）ナノスケール空間での気液界面挙動の解明と制御

研究課題名（英文）Study on the interfacial phenomenon inside the nanoscale space.

研究代表者

塘 陽子（Tomo, Yoko）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：70844273

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：透過型電子顕微鏡を用いた液中観察手法により、ナノスケール空間での気液界面挙動を観察した。その結果、一次元ナノチャンネルでは、気液界面形状は固体面の濡れ性および幾何形状によること、また、直径数十nmの環状液膜の不安定現象は、液膜厚さが数nm以下になると表面張力よりも水分子と固体面の分子間力が支配的になることを明らかにした。さらに、窒化膜液体セルの平らな固体面に生じた気泡の2次元TEM画像を3次元に再構築する画像解析手法を開発し、電子線照射によるナノバブルの合体メカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、ナノスケールで発現する流体现象を利用した電子機器向けの冷却システムの高効率化を目指し、その基礎的な物理機構を明らかにすることを目的とした。本研究により、これまで見ることができなかったナノスケールの流体现象の直接観察に成功し、気液界面現象について一定の知見を得た。さらに、本研究では、透過型電子顕微鏡像を三次元的に構築する新しい画像手法も開発し、今後の幅広い応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：We investigated the nanoscale interfacial phenomena using liquid-phase transmission electron microscopy. Inside a carbon nanotube (CNT) or a graphene nanoscroll (GNS), the interfacial morphology depends on the solid surface's wettability and structure. Moreover, we observed that the annular liquid layer adhered to the GNS became unstable and broke down into bumps at regular intervals. We found that the interfacial instability could be affected by the van der Waals more than the surface tension when the film thickness was less than a few nanometers. We also observed nanobubble coalescence on a silicon nitride membrane. We developed an image analysis that reconstructs two-dimensional TEM images into three-dimensional images. Using the technique, we found that the liquid film between bubbles kept its width, and the bubbles began to merge from the solid surface.

研究分野：熱工学

キーワード：ナノフルイデイクス 液中TEM観察 気液界面 ナノバブル 透過型電子顕微鏡 その場観察

## 1. 研究開始当初の背景

パワー半導体やデータセンタでの発熱量増加に対応するため、その冷却手段として沸騰熱伝達が改めて注目されている。沸騰熱伝達は潜熱輸送を利用するため、発泡を伴う核沸騰領域では極めて伝熱効率がよいが、伝熱面が乾いてしまうドライアウトが起こると伝熱が急に悪くなり機器の破損を招く。これを防ぎ沸騰熱伝達の冷却性能と安全性を確保するため、多孔質体を用いて限界熱流束を向上させる方法が提案されている。多孔質体は微小空間の三相界線で働く毛管力を利用して伝熱面に液体を供給することができるが、従来の多孔質体はサイズ・形状がランダムな空間の集合体であり内部観察も困難であるため、そこで起こる気液界面および三相界線の挙動は理解されておらず、液の供給に最適な微小空間の設計は行われていない。一方で、本研究者のこれまでの研究により、一次元ナノチャネル内では、三相界線の移動には、固体表面に安定して存在する微小気泡が影響すると予想されているが、その物理機構は明らかでない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、多孔質体のナノスケール空間で起こる水の相変化現象の物理機構を解明し、空間構造を設計して相変化を制御し沸騰熱伝達のポテンシャルを最大限発揮する新しい熱伝達システムの基礎を築くことにある。

## 3. 研究の方法

水を入れた一次元あるいは二次元ナノチャネルを作製し、透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscopy)を用いて、微小空間にトラップされた水の界面挙動を観察した。一次元チャネルは、カーボンナノチューブおよび自ら開発した手法(図1)で作製したグラフェンナノスクロールを利用し、二次元ナノチャネルは、自作のグラフェン液体セル[1]とTEM液中観察用ホルダー(Poseidon, Protochips, U.S.A.)の窒化膜液体セル[2]を用いた。研究当初は、TEM観察と同時に、マイクロヒーターを組み込んだ液体セルを用いて試料全体を直接加熱しながら、水の相変化現象を観察する予定であった。しかし、熱ドリフトやウィンドウとヒーターの厚みによる空間分解能の低減のため、電子線照射による水の界面挙動の観察に変更した。さらに、TEM画像の相対的なコントラスト変化を定量的に評価する画像解析手法を開発して、気泡と気泡の間にある厚さ数nm~数十nmの液膜の高さの経時変化を定量的に明らかにした。

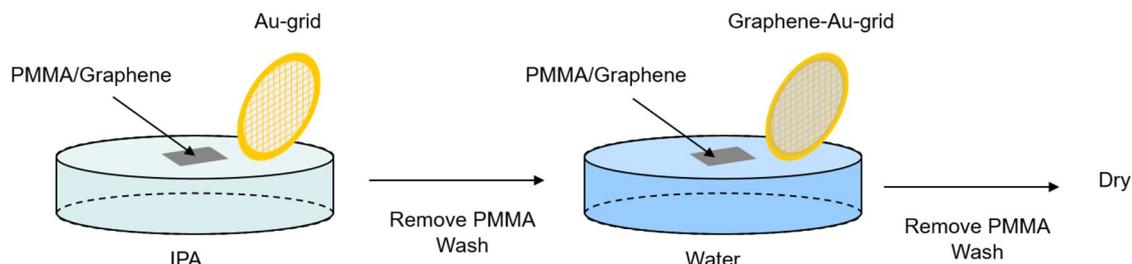


Fig. 1 Schematic illustration of the fabrication of graphene nanoscrolls

## 4. 研究成果

### (1) 一次元ナノチャネル内の水の気液界面挙動

まず、カップスタックCNTにトラップされた水の気液界面と固体壁面の濡れ性の影響を明らかにした。具体的には、撥水性のCNTと親水化したCNT内で観察された水の気液界面形状を比較した。カップスタックCNTはカップ状のグラフェンが積層した構造をしており、カップの端が露出した凹凸形状により現象が複雑になる。そこで、原理的には内壁が原子レベルで平滑なグラフェンを用いたナノスクロール(GNS: Graphene Nano scroll)を作製し、その内部でトラップされた水の挙動を観察した。GNSは、銅薄膜上に支持された単層グラフェンをウェットプロセスでTEMグリッドに転写する際に、表面張力で水を巻き取るようにしてできると考えられる。TEM観察によって、平滑な内壁を水のメニスカスが後退する場合、三相界線のピンギング効果によって数nmの液膜が壁面に残り、液膜の気液界面が不安定になる現象を発見した(図2)。破断

した液膜の間隔を測定し、プラトーレイリー (Plateau-Rayleigh) 不安定理論から予測される波長と比較すると、測定値は理論値よりも小さいことが明らかになった。この結果を説明するために、表面張力を駆動力とするマクロスケールの不安定理論に、原子分子間相互作用の影響を考慮したモデルを提案し、液膜の厚みが数ナノメートルまで薄くなると表面張力よりも分子原子間相互作用の影響が顕著になることを明らかにした。また、CNT と GNS の結果を比較すると、GNS の場合には、CNT で観察された固体壁面にトラップされた多数の気泡は観察されなかったことから、気泡の発生は内壁の凹凸に起因することが示唆された。以上のことから、多孔質の内壁の濡れ性及び幾何形状と気液界面の形状及び動的挙動に関する一定の知見が得られたと考えている。

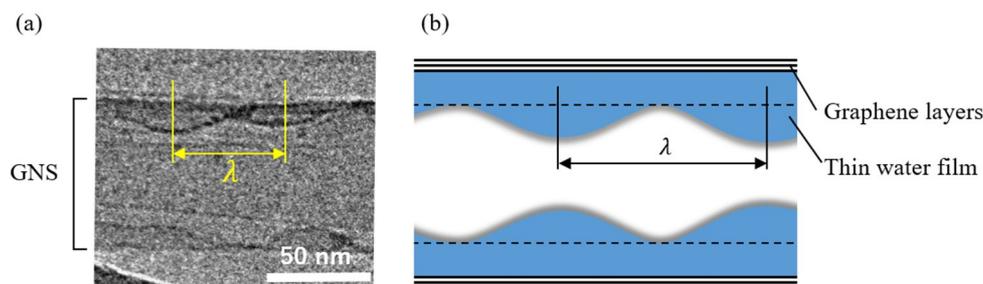


Fig. 2 (a) A TEM image of a ripples on the inner surface of a GNS.

(b) Schematic illustration of unstable thin water film inside a graphene nanoscroll

## (2) ナノスケール気泡の気液界面挙動

TEM 液中観察用ホルダー (Poseidon, Protochips, U.S.A.) を用いて、窒化膜上に存在する複数のナノバブルの挙動を観察した。気泡は、TEM の電子線による水の放射線分解によって生じる水素気泡である。気泡 (平均直径  $\sim 100\text{nm}$ ) が成長すると、隣接する気泡との距離は単調に小さくなり、数 nm まで接近すると一定となった後に合体することが明らかになった。この現象を説明するために、気泡と気泡の間の液膜に着目して画像解析を行った。TEM 画像のコントラストは液膜の水分子の数が減少するにつれて弱くなる。これを利用して、相対的なコントラスト変化から液膜の気液界面の高さを推定し、気泡の合体過程を二次元の TEM 画像から三次元に再構築した。これにより、液膜の幅は一定のまま気液界面が上昇し二つの気泡が合体したことが明らかになった[2]。

さらに、気泡と気泡が厚さ数 nm  $\sim$  十数 nm の液膜を介して反発する現象も観察された。これは、液膜の気液界面に働く分子間力と静電気力によると考えており、定量的な現象説明に向けて DLVO 理論を用いた解析に取り組んでいる。

本研究で得られた成果は、国内外の学術会議 (国内学会: 2 件, 国際会議: 4 件 / うち招待講演: 3 件) および、ジャーナル論文 (2 本, 査読中: 2 本) で発表した。

### < 引用文献 >

- [1] S. Hirokawa, H. Teshima, P. Solís-Fernández, H. Ago, Y. Tomo, Q.Y. Li, K. Takahashi, Nanoscale Bubble Dynamics Induced by Damage of Graphene Liquid Cells, ACS Omega. 5 (2020) 11180–11185. doi:10.1021/acsomega.0c01207.
- [2] S. Nag, Y. Tomo, K. Takahashi, M. Kohno, Mechanistic Insights into Nanobubble Merging Studied Using in Situ Liquid-Phase Electron Microscopy, Langmuir. 37 (2021) 874–881. doi:10.1021/acs.langmuir.0c03208.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 塘陽子, 高橋厚史	4. 巻 58
2. 論文標題 水のナノスケール直接観察手法について	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 伝熱	6. 最初と最後の頁 2-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 Hirokawa Sota, Teshima Hideaki, Solis-Fernandez Pablo, Ago Hiroki, Tomo Yoko, Li Qin-Yi, Takahashi Koji	4. 巻 5
2. 論文標題 Nanoscale Bubble Dynamics Induced by Damage of Graphene Liquid Cells	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 11180 ~ 11185
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c01207	査読の有無 無
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 Nag Sarthak, Tomo Yoko, Takahashi Koji, Kohno Masamichi	4. 巻 37
2. 論文標題 Mechanistic Insights into Nanobubble Merging Studied Using In Situ Liquid-Phase Electron Microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 874 ~ 881
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c03208	査読の有無 無
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6件（うち招待講演 3件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Yoko Tomo, Ryo Matsushita, Qin-Yi Li, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi
2. 発表標題 Morphology of water inside CNTs depending on wettability
3. 学会等名 2nd Pacific Rim Thermal Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yoko Tomo
2. 発表標題 In-situ observation of water inside hydrophilic and hydrophobic CNTs
3. 学会等名 Progress 100 Symposium and the Second ThermaSMART Annual Workshop (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塘陽子
2. 発表標題 透過型電子顕微鏡を用いた気泡発生のナノスケール直接観察
3. 学会等名 第5回相変化界面研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 塘陽子, 李秦宜, 生田竜也, 高田保之, 高橋厚史
2. 発表標題 発泡直後のナノスケール気泡成長過程
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Sarthak Nag, Yoko Tomo, Koji Takahashi, Masamichi Kohno
2. 発表標題 Diffused double layer obstructs nanobubble coalescence
3. 学会等名 7th Micro and Nano Flows Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoko Tomo
2. 発表標題 Nanoscale observation of interfacial phenomena using liquid phase electron microscopy.
3. 学会等名 2021 Micro Flow and Interfacial Phenomena Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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