

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420164

研究課題名(和文)伝熱面上のナノバブルに関する実験的研究

研究課題名(英文)Experimental Study on nanobubbles at heating surface

研究代表者

西山 貴史(Nishiyama, Takashi)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：80363381

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：固体と液体との間に存在する非常に薄い気相である固液界面ナノバブルについて、原子間力顕微鏡を用いて調査した。沸騰初期の気泡形成に寄与する可能性がある固液界面ナノバブルであるが、その安定性などにおいては未だ不明な点が多い。本研究ではFOPA単分子膜あるいはテフロンAF薄膜などの高撥水面よりも、接触角90°程度のHOPG表面に多くのナノバブルが生成した。したがって、ナノバブル生成は表面の撥水性によってのみ決まるのではないことがわかる。殊にHOPG表面には親水性ステップが多く存在し、ナノバブル生成に寄与していると考えられる。この結果は撥水-親水複合面によるナノバブル制御の可能性を示唆するものである。

研究成果の概要(英文)：Interfacial nanobubble is very thin vapor phase that exists at solid-liquid interface, was investigated using an atomic force microscope. Nanobubbles at the solid-liquid interface might contribute to the boiling initial bubble formation, however, often have questions such as in its stability. In this study, generation of nanobubbles is not determined only by the hydrophobicity of the surface, it was found that the presence of hydrophilic domains on the hydrophobic surface are affecting the nanobubbles. These results indicated that a possibility to control the nanobubbles by hydrophobic-hydrophilic combination surface.

研究分野：熱物理学、ナノバブル

キーワード：ナノバブル 固液界面 原子間力顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

(1) ナノバブルというと液中に存在する微細な気泡として認知され、医療や食品、バイオ等の分野においてすでに実用化も進められているが、本研究で対象とするナノバブルは、撥水性表面と液体との界面に存在する非常に薄い気相のことを指す。厚さは5 ~ 100 nm、直径は1 $\mu$ m以下である。1994年にJ. L. Parkerらによってその存在が報告されて以来、2000年代に入ると液中 AFM による界面のナノバブル計測を報告する論文が見られるようになり、これまでに半球に近い形状や、パンケーキ型と呼ばれる扁平な形状など様々なナノバブルが見つかっているが、その真偽を含め議論が続いている。例えば、ヤング・ラプラス則から考えると、直径100 nmの気泡は約30気圧の加圧状態であるはずだが、ナノバブルが本当にそれほど高压状態となっているかどうかは不明である。また、液中に存在する気泡とは異なり、固液界面のナノバブルに関しては三相界線という非常に重要で未解明な物理と強くリンクしている。

(2) 沸騰伝熱は多くの要素を含む複雑な現象であり、特に発泡現象に関しては十分には解明が進んでいない。伝熱効率の向上において重要なのは「低い過熱度での沸騰開始」と「高い限界熱流束 (CHF)」(Fig.1)であり、撥水性表面には過熱度を低減する効果があることが知られている。同様の効果を持つリエンタラントキャピティを用いた試みも数多く行われており、すでに実用化されているものも存在するが、その持続性には疑問が残る。エネルギー有効利用の観点からも沸騰開始時の過熱度を低減することは非常に重要な課題である。このような背景から、本研究では固液界面のナノバブルを調査することで発泡のメカニズムを解明していく。

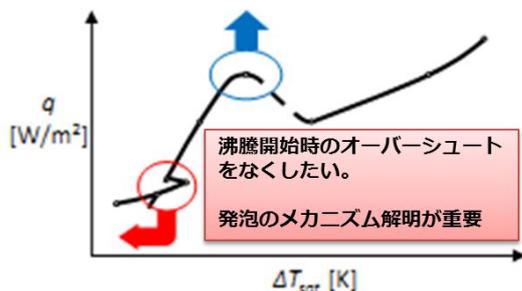


Fig.1 沸騰曲線における過熱度と限界熱流束

2. 研究の目的

固液界面のナノバブルを調査することにより、沸騰時の発泡メカニズムを解明することを目的とする。

固液界面において固体表面を撥水処理するとナノバブルと呼ばれる微細な気泡が観察されるようになるが、それらナノバブルのメカニズムはほとんど解明されていない。また、撥水面は沸騰における過熱度の低下に有

効であることが知られているが、ナノバブルと発泡との関係は沸騰現象の複雑さのために全くわかっていない。そこでまずは表面構造と撥水性とを切り分けて発泡機構の解明を目指す。そのために極平坦で超撥水の面を準備し、液中原子間力顕微鏡(液中 AFM)計測と沸騰実験とを組み合わせ、沸騰伝熱に関する新規知見を獲得する。

3. 研究の方法

本研究の対象である固液界面ナノバブルは、ナノスケールの気相であることから、計測に用いる極平坦な撥水面の作製、液中 AFM 計測、沸騰実験というすべてのプロセスにおいて高度な技術が要求される。それぞれのプロセスに関して、以下に方法を説明する。

(1) 撥水性表面の準備

伝熱面を撥水性にすることで沸騰開始時の過熱度を低減することができるため、伝熱面にテフロン系の撥水コーティングを施したものと等による沸騰実験が行われ、沸点よりも低い温度での沸騰開始も報告されている。しかしながら、一般的なテフロン系の撥水コーティングはミクロンオーダーの表面粗さを持っているため、その表面構造が沸騰時の気泡生成に寄与している可能性が高い。また、固液界面ナノバブルの厚みは5-100 nm程度であり、それらを正確に評価するにはナノオーダーで平滑な表面を用いて実験する必要がある。そこで本研究では高配向性グラファイト(HOPG)の劈開面を用いた。HOPG表面と水との接触角は92-95°程度の撥水性であり、劈開によって極平坦なグラファイト面を容易に得られることからナノバブル計測に適している。

また、さらなる撥水性を有する薄膜として、FOPA 単分子膜を用意した。O<sub>2</sub> プラズマ処理を施したシリコンウェハを FOPA のエタノール溶液に浸漬し、その後ホットプレートで焼成する。Fig.2 に FOPA の自己組織化の概略図を示す。FOPA はホスホン酸基部分と酸化物基板表面との反応により単分子膜を形成する。Fig.3 は予備実験で得られた単分子膜表面の AFM 像であり、表面粗さ1 nm 程度の極平坦面となっている。なお、得られた単分子膜の純水に対する接触角は110°程度であり、従来のテフロン系薄膜と同等の撥水性を確認している。

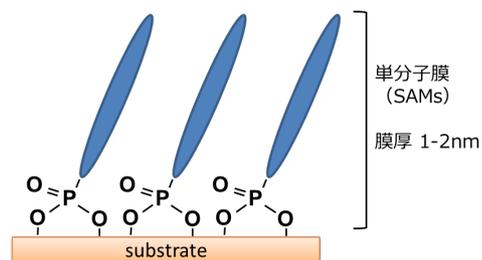


Fig.2 FOPA の自己組織化の概略図

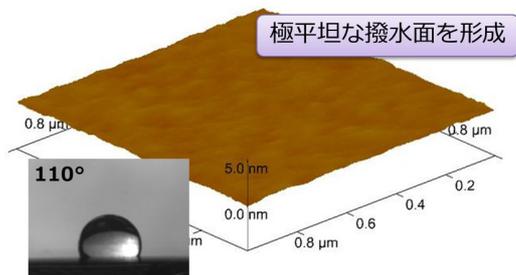


Fig.3 FOPA 単分子膜表面の AFM 像

### (2) PF-QNM によるナノバブル計測

固液界面ナノバブルの計測方法としては AFM による液中計測がよく用いられているが、気相であるナノバブルを押しつぶさず、その形状を正確に計測するには AFM ティップによる押し込み強さを出来るだけ小さくする必要があります。よって従来のコンタクトモードやタッピングモードはあまり適していない。本研究では九州大学中央分析センターの共同利用機器である走査型プローブ顕微鏡 Dimension Icon (ブルカーAXS 製) で使用可能なピークフォースタッピング (PFT) という計測モードを用いた。PFT ではカンチレバーを共振周波数よりも低い周波数 (2 kHz) で振動させることにより全てのアプローチをフィードバックに使用している。さらに、PFT による形状測定と同時に機械特性(弾性率、吸着力、変形、エネルギー散逸等)の情報を得るピークフォース定量的ナノメカニカルマッピング(PF-QNM)も使用した。

また、液中 AFM 計測の前に Solvent exchange method を行った。まず、サンプルをセットした容器にエタノールを入れて数分間浸し、そこへ純水を少しずつ注入してエタノールと純水とを置換する。すると、置換後の固液界面には多数のナノバブルが発生する。この現象はエタノールと純水に対する空気の溶解度の違いにより生じると言われている。つまり、より多くの空気が溶解しているエタノールと固体面が接しているところに空気の溶解度が小さい純水が注入され、局所的な過飽和状態となりナノバブルが発生するというのである。

### (3) 沸騰実験

MEMS 技術を積極的に用いて FOPA 単分子膜表面をパターンングしてナノバブルの数密度を制御する実験を行う。千鳥状のパターンのサイズを 10  $\mu\text{m}$ -500  $\mu\text{m}$  と変化させたものを作製し、それぞれにおいて沸騰現象を観察する。沸騰実験については連携研究者の協力を得て、従来用いられている沸騰実験装置に申請者が作製した伝熱面を装着して行う。伝熱面近傍の温度計測や高速度カメラによる動的観測により、ナノバブルが発泡に及ぼす効果を詳細に調査する。

## 4. 研究成果

Solvent exchange method による置換後の純水 - HOPG 界面の AFM 像を Fig.4(a)に示す。直径 100-700 nm の様々なサイズのナノバブルが多数発生しているのが計測された。また、HOPG 表面はナノメートルオーダーの段差であるステップ部分(Fig.4(a)の白線部分)と、原子レベルで平坦なテラス部分とによって構成されているが、ナノバブルは全てステップ部分を避けてテラス部分に生成している。(b)-(c)では計測時の押し込み強さをより強くしている。(b) 770 pN で近接するバブルの合体がいくつか見られ、(c) 2.3 nN になるとナノバブルが押しつぶされてしまうため表面形状像ではナノバブルが見えなくなってしまう。しかしながら、同時に得られる弾性率マッピング像(d)においては HOPG の固体表面とは弾性率が明らかに異なる部分が見られる。この結果より、表面形状像では確認できないがナノバブルは消滅していないことがわかる。その後、(e)において押し込み強さを 462 pN に戻して計測すると、再びナノバブルが表面形状像に現れるが、合体・変形の進行によって半球状でなくなったものも多く見られる。(f)はさらに 462 pN で数回計測を行った後の表面形状像であるが (e)とほぼ同じ形状のままであり合体は進んでいない。つまり、ナノバブルの表面形状を正確に得られるような弱い力で計測してもナノバブルの合体・変形はほとんど生じないが、ナノバブルが押しつぶされるほどの強さで計測すると、カンチレバーの走査によってナノバブルの合体・変形が促進されることがわかる。

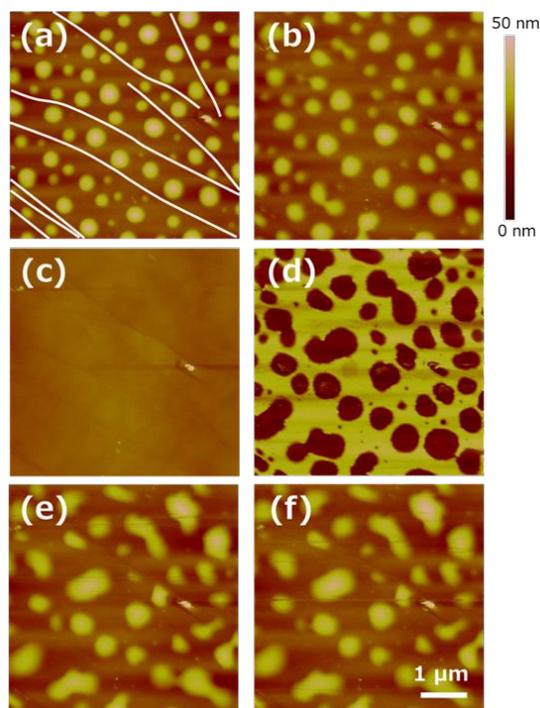


Fig.4 純水 - HOPG 界面の PF-QNM 像

また、Fig.4(a)と Fig.4(e)の画像を比較すると、合体後のナノバブルもステップ部分を選んでいることがわかる。強い押し込みによる計測で合体が進むのはステップによって区切られた同じテラス上にあるナノバブル同士であり、ステップを超えての合体は起こっていない。また、HOPG 表面は撥水性であるが、ステップ部分は親水性であることが環境制御型走査電子顕微鏡(ESEM)を用いた凝縮実験により確認されている。親水性部分を選けることはナノバブルが気相であることのひとつの証左であり、Solvent exchange method のエタノール浸漬時に固体表面の残留ガスは除去されていることから、計測された固液界面ナノバブルの主な構成要素は、溶存空気由来の空気であると考えられる。マクロスケールでは表面張力が支配的であるため固体面に付着する気泡は半球状となるが、固液界面ナノバブルは合体後には Fig.4(e)のように様々な形状で安定に存在している。このような形状で存在するには大きな接触角ヒステリシス(前進接触角と後退接触角の差)が必要となるが、マクロスケールの HOPG 表面においては前進接触角： $90^\circ$ 、後退接触角： $70^\circ$ でありヒステリシスはさほど大きくない。そこでESEMを用いて多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を水滴に抜き差しする実験を行った。これは HOPG と同様のグラファイト状の表面をもつ MWCNT を用いることにより、ナノスケールにおけるグラファイト表面と水との動的接触角を計測するために行ったものであり、その結果を Fig.5 に示す。MWCNT を押し込むときの前進接触角は  $120^\circ$  以上、引き抜くときはメニスカスを形成し後退接触角は  $8^\circ$  以下となり、マクロスケールでは見られないような非常に大きな接触角ヒステリシスを持つことが明らかとなった。したがって、HOPG - 純水界面では、このナノスケールの接触角ヒステリシスによって固液界面ナノバブルは安定化していると考えられる。

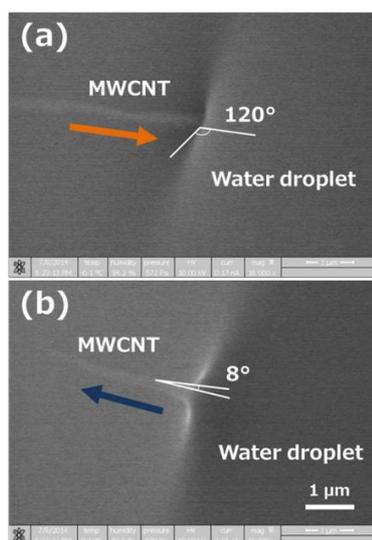


Fig.5 ESEM 内での動的接触角計測

次に、固液界面を形成する材料による違いを評価するため Si ウェハ上にて作製した FOPA 単分子膜を用いて液中 AFM による計測を行った。HOPG は板状のグラファイトであり、一般的な伝熱面とはかなり異なる材料である。そこで、別の材料として、より撥水性が高く、伝熱面によく用いられる金属表面にも容易に製膜可能な FOPA 単分子膜を選択した。しかしながら、FOPA 単分子膜は Solvent exchange method のエタノール浸漬時に表面粗さが粗くなるなど、ナノバブル計測の支障となるような変化が生じてしまった。また、沸騰実験に関しては、一般的な伝熱面である銅材の表面に FOPA 単分子膜を製膜したもので予備実験を行ったところ、実験開始直後には過熱度低下の効果が見られたが、すぐにその効果はなくなってしまった。おそらく FOPA 単分子膜が沸騰現象の影響により剥がれてしまったものと考えられる。よって、沸騰における固液界面ナノバブルの影響を正しく評価するためには、極平坦で撥水性が高く、Solvent exchange method のエタノールに耐え、かつ沸騰にも耐える薄膜材料が必要だということがわかった。その結果をふまえて、次はテフロン AF 薄膜を用いる予定である。PTFE 等の一般的なテフロン系材料は有機・無機溶媒に不溶であるが、このテフロン AF は特定の溶媒に可溶であり、ディップコート、スピンコート等による製膜が可能である。よって従来のスプレーコートによる PTFE 薄膜より平坦でありながら、高い撥水性をもつ薄膜が得られる。また、その表面と純水との界面には Solvent exchange method によってナノバブルが生成することを PF-QNM 計測により確認している。

以上の結果をまとめると、液中 PF-QNM 計測により Solvent exchange 後の HOPG 表面と純水との固液界面に直径  $100\text{-}700 \text{ nm}$  のナノバブルが観察され、それらが HOPG 表面の親水性ステップ部分を避けて生成すること、AFM 計測によってナノバブル同士の合体が促進されること、合体時にもステップ部分を避けていることが明らかとなった。さらには、非常に大きな接触角ヒステリシスなど、マクロスケールの気泡とは明らかに異なるナノスケールの気泡ならではの現象を実験的計測によって確認することができた。

また、多くの固液界面ナノバブル研究によって撥水面にナノバブルが生成することが報告されているが、本研究においては FOPA あるいはテフロン AF といった高撥水性の平坦面よりも、接触角  $90^\circ$  程度の HOPG 表面に多くのナノバブルが生成した。この結果からナノバブルの生成が表面の撥水性によってのみ決まるのではないことがわかる。殊に HOPG 表面にはグラフェン数層分の高さの親水性ステップが存在し、これらがナノバブル生成に寄与していると考えられる。これらの実験結果は、撥水-親水複合面によるナノバブル制御の可能性を示唆するものである。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

Takashi Nishiyama, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Yutaka Yamada, Yasuyuki Takata, Hydrophilic Domains Enhance Nanobubble Stability, ChemPhysChem, 17, 1500-1504, (2016). 査読有  
DOI: 10.1002/cphc.201501181

Takashi Nishiyama, Yutaka Yamada, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, Yasuyuki Takata, Metastable Nanobubbles at the Solid-Liquid Interface due to Contact Angle Hysteresis, Langmuir, 30, 982-986, (2015). 査読有  
DOI: 10.1021/la5036322

[学会発表](計 8 件)

西山 貴史, 高橋 厚史, 高田 保之, 原子間力顕微鏡による固液界面ナノバブルの合体の観察, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2015, 2015.10.24.  
大阪大学 吹田キャンパス(大阪府吹田市)

Takashi Nishiyama, Yutaka Yamada, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, Yasuyuki Takata, AFM study of gas phase at a solid-liquid interface, Proc. of IWHT2015, 3rd International Workshop on Heat Transfer Advances for Energy Conservation and Pollution Control, (2015) IWHT2015-1064. 2015.10.18. Taipei (Taiwan)

西山 貴史, 高橋 厚史, 高田 保之, 周波数変調原子間力顕微鏡を用いた固液界面ナノバブル計測, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2014, 2014.11.09.  
芝浦工業大学 豊洲キャンパス(東京都江東区)

西山 貴史, 高橋 厚史, 高田 保之, グラファイト-水界面におけるナノバブルの生成過程, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, 2014.05.22.

Takashi Nishiyama, Koji Takahashi, Yasuyuki Takata, Nanobubbles on a very flat hydrophobic surface prepared by self-assembled monolayers, The 4th ASME Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer International Conference (MNHMT-13), 2013.12.13. Hong Kong (China)

西山 貴史, 高橋 厚史, 高田 保之, 固液界面ナノバブルの形成および成長過程に

関する研究, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2013, 2013.10.19.  
アクトシティ浜松・コンgresセンター  
(静岡県浜松市)

西山 貴史, 高橋 厚史, 高田 保之, 液中原子間力顕微鏡による固液界面ナノバブルの計測, 第 50 回日本伝熱シンポジウム, 2013.05.29.  
ウェスティンホテル仙台(宮城県仙台市)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

西山 貴史 (NISHIYAMA, Takashi)  
九州大学・大学院工学研究院・助教  
研究者番号: 8 0 3 6 3 3 8 1

(2)研究分担者

高橋 厚史 (TAKAHASHI, Koji)  
九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 1 0 2 4 3 9 2 4

(3)連携研究者

高田 保之 (TAKATA, Yasuyuki)  
九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 7 0 1 7 1 4 4 4