

令和 3 年 6 月 28 日現在

機関番号：31304

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01874

研究課題名(和文) ナノバブルの界面特性と量子化機構に関する基礎的研究

研究課題名(英文) Fundamental study on interfacial characteristics and quantization mechanism of nanobubbles

研究代表者

庭野 道夫 (Niwano, Michio)

東北福祉大学・感性福祉研究所・教授

研究者番号：20134075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：ナノバブルの粒径が離散的な値になること、バブル合体が同じ粒径同士で選択的に起こることを明らかにした。二つのバブルが接近した時の反発力が同じ径同士のバブル邂逅のときに最小になることを理論的に示し、この反発力低下が選択的合体の原因であることを明らかにした。NMR装置を用いて¹H核の縦緩和時間(T₁)を測定し、ナノバブル水に対するT₁の値が純水の値と比べて10分の1程度になり、この結果からナノバブル界面に界面水(結合水)が存在することを初めて明らかにした。CO₂内包ナノバブル水に強い殺菌効果が認められ、この効果はバブル合体の際に生成されると考えられる水酸基ラジカルによることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

バブル合体が同じ粒径同士で選択的に起こることを初めて明らかにしたことは、この特異的な合体がバブルの長寿命性を説明できる可能性があり、画期的な成果と言える。また、二つのバブルが接近した時の反発力が同じ粒径同士のバブル邂逅のときに最小になることを理論的に初めて明らかにしたことも大きな成果である。これは、これまで未知であったナノバブルの基本特性を解明する上で有益な成果と言える。更に、NMRによる¹H核の縦緩和時間(T₁)の測定からナノバブル界面に界面水(結合水)が存在すること実験的に初めて明らかにしたことも、ナノバブルの界面構造や機能を明かにする上で有用である。

研究成果の概要(英文)：It was revealed that the size of nanobubbles takes a discrete value and that bubble coalescence occurs selectively between nanobubbles of the same size. It was theoretically shown that the repulsive force when two bubbles approached was minimized when the bubbles of the same size encounter. It was demonstrated that this decrease in repulsive force is the cause of the selective coalescence. The longitudinal relaxation time (T₁) of the ¹H nucleus was measured using a high-field NMR equipment, and the value of T₁ for nanobubble water was reduced to about 1/10 of the value of pure water. From this result, it was revealed for the first time that the interface water exists at the nanobubble interface. A strong bactericidal effect was observed in CO₂-encapsulated nanobubble water. It was suggested that this effect is due to the hydroxyl radicals that are presumed to be generated during bubble coalescence.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：ナノバブル 気液界面物性 粒径量子化 バブル合体機構 バブル界面水 ナノ細孔薄膜 核磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

ナノバブルは、粒径が数十から数百 nm の超微小な気泡で、長寿命であることや内包するエネルギーが大きいことなど、ミクロンサイズ以上の気泡とは大きく異なる特性・機能を持つと考えられ、現在、環境分野をはじめとする多くの分野で用途開発が進められている。しかし、応用が先行している一方で、泡サイズの制御法はもとより、ナノバブルの基本特性や機能については未解明の課題が多々ある。特に、ナノバブルが長寿命であることについては、様々な原因が提唱されているが明確な解釈が得られていないのが現状であった。

我々は、金属の陽極酸化で形成される、規則配列した 100 nm サイズの細孔を有する酸化物(アルミナ)薄膜を用い、このナノ細孔薄膜に気圧をかけることでナノバブルと呼ばれる約 100 nm 径の超微小気泡を発生できる、簡便でなおかつ制御性・拡張性に優れた独創的なナノ細孔加圧法を開発した(図1)。我々は、この手法を用いた準備的研究(科研費「挑戦的萌芽研究」を実施)において、生成したナノバブルの粒径解析等を行ってきた結果、粒径が量子化している(最小粒径バブルの存在とバブル径が離散的であること)ナノバブル合体が一定の規則に従っている、などの特異な現象を見出した(図2)。これらの現象にはナノバブルの表面・界面が大きな役割を果たしていると考え、より詳細な研究により、ナノバブルの新しい物性や機能が見出せると考え本研究課題を遂行した。

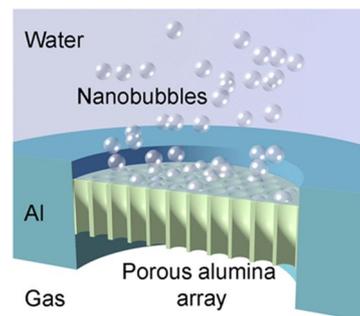


図1 ナノ細孔加圧法に依る NB 発生。規則配列した 100 nm サイズの細孔を有するアルミナ薄膜に気圧をかけることでナノバブルを発生する。

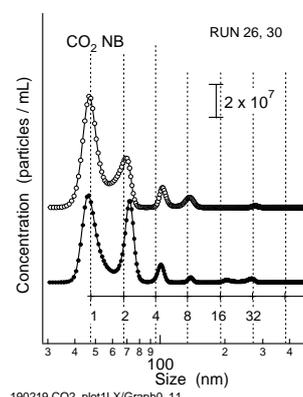


図2 二酸化炭素内包 NB の粒径分布。図中の数字は最小径 NB が何個合体したかを示している。

2. 研究の目的

本研究の主な目的は以下の通りである。

(1) ナノバブル形成機構の解明

ナノバブルの粒径は細孔径で決まるか、あるいは液中に放出された後の合体・収縮などで決まるかを明らかにする。準備研究で観測した「粒径量子化現象」のメカニズムやナノバブルの安定性・粒径を決める要因を明らかにする。

(2) ナノバブル間相互作用(気液界面反応)の解明

ナノバブル同士が邂逅したときに、合体するか、凝集するかを、バブルの「気液界面構造」に注目して解明する。異種ガス内包バブル間相互作用についても明らかにし、新奇なナノ空間反応プロセス技術の創生につなげる。

(3) ナノバブル・表面相互作用(固液界面反応)の解明

ナノバブルと表面修飾固体(Si)表面との相互作用を調べることで、ナノバブルの表面反応性を明らかにする。特に異種ガス内包ナノバブルを触媒金属担持表面と反応させた場合のバブル触媒反応を調べる。

(4) ナノバブルの核スピン相互作用(界面スピン物性)の解明

ナノバブルを含む水溶液中で、水分子プロトンの核スピン緩和時間(T1)を測定することにより、バブル気液界面での水素-ナノバブル間核スピン相互作用を解明する。予備的実験で T1 緩和時間の変化を観察していたため、この緩和時間変化の確証を得る。

3. 研究の方法

(1) ナノバブル形成機構の解明【担当：馬、岩田、庭野】

・細孔から発生するナノバブルの粒径、密度や粒径の時間変化を、ナノ粒子解析システム(ブラウン運動軌跡追跡法)により解析し、ナノバブルの安定性や粒径を決める要因や、準備研究で観測した「粒径量子化現象」のメカニズムを解明する。

・バブル内包ガス種、溶液の種類、溶液温度を変えた場合のナノバブルの粒径分布を観察し、バブル粒径は細孔径で決まるか、液中に放出後の合体・収縮などで決まるかを明らかにする。

(2) ナノバブル間相互作用(気液界面反応)の解明【担当：馬、但木、岩田、庭野】

・液中でのバブル粒径の時間変化を観察する。二つまたは複数のナノバブルが集まると、それらが合体するか凝集するかを粒径解析とバブル気液界面構造解析から解明する。同種ガス内包バブルばかりでなく、異種ガス内包バブル間の相互作用(反応)についても明らかにする。

・ナノバブル内は高温高圧状態であると予想される。このようなバブル内では異種ガス同士の反応が促進する可能性がある。この反応をバブル径の粒径変化や顕微鏡観察から確認する。

(3) ナノバブル・表面相互作用(固液界面反応)の解明【担当：馬、但木、庭野】

・多重内部反射赤外分光法 (MIR-IRAS) を用いて、ナノバブルと固体 (Si) 表面との相互作用を調べる。固体表面上でのナノバブルの解離や合体などの反応や、バブル - 固体界面構造 (「界面水の存在」など) を詳細に調べ、ナノバブルの反応性を明らかにする。(図4 参照)

・SAM 膜被覆表面や触媒金属担持表面とナノバブルとの反応を MIR-IRAS や各種顕微鏡法で解明する。異種ガス内包ナノバブルとこれらの表面を反応させ、ナノバブル特有の表面反応を明らかにする。

(4) ナノバブル核スピン相互作用 (界面スピン物性) の解明【担当: 岩田・庭野】

NMR 装置を用いて、純水中の水分子の水素の核スピンと水溶液中のナノバブルの界面の水分子の緩和時間を測定して、ナノバブル界面の構造を明らかにする。対象とする内包するガスは CO₂、He、O₂、N₂ とする。

4. 研究成果

(1) ナノバブル形成機構の解明【担当: 馬、岩田、庭野】

アルミナ細孔から発生するナノバブルの粒径、密度や粒径の時間変化を、ナノ粒子解析システム (ブラウン運動軌跡追跡法) により解析し、ナノバブルの安定性や粒径を決める要因の解明を行った。その結果、バブル粒径は細孔径と、放出後のバブルの合体で決まると示唆される結果が得られた。特に、バブル合体が同じバブル径同士で選択的に起こることが分かった (図3 参照)¹⁾。様々な径や計測を多数回繰り返した結果、同じ径の NB 同士が合体し易いことが確認できた (図4)。この結果はこれまでに報告されていない画期的な成果と言える。この選択的合体が、バブルの安定性を説明できると考えられる。すなわち、小さなバブルが合体すると大きなバブルが形成され、その大きなバブルは元の小さなバブルと合体しないために、小さなバブルは合体せずに長時間残存すると解釈できる。この結果はバブルの安定性を説明する新しい解釈である。また、バブル内包ガス種、溶液の種類、溶液温度を変えた場合のナノバブルの粒径分布を観察した結果、バブル粒径は液中に放出後の合体・収縮などで決まることを明らかにした。バブルの収縮は内包ガスの水に対する溶解度により異なり、二酸化炭素内包ナノバブルの粒径が他のガスに比べ小さくなる原因は二酸化炭素の溶解度が大きいことを反映していることを明らかにした¹⁾。

上記の特異的な NB 合体現象は、脂質二分子膜より成るリポソームでも認められた。図5に示すように、同じ粒径のリポソーム同士が合体する現象が観測された。特異的な合体現象はナノ粒子特有の現象とも考えられるため、その原因や合体機構を今後さらに詳細に探求していく予定である。

(2) ナノバブル間相互作用 (気液界面反応) の解明【担当: 馬、但木、岩田、庭野】

バブルの合体が同じバブル径同士で選択的に起こるメカニズムの理論的解明に取り組んだ。バブルはゴム風船のような弾力性があると考えられる。大きさの異なるバブルが接近した時の反発力を計算し、反発力のバブル径依存性を調べた。その結果、同じ粒径同士のバブルが衝突するときに反発力が小さくなることを突き止めた。図6に反発エネルギーの粒径依存性を示す。二つの NB 粒径の関数としての反発エネルギーを3次元的に示している。この反発力の効果を取り入れて粒径分布のシミュレーションを行った結果、観測された粒径分布の時間依存性をほぼ説明することが分かった。この合体の選択性はバブルの寿命や反応性にも関係していると思われるため、合体の際の気液界面構造のシミュレーションも含め、今後さらに研究する予定である。

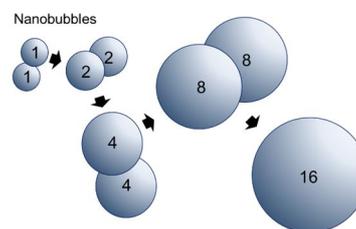


図3 NBの合体過程。

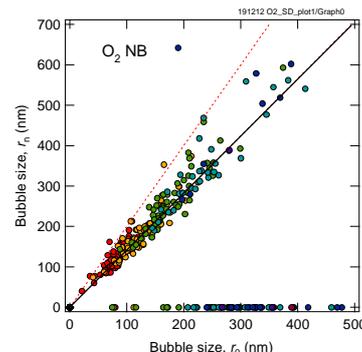


図4 大きさが隣同士の NB 粒径の相関。粒径比が $\sqrt{2}$ 倍の直線上にあることから、同じ粒径の NB が選択的に合体することが分かる。

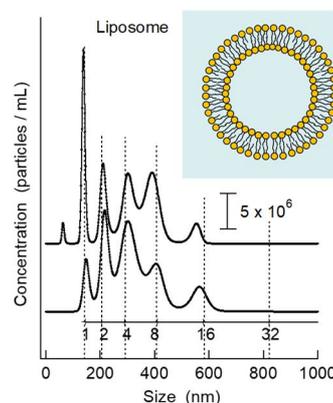


図5 リポソームの粒径分布。

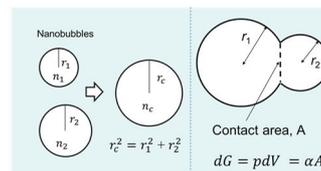
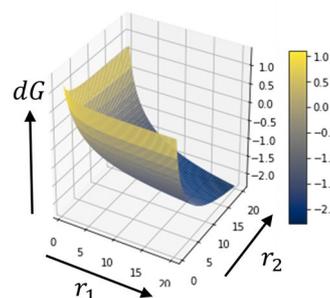


図6 NB 衝突の際の反発エネルギーの粒径依存性の3次元表示。二つの NB の粒径が等しい時にエネルギーが小さくなる。

(3) ナノバブル・表面相互作用(固液界面反応)の解明

【担当: 馬、但木、庭野】

多重内部反射赤外分光法(MIR-IRAS)を用いて、ナノバブルと表面修飾固体(Si)表面との相互作用を調べた。その結果、Si 固体表面上の有機付着物がナノバブル水との反応で分解・剥離することを確認した。この結果は、ナノバブルの反応性の高さを示すものと言える。

一方、これまでの先行研究で、ナノバブルに殺菌効果があることは知られている。そこで、大腸菌をモデル細菌として、CO₂、N₂、O₂を内包したバブル水の殺菌効果を調べた。その結果、CO₂ナノバブル水に強い殺菌効果が認められた。また、電子スピン共鳴法でNB水の活性種の有無を調べたところ、水酸基ラジカルの存在が確かめられた(図7参照)。我々の以前の研究²⁾で、水酸基ラジカルが殺菌効果を引き起こすことが確かめられているため、NB水中に生成された水酸基ラジカルがNB水の殺菌作用の原因になっていると考えられる。今後、先に述べたバブルの合体がこのようラジカル生成や反応性の高さに関与しているという作業仮説の下、詳細な反応機序の解明を行っていく予定である。

(4) ナノバブル核スピン相互作用(界面スピン物性)の解明【担当: 岩田、庭野】

ナノバブルの界面構造を解明する目的で、NMR装置を用いて、¹H核の縦緩和時間(T₁)を反転回復法で測定した(図8参照)。CO₂内包ナノバブル水に対するT₁の値は約1.3 [sec]であり、純水の値と比べて十分の1程度短い値を示した。この結果は、ナノバブル気液界面に界面水と呼ばれる一種の結合水が存在することを強く示唆している。

N₂とO₂ガスを内包したナノバブル水についてもT₁の測定を行った結果、内包する気体の種類によってT₁の値が異なることが分かった。この結果は、内包気体の水への融解度の違いがナノバブル気液界面特性に差異を与え、それがT₁に反映されていると考えられる。今後、横緩和時間測定なども含めナノバブル水における核緩和をさらに詳細に調べることによって、ナノバブル気液界面構造を解明する予定である。

<引用文献>

- 1) Teng Ma, Yasuo Kimura, Hideaki Yamamoto, Xingyao Feng, Ayumi Hirano-Iwata and Michio Niwano, "Characterization of Bulk Nanobubbles Formed by Using a Porous Alumina Film with Ordered Nanopores," J. Phys. Chem. B, 124, 5067-5072, 2020.
- 2) Masato Yamaguchi, Hiroyuki Abe, Teng Ma, Daisuke Tadaki, Ayumi Hirano-Iwata, Hiroyasu Kanetaka, Yoshihiko Watanabe, and Michio Niwano, "Bactericidal Activity of TiO₂ Nanotube Thin Films on Si by Photocatalytic Generation of Active Oxygen Species," Langmuir 36, 12668-12677, 2020.

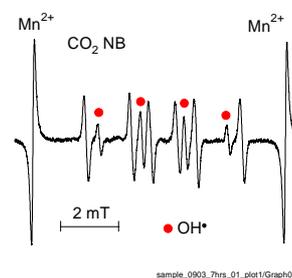


図7 CO₂内包NB水の電子スピン共鳴スペクトル。水酸基ラジカルの存在が確かめられた。

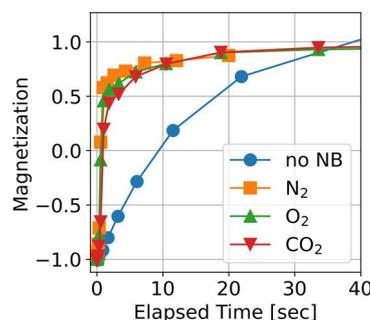


図8 NB水における磁化緩和過程。重水に比べNB水の緩和過程が大幅に短くなっている。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Teng Ma, Yasuo Kimura, Hideaki Yamamoto, Xingyao Feng, Ayumi Hirano-Iwata, and Michio Niwano	4. 巻 124
2. 論文標題 Characterization of Bulk Nanobubbles Formed by Using a Porous Alumina Film with Ordered Nanopores	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 5067-5072
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c02279	査読の有無 有
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 Teng Ma, Yasuo Kimura, Daisuke Tadaki, Ayumi Hirano-Iwata, and Michio Niwano	4. 巻 166
2. 論文標題 In Situ Infrared Observation of a Photo-Decomposition Process of Organic Contaminants on a TiO ₂ Nanotube Film Surface	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 H842-H848
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1149/2.1151915jes	査読の有無 有
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 Hiroyuki Abe, Yasuo Kimura, Teng Ma, Daisuke Tadaki, Ayumi Hirano-Iwata, Michio Niwano	4. 巻 -
2. 論文標題 Response characteristics of a highly sensitive gas sensor using a titanium oxide nanotube film decorated with platinum nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sensors & Actuators: B. Chemical (in print)	6. 最初と最後の頁 -
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 有
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5件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Michio Niwano
2. 発表標題 Emerging Device Applications for Titania Nanotubes
3. 学会等名 第3回陽極酸化の科学・技術に関する国際会議（AST2019）（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 庭野 道夫, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓
2. 発表標題 多孔質アルミナ薄膜を用いて発生したナノバブルの特性
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 庭野 道夫, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓
2. 発表標題 ナノバブルの合体と安定性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 庭野道夫, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓
2. 発表標題 規則ナノ細孔を有する多孔質アルミナ薄膜を用いたナノバブル発生
3. 学会等名 日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 庭野道夫, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓
2. 発表標題 規則ナノ細孔を有する多孔質アルミナ薄膜を用いたナノバブル発生
3. 学会等名 第66回応物学会春季学術講演会
4. 発表年 2018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
研究分担者	馬 騰 (Ma Teng) (10734543)	東北大学・材料科学高等研究所・助教 (11301)	
研究分担者	岩田 一樹 (Iwata Kazuki) (20515457)	東北福祉大学・総合マネジメント学部・講師 (31304)	
研究分担者	但木 大介 (Tadaki Daisuke) (30794226)	東北大学・電気通信研究所・助教 (11301)	

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
---------	---------