

令和元年5月25日現在

機関番号：37111

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06126

研究課題名(和文) 分子スケールから考える固気液三相界線の物理

研究課題名(英文) Physics of three-phase boundary line considered from molecular scale

研究代表者

西山 貴史 (Nishiyama, Takashi)

福岡大学・工学部・助教

研究者番号：80363381

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、固気液三相界線の物理を分子スケールで理解することを目的とし、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(AFM)を用いて調査した。固液界面ナノバブルをとらえたAFM像の解析により、三相界線にて生じるピンニングと呼ばれる現象によってナノバブルはその形状を維持していることがわかった。また、AFMプローブ自体の濡れ性による固液界面ナノバブルへ及ぼす影響の違いや、親水-撥水複合面の境界付近においてナノバブルが生成されやすいという固液界面ナノバブルの制御につながる結果も得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、固液界面ナノバブルに関する研究は、その特徴や安定性の理解といった基礎研究から、工業的応用を視野に入れた研究に進展する段階にある。本研究において、AFMプローブの濡れ性によるナノバブルの見え方の変化や、表面の性質によるナノバブル生成制御の可能性を明らかにしたことなどは、実用につながる重要な知見であり、学術的意義はもちろん、社会的意義も大きな研究成果であると考えている。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to understand the physics of solid-gas-liquid three-phase boundary lines on a molecular scale. Atomic force microscopy (AFM) was used to investigate solid-liquid interface nanobubbles, which are very thin gas phase, existing between solid and liquid. Analysis of the AFM image capturing the solid-liquid interface nanobubbles showed that the nanobubbles are kept their shape by pinning that occurs at three-phase boundary lines. In addition, the difference in the influence on the solid-liquid interface nanobubbles by the wettability of AFM probe was observed. Furthermore, the results that led to control of the solid-liquid interface nanobubbles that nanobubbles are easy to be generated near the boundary between the hydrophilic surface and hydrophobic surface was also obtained.

研究分野：熱工学

キーワード：ナノバブル 原子間力顕微鏡 固液界面 三相界線

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マイクロバブル・ナノバブルといった微小な気泡は近年ではファインバブルとも呼ばれ、すでに食品・バイオ等の分野において実用化が進められている。それに対して本研究で対象としている固液界面ナノバブルは、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。1994年にJ.L.Parkerらによって初めてその存在が報告され、技術の進歩に伴い2000年代には液中AFMによる固液界面ナノバブル計測が行われるようになった。これまでに厚さ5~100nm、直径1 μ m以下のものが観察され、それらはFig.1に示すような半球に近い形状や、パンケーキ型

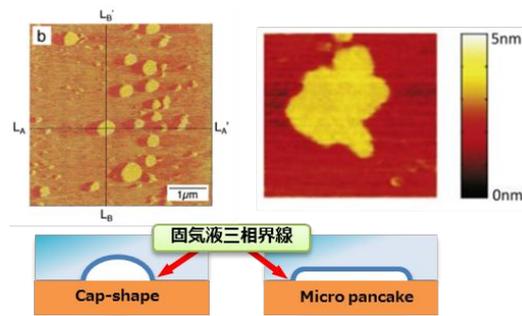


Fig.1 AFMにより計測された固液界面ナノバブルの例と、それらの形状の概略図

と呼ばれる扁平な形状などが知られている。しかしながら、ヤング・ラプラス則から考えると、直径100nmの気泡は約30気圧の加圧状態でなければ安定に存在できないはずである。ナノバブル内が本当にそれほど高圧となっているかどうか不明であり議論が続いていたが、実は古典論のみ(拡散方程式・ラプラス圧・ヘンリーの法則)でナノバブル形状が説明でき、ピンギング(固気液三相界線をピン止めする効果)が安定性の要因であると推測されている[D.Lohse, X.H.Zhang, Phys. Rev. E 91, 031003 (2015)]。固液界面ナノバブルの核形成・成長および溶解ダイナミクスの研究は、固気液三相界線のピンギングおよびナノスケールの接触角ヒステリシスといった未解明の物理に新たな光を当てるものである。

その一方、沸騰伝熱は多くの要素を含む複雑な現象であり、特に初期の発泡現象に関して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」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トラントキャビ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あるが、その持続性には疑問が残る。また、従来の伝熱面ではFig.2に示すような微小キャビティなどの表面構造の効果によって保持される気相と、表面の撥水性によって保持されているナノバブルとが混在した状態であり、このままでは撥水性が沸騰に及ぼす効果・メカニズムを正しく理解することはできない。



Fig.2 従来の伝熱面とナノバブル計測に用いる極平坦撥水面

2. 研究の目的

本研究では、AFMの中でも最も高感度な固液界面計測および3次元フォースマッピング計測が可能でFM-AFMを用いて、固液界面ナノバブルの安定化メカニズム解明および固気液三相界線の物理を分子スケールで理解することを目的とした。しかしながら、固液界面ナノバブル近傍の3次元フォースマッピング像を得るのは非常に困難であった。そこで、三相界線の物理へのアプローチ方法を変更し、親水性部分の存在がナノバブルの生成数と安定性に寄与しているという仮説の検証実験や、AFMティップの濡れ性が固液界面ナノバブルに与える影響を調査し、固液界面ナノバブルおよびナノスケールの濡れ性に関する知見を得ることを目指した。

3. 研究の方法

(1) 親水 - 撥水複合面の作製

親水性部分の存在がナノバブルの生成数と安定性に寄与しているという仮説の検証実験に用いる親水 - 撥水複合面は、自然酸化膜付きシリコン基板に金を真空蒸着することで作製した。まずシリコン基板を1.5 x 1.5 cm²に切り出し、マジックペンでインクを塗布する。インクが塗布された領域には金属が蒸着されない。電子線レジストやフォトレジストを用いたマスクングよりも安価かつ容易であるため、この手法を採用した。次に接着層としてクロムを8nm、撥水性表面として金を60nm蒸着する。最後にアセトン中に浸漬して5分間超音波洗浄を行い、流水で十分に洗いながす。この方法によってシリコン - 金複合面が得られる。

各表面の濡れ性は、表面上に置いた純水の接触角を計測することで評価された。シリコンおよび金表面の濡れ性はどちらも約70度であり、この時点では濡れ性に差はない。この表面間に濡れ性の差()をもたらすため、O₂プラズマ処理による親水化を行う。プラズマ処理にはプラズマリアクターPR500(ヤマト科学株式会社、O₂ガス流量: 70 sccm、出力: 150 W、照射時間: 30分)を用いた。本実験では、O₂プラズマ処理1週間後のシリコン基板に金を蒸着した複合面(= 50°)と、金蒸着後にO₂プラズマ処理を行い1週間(= 30°)および2週間(= 20°)経った複合面の3種類を用意した。全ての基板でシリコン表面が親水性、金表面が相対的に撥水性である。

(2) 固液界面ナノバブルの生成方法

固液界面ナノバブルの生成には、溶媒交換法(Solvent exchange method)を用いた。これは固液界面ナノバブル生成で最も頻繁に用いられる方法であり、第一溶媒(エタノール)と第二溶媒(純水)で気体の溶解度が大きく異なることを利用している。まず、水槽内に基板を固定し、注射器等でエタノールを注入し、完全に基板を浸漬させて数分間待つ。その後、さらに純水をゆっくり注入することで、エタノールと純水を置換する。エタノールは水に比べて気体の溶解度が高いため、この置換過程で液中に一時的な気体の過飽和状態が生じる。その結果、液中に溶解しきれなかった余剰な気体分子が基板 - 純水界面に出し、固液界面ナノバブルの生成が促される。この過程に医療用の注射器・注射針を用いると、内部に塗布された潤滑剤由来のコンタミネーションが発生して固液界面ナノバブル計測の妨げになるため、非医療用の注射器やピペットなどを用いる必要がある。

(3) 固液界面ナノバブルの観察方法

固液界面ナノバブルの観察には原子間力顕微鏡(AFM)が用いられる。AFMとは探針と試料間に働く力を検出することで試料表面形状を画像化できる顕微鏡であり、固液界面ナノバブルをナノメートル以下の空間分解能で三次元計測することができる。Fig.3にAFMによる固液界面ナノバブル計測の概略図を示す。AFM装置はBruker社のDimension Iconを用い、また探針はBruker社のScanAsyst Fluid+(ティップ半径: 2-12 nm、ばね定数: 0.7 N/m)を用いた。AFMにはいくつかの計測モードが存在し、一般的なナノバブル計測には探針を共振周波数で振動させながら界面を走査するタッピングモードが用いられる。しかしこのモードでは探針が数十から数百 kHz という高い周波数で振動するため、ナノバブルと探針の全ての接触点でフィードバックをかけることができず、ナノバブルを押しつぶしてしまう可能性がある。そこで本研究では、ピークフォースタッピングモードを用いた。このモードでは探針を共振周波数よりもはるかに低い周波数(2 kHz)で振動させることで全ての接触点でのフィードバックが可能となっており、タッピングモードよりも正確に固液界面ナノバブルの高さ像を取得できる。

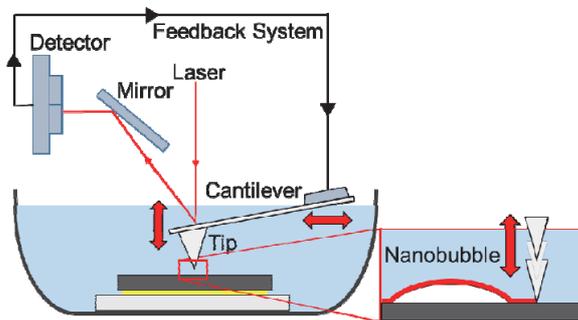


Fig.3 固液界面ナノバブル計測の概略図

(4) 親水性および撥水性カンチレバーの作製

親水性および撥水性カンチレバーは、通常AFMプローブを加工することで作製する。ベースとなるプローブは前述のScanAsyst Fluid+である。このプローブのティップ部分の素材はシリコンであり、大気中に保存されているため表面はごく薄い自然酸化膜に覆われていると考えられる。AFMプローブの親水化は O_2 プラズマ処理によって行った。固液界面ナノバブルの観察には O_2 プラズマ処理から一日経過したプローブを用いている。 O_2 プラズマ処理から一日経過したシリコン基板の純水に対する接触角は約 15° であることをセシルドロップ法によって実験的に確認しており、AFMティップ先端の濡れ性も同程度であると仮定できる。

AFMプローブの撥水化にはTeflon AF1600X (Du Pont社)を用いた。Teflon AF薄膜の接触角は約 120° であり、物質依存の濡れ性では最も大きな接触角を持つ。まず、Teflon AFをフロリナートFC-770 (3M社)に0.2 wt%で溶解させ、AFMプローブ上に滴下する。その後すぐに 95° に設定したホットプレート上にプローブを設置し、1時間ベークすることでカンチレバー表面にTeflon AF薄膜を形成する。Fig.4はTeflon AFコーティング前後のAFMプローブのSEM像である。コーティング前のSEM像である(a)に比べて、コーティング後のSEM像である(b)ではプローブ全体の輪郭が白くぼやけていることがわかる。これはTeflon AFが絶縁体であるため、電子銃から照射される電子がチャージしていることを示している。このことからAFMティップにTeflon AF薄膜が成膜できているとわかる。

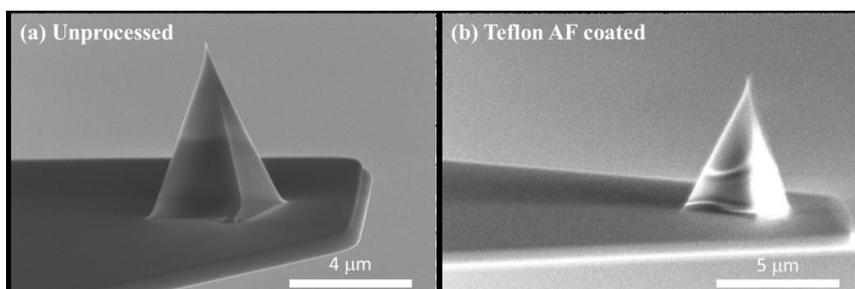


Fig.4 Teflon AF コーティング前後のAFM プローブのSEM 像

4. 研究成果

(1) 親水-撥水複合面が固液界面ナノバブルの生成に与える影響

Fig.5 は親水(シリコン) - 撥水(金)複合面上で計測された固液界面ナノバブルの高さ像である。それぞれ 20° 、 30° 、 50° である。それぞれの基板表面において、ナノバブルの生成位置が明らかに異なっていることが観察できる。 20° の複合面ではナノバブルが親水面と撥水面の両方に生成されており、個数や密度に違いはない。したがって親水-撥水複合面の影響は生じていないと考えられる。しかしながら、 30° では境界近傍の撥水面上に多くのナノバブルが生成されており、それ以外の領域にはナノバブルが生成されていない。さらに 50° では撥水面全体にナノバブルが生成されており、親水面上には全くナノバブルが存在していない。これらの結果より、隣り合う面の濡れ性の差の大きさによってナノバブルの生成が異なることがわかる。ナノバブルの生成状態が異なる原因として、固液界面近傍の溶存ガス濃度が考えられる。撥水性表面と水の界面は水分子の密度が低く、そこに溶存ガスが蓄積してガスエンリッチメント層が形成されることが知られている。つまり、本実験の 30° の場合においては、隣り合う親水性表面上の溶存ガスを撥水性表面が引き付けたため境界近傍のみで固液界面ナノバブルの生成が促されたのだと考えられる。 50° では金自体の撥水性が高いため、親水性表面の影響に関係なく撥水性表面全体でナノバブルが生成されたのだと思われる。

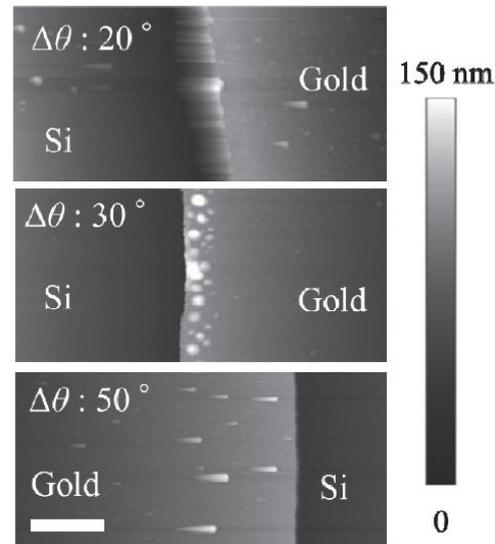


Fig.5 親水(シリコン) - 撥水(金)複合面上で計測された固液界面ナノバブルのAFM像

(2) AFM プローブの濡れ性の影響

AFM プローブの濡れ性の影響の調査には、製作した親水・撥水性プローブと未加工のプローブの3種類を用いている。自然酸化膜付きシリコン基板の純水に対する接触角は約 70° であるため、未加工プローブの濡れ性も同程度であり、親水・撥水性プローブの中間程度であると仮定できる。Fig.6 (1)-(3)は、濡れ性の異なるAFM ティップで計測した HOPG - 純水界面における固液界面ナノバブルの高さ像である。スキャン時の押し込み強さは全て 300 pN である。どのAFM ティップによるスキャンでも、100 - 800 nm の様々な直径を持つ半球状の固液界面ナノバブルが多数発生している様子が計測された。また、(4)は HOPG - 純水界面におけるナノスケールの半球状コンタミネーションの高さ像である。先行研究によって、注射針内のシリコンオイルに由来するコンタミネーションが Solvent exchange method の過程において発生し、その形状が固液界面ナノバブルに非常によく似ているため識別が困難であると報告されている。本実験においてもコンタミネーションは固液界面ナノバブルと形状が酷似しており、高さ像を比較しただけでは固液界面ナノバブルとコンタミネーションを識別することはできない。

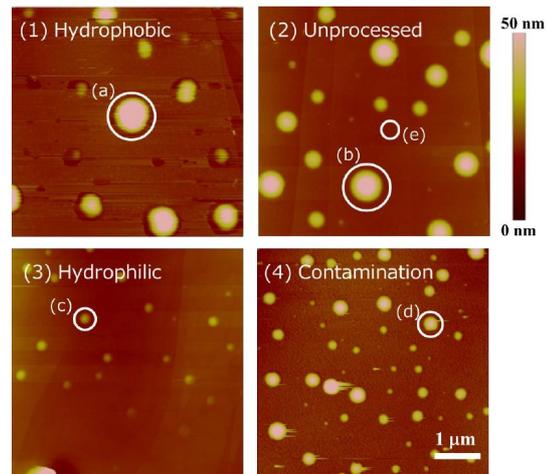


Fig.6 濡れ性の異なるAFM プローブで計測された固液界面ナノバブルAFM像(1)-(3)、半球状コンタミネーションのAFM像(4)

Fig.7 は Fig.6 に白丸で示した領域で計測したフォースカーブである。縦軸はAFM プローブにかかる力を表しており、正負はそれぞれ斥力・引力に対応する。横軸はAFM ティップ先端と観察対象表面間の距離を表している。(a)、(b)、(c)はそれぞれ撥水性・未加工・親水性のプローブで計測した固液界面ナノバブル上のフォースカーブである。また、(d)はコンタミネーション上、(e)は HOPG 基板表面上を未加工のプローブで計測したフォースカーブである。固液界面ナノバブル上のフォースカーブ (a)、(b)、(c)では、濡れ性によってカーブの形状が異なり、特に撥水性ティップを用いた(a)では顕著に異なっていることがわかる。まず(a)では、(b)と(c)に比べてアプローチ中に引力を受け始める位置が早いことがわかる。これは、撥水性ティップ表面では液体が乾きやすいために、本来の固液界面ナノバブルの高さよりも気液界面がティップ側へ乾き上がる(ジャンプする)ためだと思われる。また(a)は、(b)と(c)に比べてアプローチ中に受ける引力の最大値が大きい。一般に、アプローチ中に受ける引力は相界面から生じる

表面力によるものであり、(b)や(c)にも弱い力であるが確認できる。しかし(a)ではそれだけでなく、撥水性ティップと固液界面ナノバブルの間にメニスカスが生じ、毛細管力が働くことで引力が増加していると考えられる。(a)のリトラクト時に見られる長距離かつ大きな引力も同様に、毛細管力が原因であると考えられる。またリトラクト時は、アプローチ時の引力の開始点から更に数十 nm 以上引力を受け続けている。これは、固液界面ナノバブルが撥水性ティップに強く吸着し、大きく変形していることを示している。(b)と(c)では、アプローチ時の引力の開始点はほとんど変わらない。しかしリトラクト時の引力は、(c)よりも(b)の方が長く受け続けていることがわかる。これはつまり、未加工のティップでは気液界面の乾き上がりは殆ど起きないが、一度ナノバブルに接触した後はメニスカスが生じ、毛細管力がティップに働くことを示している。また未加工のティップは撥水性が弱いため、毛細管力が働く距離が撥水性ティップに比べて短いと考えられ、実験結果とも一致している。一方、(c)では親水性が強いため、気液界面のジャンプもメニスカスもどちらも生じない。したがって、ティップ先端と固液界面ナノバブルの間には常に極薄い液相が存在すると考えられる。(c)のリトラクト時においても引力がアプローチ時の引力の開始点より長く働いているのは、この極薄い液相が親水性ティップに吸着するからであると考えられる。このように、フォースカーブを比較することで濡れ性が異なる AFM ティップに対する固液界面ナノバブルの挙動を説明することができた。これらの結果から、固液界面ナノバブルとの相互作用を最小限に抑える親水性ティップが最も AFM 計測に適していると考えられる。また(d)と(e)のフォースカーブは、どちらも固液界面ナノバブル上で測定したフォースカーブ(a) - (c)に比べて相互作用距離が明らかに短い。これは、(d)と(e)では固体間で働く短い分子間力のみが AFM ティップに作用しているためだと考えられる。このことは逆に、コンタミネーションと固液界面ナノバブルのフォースカーブは、AFM ティップの濡れ性によらず顕著に異なることを示しており、高さ像の比較のみでは識別が困難であるコンタミネーションと固液界面ナノバブルを容易に識別する手法の一つになると考えられる。

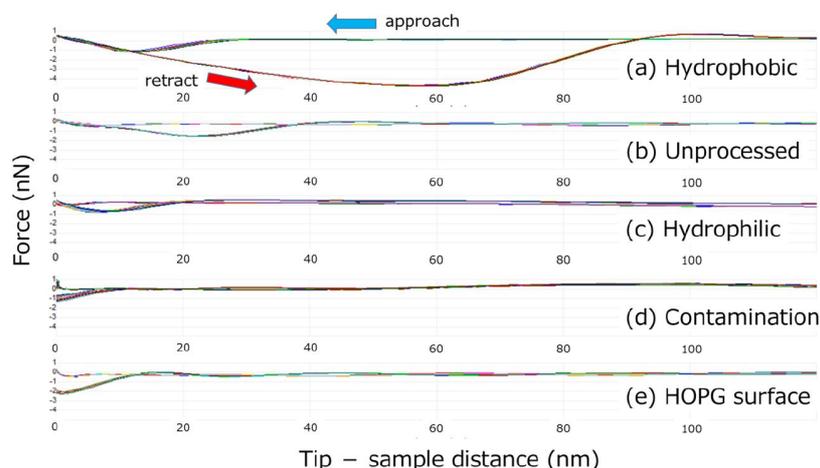


Fig.7 濡れ性の異なる AFM プローブで計測された固液界面ナノバブル (Fig.6 に白丸で示した領域) で計測したフォースカーブ

(3) まとめ

本研究により、三相界線にて生じるピンニングと呼ばれる現象によってナノバブルはその形状を維持していることが確認できた。また、AFM プローブ自体の濡れ性による固液界面ナノバブルへ及ぼす影響の違いや、親水-撥水複合面の境界付近においてナノバブルが生成されやすいという固液界面ナノバブルの制御につながる結果も得られた。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Hideaki TESHIMA, Takashi NISHIYAMA, Yasuyuki TAKATA, Koji TAKAHASHI, Influence of Surface Wettability and Nanostructure on the Generation of Interfacial Nanobubbles, Proc.16th International Heat Transfer Conference (IHTC16), 6909-6914, 2018, 査読有
DOI: 10.1615/IHTC16.nmt.022210

Hideaki TESHIMA, Koji TAKAHASHI, Yasuyuki TAKATA, Takashi NISHIYAMA, Wettability of AFM tip influences the profile of interfacial nanobubbles, J. Appl. Phys., 123, 054303, 2018, 査読有
DOI: 10.1063/1.5010131

Hideaki TESHIMA, Takashi NISHIYAMA, Koji TAKAHASHI, Nanoscale pinning effect evaluated from deformed nanobubbles, J. Chem. Phys., 146, 014708, 2017, 査読有
DOI: 10.1063/1.4973385

[学会発表](計 11 件)

Hideaki TESHIMA, Takashi NISHIYAMA, Yasuyuki TAKATA, Koji TAKAHASHI, Influence of Surface Wettability and Nanostructure on the Generation of Interfacial Nanobubbles, 16th International Heat Transfer Conference (IHTC16), 2018

手嶋 秀彰、西山 貴史、高田 保之、高橋 厚史, 親水-撥水複合面が固液界面ナノバブルの生成に与える影響, 第 55 回 日本伝熱シンポジウム, 2018

Hideaki TESHIMA, Takashi NISHIYAMA, Yasuyuki TAKATA, Koji TAKAHASHI, Generation of Interfacial Nanobubbles Controlled by Surface Wettability, The Micronano System Workshop and Superhydrophobicity and Wetting Symposium (MSW & SWS), 2018

Hideaki TESHIMA, Koji TAKAHASHI, Yasuyuki TAKATA, Takashi NISHIYAMA, Pinning Effects from Substrate and AFM Tip Surfaces on Interfacial Nanobubbles, The 70th Annual Meeting of the American Physical Society Division of Fluid Dynamics (APS DFD 2017), 2017

Takashi NISHIYAMA, Hideaki TESHIMA, Koji TAKAHASHI, Measurement of Nanobubbles on Hydrophobic/Hydrophilic Combined Surfaces by Atomic Force Microscope, 5th International Symposium & Exhibition on Aqua Science and Water Resources (ISASWR'17), 2017

手嶋 秀彰、西山 貴史、岩永 歩、高田 保之、高橋 厚史, 固液界面ナノバブル計測における原子間力顕微鏡プローブの濡れ性の影響, 第 54 回 日本伝熱シンポジウム, 2017

Hideaki TESHIMA, Takashi NISHIYAMA, Koji TAKAHASHI, Deformation Mechanism of Interfacial Nanobubbles Affected by AFM Scanning, The 6th International Symposium on Micro and Nano Technology (ISMNT-6), 2017

Takashi NISHIYAMA, Ayumu IWANAGA, Koji TAKAHASHI, Yasuyuki TAKATA, Effect of Hydrophilic Domains on Nanobubble Generation, The 4th International Forum on Heat Transfer (IFHT2016), 2016

手嶋 秀彰、西山 貴史、高橋 厚史, 合体した固液界面ナノバブルの安定性, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2016, 2016

Hideaki TESHIMA, Takashi NISHIYAMA, Koji TAKAHASHI, Experimental Study on the Coalescence of Interfacial Nanobubbles, The 27th International Symposium on Transport Phenomena (ISTP27), 2016

西山 貴史、岩永 歩、高橋 厚史、高田 保之, 親水性ドメインが固液界面ナノバブルに及ぼす効果, 第 53 回 日本伝熱シンポジウム, 2016

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：高橋 厚史

ローマ字氏名：Koji Takahashi

所属研究機関名：九州大学

部局名：工学研究院

職名：教授

研究者番号(8桁): 10243924

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。