

令和 4 年 5 月 18 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21932

研究課題名(和文) 太陽光照射下での蒸気バブル生成を活用した光触媒 水素生成技術の高効率化

研究課題名(英文) Efficient photocatalytic reactions utilizing vapor bubble formation under sunlight irradiation

研究代表者

名村 今日子(Namura, Kyoko)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：20756803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、太陽光の可視・近赤外域の波長の部分のエネルギーを有効利用することを目的として研究を進めた。この波長域の光を光熱変換薄膜に集光すると、局所的に熱が発生するため、水中にマイクロバブルを生成することができる。このバブルは急峻な温度勾配にさらされるため、表面張力勾配や体積変動によって周辺に強い対流をもたらした。本研究では、このような流れができる条件を明らかにしたほか、一様光照射下での流れの制御に成功した。また、この流れを使えば周囲流体を効率よく攪拌できることがわかった。この現象は、主に紫外光を利用する光触媒反応を促進に有用である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、光熱変換・光触媒薄膜に擬似太陽光やレーザー光を照射することで、バブルの挙動の詳細な研究や流体攪拌性能の評価などを行った。得られた成果は太陽光を使った高度な流体制御を可能にし、今後の太陽光を利用した光触媒反応の応用方法を広げることができると期待される。また本成果は光触媒反応だけでなく、マイクロ水冷、洗浄、生化学分析、創薬、など、流体を用いるあらゆるデバイス開発においても有用な知見を与えた。さらに、小さな領域における熱と流体の動きの理解を深めて分野の発展に貢献した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research was to effectively utilize the energy of the portion of sunlight in the visible to near-infrared wavelength region. When light in this wavelength range is focused on a photothermal conversion thin film, localized heat is generated, which can produce microbubbles in water. Because the bubble is exposed to a steep temperature gradient, it experiences the surface tension gradient and significant volume changes. As a result, strong mixing flow is generated around the bubble. In this study, we clarified the conditions under which such a flow is generated, and also succeeded in controlling the flow under uniform light irradiation. It was also found that this flow can efficiently mix the ambient fluid. This phenomenon is useful for promoting photocatalytic reactions that utilize mainly ultraviolet light.

研究分野：表面・界面・薄膜工学

キーワード：水蒸気バブル 光熱変換 光触媒反応 太陽光

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光触媒を用いた太陽光-水分解による水素生成は、その重要性からすでに国内外の多くの研究者によって研究が進められている。太陽光利用水素生成光触媒として注目されている材料の一つに TiO₂/貴金属ナノ構造がある。貴金属ナノ粒子の電子ホール対の再結合抑制効果と局所電場増強効果を利用するものだ。しかし、貴金属ナノ粒子によって吸収された可視-近赤外光のほとんどが熱に変換され、水素生成に利用できない。この熱はナノ粒子の周りにバブルを形成し得る。ナノバブル形成が触媒特性に影響している可能性があるという報告もあるが、詳しいことはよくわかっていない。

申請者は最近、流体の組成や溶存気体量によって、バブルの挙動や対流に劇的な変化が現れることを報告した。例えば、脱気水を局所加熱すると、直径 10 μm 程度の水蒸気バブルが生成し周辺には 1 m/s オーダーの対流が発生する。また脱気以外にも、同様のバブルが生成する条件が明らかになってきている。このようなバブルや流れを光触媒表面で発生すれば、反応物のラジカル化や攪拌などによって、光触媒反応を促進できるのではと考えた。しかし、実は局所加熱点上に生成する水蒸気バブル自身の挙動やその周辺対流の発生メカニズムなどは、全て明らかになっていない。バブルの性質を理解し、光触媒薄膜上でそれらを生成することができれば、高効率な太陽エネルギー活用が実現する可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、上述の課題を解決し、バブルを使った光触媒反応の効率向上を目指すため、以下の3点を主な目的として研究を進めた：

- (1) 太陽光シミュレーターを用いたバブル生成の実証と周辺対流の評価
- (2) 流体中での蒸気バブル生成条件およびその挙動の解明
- (3) 蒸気バブルを使った光触媒反応向上の検証

3. 研究の方法

(1) 太陽光シミュレーターを用いたバブル生成の評価

これまで、バブルの生成にはレーザー光を用いてきた。本質的には同じであるが、太陽光を集光してバブルを生成できることとその制御性、また周辺対流の様子などを知る必要がある。そこで、既存の顕微鏡を改変して測定用の装置を作製した。装置には太陽光シミュレーターを組み込み、擬似太陽光照射化でのバブルおよび対流生成を観察した。

(2) 流体中での蒸気バブル生成条件およびその挙動の解明

発熱密度や発熱源の形と大きさはバブルの挙動に大きな影響を与えることがわかってきた。そこで、それらがよく定義された環境で現象を確認するために、光熱変換薄膜上にレーザー光を照射して、その時生成するバブルの挙動や周辺対流について詳しく調べた。光熱変換薄膜には、熱や衝撃に比較的強い FeSi₂ 薄膜を採用した。薄膜上に集光するレーザーのスポット直径、レーザー強度などを系統的に変えることで、蒸気バブルが生成する条件を調査した。さらに、流体中に含まれる空気の量やアルコールの量がバブルの挙動に与える影響を調べた。

(3) 蒸気バブルを使った光触媒反応向上の検証

バブルの生成が光触媒反応に与える影響を調べるため、薄膜に光触媒活性用の UV 光と光加熱用の可視または近赤外光を同時照射できるようにした。さらに、光照射と並行してバブル生成の様子を捉えることができるような光学系を設計した。光触媒反応の評価のために、ガスクロマトグラフィーを使って生成した水素を定量したほか、メチレンブルーの分解による液体の色の变化を顕微鏡下で捉えた。さらに、バブルを使った流体の攪拌を評価するため、メチレンブルー水溶液と水との混合速度を光学的に評価した。

4. 研究成果

(1) 太陽光シミュレーターを使った水蒸気バブル生成

太陽光を使った水蒸気バブルの生成について、その可能性を確かめるための実験を行った。太陽光スペクトルを模擬した、太陽光シミュレーターという光源を用い、これを光熱変換薄膜上に集光してバブルの生成および周辺対流の評価を行った。その結果、空気バブルおよび水蒸気バブルを生成することに成功した。非脱気水中では、直径 500 μm 程度の空気のバブルが生成し、その周辺に流速 2-8 mm/s のマランゴニ対流が発生した。また、脱気水を局所加熱した場合には、直径 1 mm 前後の水蒸気ジャイアントバブルが断続的に生成することがわかった。これは、局所加熱下で生成したバブルが、バブル成長に伴う潜熱と加熱範囲外への急激な成長によって冷却され、バブルの崩壊とジェット流を生むというサイクルが生じた結果である。バブル崩壊に伴って強いジェット流が生じるため、壁面近傍で平均数十 mm/s 以上の流速を実現することに

成功した。また、最も流れが早い部分では、流速が 1 m/s オーダーになる可能性も示唆された。このバブルはこれまで脱気水中で生成していた直径 10 μm 程度のバブルとは性質が異なり、比較的低い発熱密度で強い流れを発生できることがわかった。

(2) 光熱変換薄膜上でのバブル生成評価

太陽光シミュレーターを使ったバブル生成の評価において、脱気水中での水蒸気ジャイアントバブルの連続生成が確認された。そこで、より正確な発熱密度・発熱領域サイズを定義できるレーザー光を用いて、脱気水中でのバブルの挙動について詳しく調べた。特に、発熱領域サイズおよび発熱密度が、生成する水蒸気バブルの大きさや生成頻度、振動に与える影響について明らかにした。具体的には、 FeSi_2 薄膜上に照射するレーザースポットを、サイズとパワーを自由に設定できる耐熱性局所熱源として使用した。まず、太陽光シミュレーターを使って明らかにした断続的なジャイアントバブルの生成条件をより詳しく調べた。その結果、発熱源のサイズが数 μm のオーダーの場合には、発熱源のサイズによらず発熱密度が $0.5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 程度の時にジャイアントバブルが観察されることがわかった(図 1)。さらに、これまでに脱気水中で観察されていた、急激な対流を伴う直径 10 μm 程度の微小水蒸気バブルは、 $0.5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 以上で生成し、さらに $0.1\text{--}0.7 \text{ MHz}$ で自励振動していることがわかった。特に、 $1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 以上の発熱密度の時に非常に安定した振動状態となることがわかった。この値は、水の高サブクール沸騰の臨界熱流束に近い値であり、 μm スケールでの単一バブルの核沸騰から膜沸騰への遷移を捉えることに成功した。

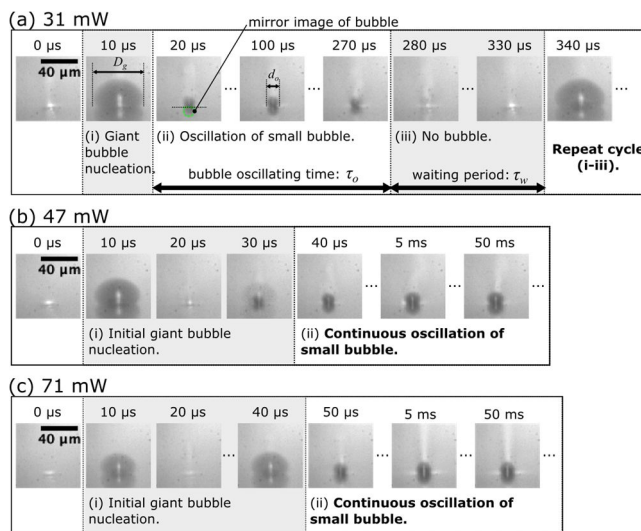


図 1 典型的な水蒸気バブル生成の様子。低いレーザー強度の時にジャイアントバブルの連続生成が起こる。(引用文献)

(3) 均一光照射下での水蒸気バブル生成および周辺対流制御

バブル周辺の対流の向きを制御することができれば、反応物の攪拌状態や輸送をうまく制御することができる。対流の向きを制御するためには、バブル下の壁面の発熱密度分布を制御すれば良いことを以前に報告した。しかし、太陽光はレーザー光と違い、その照射強度分布を μm スケールで制御することは難しい。そこで、一様な光の照射下でバブルの生成および周辺対流の方向制御を行う方法を提案した。シャドウ・スフェア・リソグラフィ技術を用いて、透明なガラスの上に空間的な光の吸収分布が不均一な金薄膜マイクロパターンを作製することに成功した(図 2)。この金薄膜は花びらに似た形をしているので、以後「金マイクロペタル」と呼ぶ。マイクロペタルを脱気水中に浸し、その大きさよりも十分大きなスポット直径を持つレーザーを照射した。すると、マイクロペタル上に水蒸気マイクロバブルが発生した。さらに、不均一な光の吸収分布に起因する温度勾配が、このマイクロバブルに与えられる。この

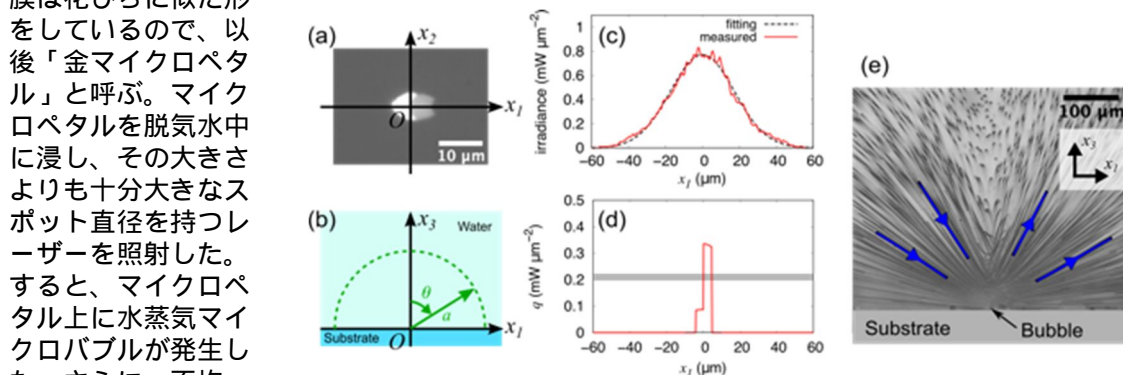


図 2 金マイクロペタルを使った水蒸気バブルの生成と周辺対流の方向制御。(引用文献)

温度勾配がバブル周辺の流れの向きを決める。光の吸収分布および照射する光の強度によって、温度勾配およびバブル周辺の流れの向きを制御できることがわかった。実験はレーザーで行っ

たが、照射する光は非コヒーレント光でもよい。本技術により、空間的に配置されたマイクロペタルに様な強度分布の光を照射することで、決められた方向に流れを起こすことができる。

(4) 蒸気バブルを使った流体攪拌

光触媒上で蒸気バブルを生成すれば、光触媒反応を促進できると期待される。そこでその検証を行なった。TiO₂/金ナノ粒子およびTiO₂/FeSi₂薄膜を作製し、その上で水素生成およびメチレンブルーの分解反応を確かめた。そして、どちらも光触媒としての特性を有することがわかった。本来であれば、この上にバブルを生成して光触媒反応の促進を直接観測したかったが、レーザーの出力および反応検出に必要な液体量の関係で、反応促進を確認できるだけの個数のバブルを生成できなかった。そこで、少量の流体で確認できる流体攪拌速度の評価を行なった。青色の色素であるメチレンブルーは、流体の攪拌具合を見るのに適している。蒸気マイクロバブルの流体駆動作用によってメチレンブルー水溶液と純水を混合し、メチレンブルーの攪拌にかかる時間や攪拌できる範囲を評価した。その結果、厚さ 0.1 mm のセル内の 2 mm の範囲の流体を、1 個のマイクロバブルによって 30 秒で攪拌できることができ、拡散と比べて 83 倍速く攪拌できることが分かった。さらに、5 個のマイクロバブルによって 10 mm の範囲を 150 秒で攪拌でき、拡散に比べて 420 倍速く攪拌できることが分かった。このように、蒸気バブルを用いることで、マイクロ流路内の流体を素早く攪拌できることがわかった。バルクの流体の攪拌評価は今後の課題であるが、マイクロ流路中での反応促進に寄与することが期待できる。

< 引用文献 >

K. Namura, K. Nakajima, M. Suzuki, Quasi-stokeslet induced by thermoplasmonic Marangoni effect around a water vapor microbubble, *Scientific Reports* 7 (2017) 45776.

K. Namura, S. Okai, S. Kumar, K. Nakajima, M. Suzuki, Self-Oscillation of Locally Heated Water Vapor Microbubbles in Degassed Water, *Advanced Materials Interfaces* (2020) 2000483.

K. Namura, S. Imafuku, S. Kumar, K. Nakajima, M. Sakakura, M. Suzuki, Direction control of quasi-stokeslet induced by thermoplasmonic heating of a water vapor microbubble, *Scientific Reports* 9 (2019) 4770.

K. Namura, S. Hanai, S. Kondo, S. Kumar, M. Suzuki, Gold Micropetals Self-Assembled by Shadow-Sphere Lithography for Optofluidic Control, *Advanced Materials Interfaces* (2022) 2200200.

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 Namura Kyoko, Okai Shunsuke, Kumar Samir, Nakajima Kaoru, Suzuki Motofumi	4. 巻 7
2. 論文標題 Self Oscillation of Locally Heated Water Vapor Microbubbles in Degassed Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2000483 ~ 2000483
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/admi.202000483	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 Namura Kyoko, Sono Toshiki, Kumar Samir, Nakajima Kaoru, Suzuki Motofumi	4. 巻 15
2. 論文標題 Thermochromic visualization of the heated region around a microbubble during Marangoni flow generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 016007-1 ~ 8
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1117/1.JNP.15.016007	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 Namura Kyoko, Hanai Shunya, Kondo Shuji, Kumar Samir, Suzuki Motofumi	4. 巻 -
2. 論文標題 Gold Micropetals Self Assembled by Shadow Sphere Lithography for Optofluidic Control	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2200200 ~ 2200200
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/admi.202200200	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14件（うち招待講演 3件／うち国際学会 6件）

1. 発表者名 成瀬 里樹, 江 志武, Kumar Samir, 名村 今日子, 鈴木 基史
2. 発表標題 WxV1-xO2薄膜を用いた光熱誘起マイクロバブル周辺温度の時間的空間的測定
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 Nao Hiroshige, Shunsuke Okai, Kyoko Namura, Motofumi Suzuki
2. 発表標題 Effects of the dissolved gases in water on microbubble oscillation under photothermal heating
3. 学会等名 SPIE Photonics West LASE (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Namura, S. Kumar, M. Suzuki
2. 発表標題 Application of self-assembled plasmonic structures for microfluidic control and sensing
3. 学会等名 SPIE Optics+Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 花井 俊矢, 名村 今日子, 鈴木 基史
2. 発表標題 不均一な光吸収特性をもつマイクロペタルによる光熱誘起バブル周辺の流れに関する研究
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kyoko Namura
2. 発表標題 Photothermal study of microbubble generation in degassed water
3. 学会等名 OEMN 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松村 瑠太, 名村 今日子, 鈴木 基史
2. 発表標題 気液界面近傍の局所加熱が水蒸気バブル周辺の光熱対流に与える影響
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 楯 朋樹, 名村 今日子, 鈴木 基史
2. 発表標題 脱気水の光熱 局所加熱によって生成するマイクロバブルのその場観察
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 名村 今日子, Kumar Samir, 鈴木 基史
2. 発表標題 光熱-局所加熱下での水蒸気バブルの非線形振動
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 R. Naruse, K. Namura, T. Sono, N. Takashima, and M. Suzuki
2. 発表標題 Evaluation of temperature distribution around a photothermally induced microbubble using W-doped VO ₂ thin films
3. 学会等名 SPIE Optics + Photonics 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Namura
2. 発表標題 Thermoplasmonics for investigation of microbubble dynamics in degassed water
3. 学会等名 SPIE Optics + Photonics 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kyoko Namura, Samir Kumar, Motofumi Suzuki
2. 発表標題 Bubble Nucleation and Streaming in Degassed Water
3. 学会等名 72nd Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 花井峻矢、近藤修司、名村今日子、鈴木基史
2. 発表標題 マイクロ球と斜め蒸着を利用したマイクロ花びらパターンの形成と光熱誘起流体駆動への応用
3. 学会等名 第7回材料WEEK
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 原 綾香、名村 今日子、鈴木 基史
2. 発表標題 FeSi ₂ マイクロドット上での光熱誘起マイクロバブルに関する研究
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 植田 香菜、名村 今日子、鈴木 基史
2. 発表標題 光熱誘起マイクロバブルと対流の電圧による制御
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

京都大学 教育研究活動データベース https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/uZ7qY マイクロ加工システム研究室ホームページ http://www.mpe.me.kyoto-u.ac.jp/results/ 京都大学 教員研究活動データベース https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/uZ7qY
--

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