

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14174

研究課題名(和文)透過型電子顕微鏡による気液相変化のナノスケール直接観察

研究課題名(英文)Nanoscale Observation of Liquid-Gas Phase Change Using Transmission Electron Microscopy

研究代表者

高橋 厚史(Takahashi, Koji)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：10243924

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文): ナノ液体セルを用いて純水中での気泡の発生と成長について調べた。独自に開発したフレネルフリッジ法によって、二次元のTEM像から気液界面の高さ情報を推定した。厚さ600nmの水中での気泡発生は不均質核生成が支配的であることがわかった。より狭い空間での気液界面を調べるために親水化したカーボンナノチューブを用いたところ、マクロスケールでは見られない特異な水構造が観察された。ナノ空間での強い分子間相互作用によるものと思われる。

研究成果の概要(英文): This study investigated the generation and growth of nanobubbles using liquid cell electron microscopy. We developed the Fresnel fringe method, which enables us to determine the location of bubble interface in transmission electron microscopy (TEM) observation. It was found that heterogeneous nucleation is the major mechanism even in the thin water of 600 nm thickness. Hydrophilized carbon nanotubes were also tested and water film adhering to most of the inner wall surface was observed. Also, suspended ultrathin water films were found inside the CNT. The stability of these water films is attributed to the additional molecular interactions in the carbon nanotubes.

研究分野: マイクロナノ熱工学

キーワード: ナノバブル 不均質核生成

1. 研究開始当初の背景

研究開始当初の 2016 年は、マイクロナノスケールの気泡の効果が養殖業を初めとした多くの産業分野で確認されていた状況を背景にして、我が国としては国際標準化に努力している頃であった。そこで定義されたウルトラファインバブルとは直径が 1 μm 未満の気泡であり、学術雑誌ではナノバブルと呼ばれることも多い。そのくらいのサイズでは表面張力によって気泡内部は超高压となり、気体分子は液中へ溶解して気泡は崩壊するので、長時間存在することはありえないと思われてきた。ところが、凍結切断レプリカ法（液体を凍らせて切断面を金属で型取りして電子顕微鏡で観察する技術）で、直径 10nm 以下の気泡が液中に多数存在する場合があることが確認されたり、液中原子間力顕微鏡（AFM）によって固液界面で直径 500nm 高さ 100nm 以下程度の気相が安定に存在することも多く報告されていた。

これらの安定性に関する議論も興味深いものであったが、液体から気体への相変化の最初の段階でのナノバブルの様子を知りたいという科学的要求も研究者の間に根強くあった。というのも、データセンター等での電子機器の除熱に沸騰を用いることが省エネの観点から望ましいのだが、効果的冷却には沸騰の開始が必要で、その沸騰開始（発泡）を確実なものとする研究が必要であったからである。一方で分子動力学法が発展して、大規模シミュレーションによる気液相変化の計算が多く報告されるようになっていたが、それと比較出来る実験結果はほとんど無かったというのが当時の状況であった。

2. 研究の目的

凍結切断レプリカ法や AFM は 1 画像を取得するのに長い時間を要するため、発泡のような高速現象には応用できない。高速現象の実験には高速度カメラが用いられるが、それは空間分解能が可視光の波長程度であるためにナノバブルの観察は不可能である。そこで、本研究では透過電子顕微鏡(TEM)を用いて発泡現象を 1nm の空間解像度で観察することを目的とした。それに加えて、発泡を引き起こす温度場や熱移動の様子を定量的に把握することも同時に目指した。

3. 研究の方法

まず、原理的にナノバブルを観察できる最新の顕微鏡として液中 AFM と TEM と STEM を比較した。本研究では時間分解能と空間分解能を兼ねている TEM を用いることとし、そのスクリーンの電子像を図 1 のように外部から高速ビデオカメラで撮影することを試みた。水中の気泡を TEM の高真空状態の試料室内で観察するために、MEMS 技術によって密閉液体セル（図 2）を自作した。このセルでは厚さが 600nm 程度の液体を厚さ 50nm の SiN 膜で挟んだ構造をしており、エポキシで封止して

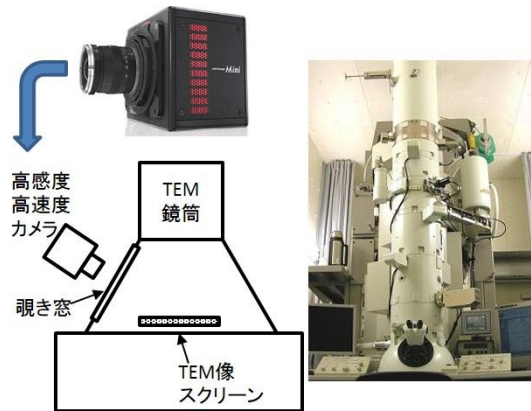


図 1 TEM 像の高速度カメラ撮影

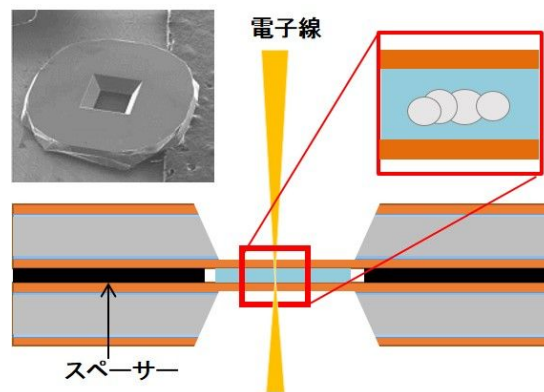


図 2 水の TEM 観察を可能とするナノ液体セル

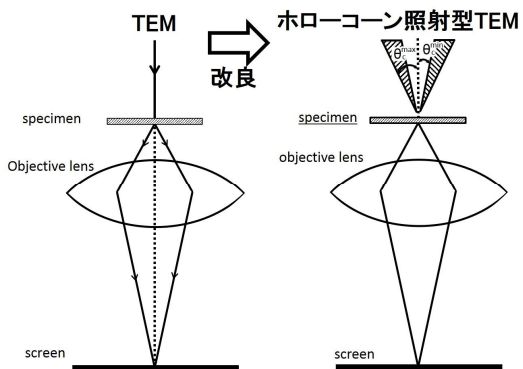


図 3 当初計画していたホローコーン照射による TEM 像のコントラスト改良

水の蒸発を防いでいる。

なお、計画書提出段階では STEM で採用されているホローコーン照射（電子線を制御して試料と角度をつけた照射、図 3）によって水と蒸気のコントラストを増加させようと考えていたが、共同利用の TEM 装置の事情でそのような TEM 本体の変更はかなわなかった。Pt 薄膜を集束イオンビーム(FIB)または MEMS 技術を用いてパターニングして抵抗型マイクロ温度センサとする実験も検討したが、SiN 膜へのダメージが大きいことがわかり本研究では採用しないこととした。

ところで、発泡は高温な固体表面上の特に撥水的な部分で発生することが予測されている。そこで、液体セルのSiN膜上にFIBを用いて撥水サイトを作り、その発泡に与える効果をナノスケールで調べた。撥水サイトはアモルファズカーボンであり酸素プラズマ処理によって親水化されたSiNと比べると撥水性と言える。しかしながら、その撥水サイトがTEMで判別が難しいなどの問題があり、有意な成果を得るまでにはいたらなかった。

また、図2の液体セル以外に、もっと狭い空間での流体の特性を探るべくカーボンナノチューブを用いた実験も試みた。特に今回はカップスタック型の直径100nm程度の試料(図4)を採用し、酸素プラズマを用いて内壁を親水化した上で中に導入された純水と気液界面の様子を観察した。

4. 研究成果

液体セルに純水を封入しTEMを用いて300kVで観察したところ、直径10nm以下の気泡の発生が観察できた。文献から、気泡は電子ビーム照射による水分子の分解で水素ガスを主成分としてできており、TEMの拡大倍率について 3×10^5 と 2×10^5 を比べたところ、高場合率のほうが照射開始からの発生が早く、成長速度も速いことがわかった。

TEMは透過観察であるため基本的には2次元像しか得られないが、気液界面に関しては電子ビームのフォーカス点より上流か下流かによって界面を示す筋が異なる形状を示すことがわかり、それを用いて気泡の発生場所を調べたところ、全てが固液界面で発生、すなわち不均質核生成で生じていることが明らかになった。また、それらは液体セル表面上でピン止めされることなくスムーズに成長することもわかった。複数の気泡の成長は互いに押し合って最終的に合体に至るが、その際、大きな気泡は気液界面が柔軟に変形して合体しにくいのに対して、小さな気泡は比較的合体しやすいことがわかった。

次に、親水化したカップスタック型カーボンナノチューブに水を含ませた状態でTEM観察すると、TEMの試料室の高真空中であっても内部の水は長時間蒸発しないで保持されること、また、理論から予想されるよりもはるかに薄い2nm程度の厚さの懸架した膜が安定して存在することがわかった。この実験結果(図6)はナノ空間での強い分子相互作用によるものと考えられ、既存のマクロな理論では説明できない新しい知見である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2件)

1. Yoko TOMO, Koji TAKAHASHI, Takashi NISHIYAMA, Tatsuya IKUTA, Yasuyuki TAKATA, Nanobubble nucleation studied using Fresnel fringes in liquid cell electron microscopy, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol.108, pp 1460-1465, 2017

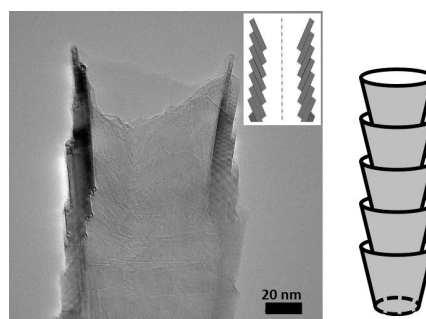


図4 カップスタック型カーボンナノチューブ

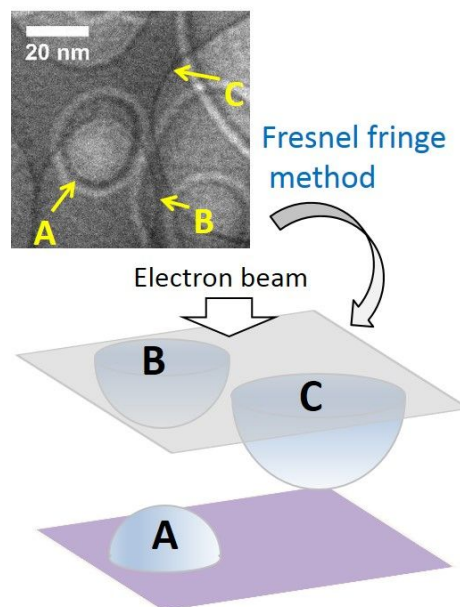


図5 液体セル中での気泡の発生とフレネルフリッジ法によって推定された気泡発生場所

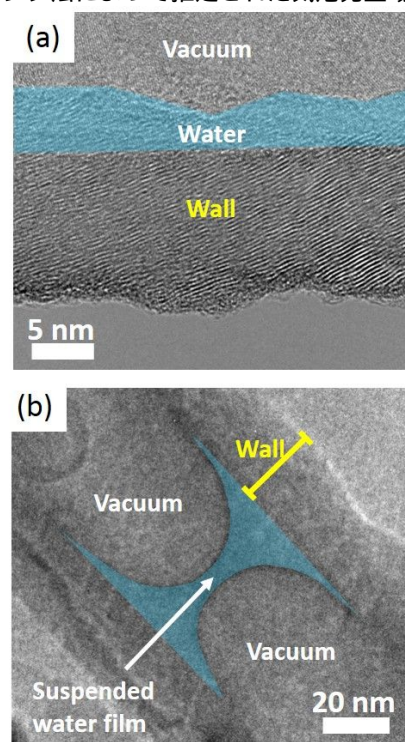


図6 真空環境でも蒸発しにくい水(a)とCNT内で架橋構造をとる非常に薄い水(b)

2. Yoko Tomo, Alexandros Askounis, Tatsuya Ikuta, Yasuyuki Takata, Khellil Sefiane, Koji Takahashi, Superstable Ultrathin Water Film Confined in a Hydrophilized Carbon Nanotube, Nano Letters, Vol.18, pp 1869-1874, 2018

〔学会発表〕(計 9件)

1. Koji Takahashi, Experimental Study of Nanobubbles and Nanodroplets on Hydrophilic/Hydrophobic Combined Surfaces (KEYNOTE), 12th International Conference on Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, July 11-13, 2016, Costa del Sol, Spain

2. Yoko TOMO, Koji TAKAHASHI, Takashi NISHIYAMA, Tatsuya IKUTA, Yasuyuki TAKATA, TEM Study on Phase Change in a Nano Liquid Cell, 5th Micro and Nano Flows Conference, Sep. 11-14, 2016, Milan, Italy

3. Yoko Tomo, Koji Takahashi, Takashi Nishiyama, Tatsuya Ikuta, Yasuyuki Takata, Three dimensional investigation of bubble formation in liquid cell electron microscopy, 6th International Symposium on Micro and Nano Technology, ISMNT-6, Mar. 19-22, 2017, Fukuoka, Japan

4. 塘陽子、高橋厚史、西山貴史、生田竜也、高田保之、ナノスケールの気相生成に関する実験的研究、熱工学コンファレンス 2016, 2016/10/22-23, 松山市

5. 塘陽子、高橋厚史、西山貴史、生田竜也、高田保之、透過型電子顕微鏡を用いた気液界面挙動の観察、第 54 回日本伝熱シンポジウム, 2017/5/24-26, さいたま市

6. Koji Takahashi, AFM and TEM studies on nanobubbles (Invited Talk), 9th NFS-JSPS US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, July 2-5, 2017, Tokyo, Japan

7. Yoko Tomo, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Yasuyuki Takata, Direct Observation of Heterogeneous Bubble Nucleation in Nanoscale, ASME International conference on nanochannels, microchannels, and minichannels, Aug. 27-31, 2017, Boston, USA

8. 高橋厚史、固液界面ナノバブルの実験について、相変化界面研究会 2017 沖縄, 2017/10/27, 那覇市

9. Yoko Tomo, Alexandros Askounis,

Yasuyuki Takata, Koji Takahashi, Bubble Generation and Growth in a Nano Liquid Cell and a Carbon Nanotube, 5th European Conference on Microfluidics 2018, Feb. 28-Mar.2, 2018, Strasbourg, France

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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: 10243924

(2) 研究分担者

生田 竜也 (IKUTA TATSUYA)

九州大学・大学院工学研究院・技術専門職員

研究者番号: 70532331