

令和 6 年 5 月 18 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20H02089

研究課題名（和文）固液界面上の厚さ数ナノメートルの特異な流体相に関する実験的研究

研究課題名（英文）Experimental Study of Solid-Liquid Interface at the Nanoscale

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） 13,600,000円

研究成果の概要（和文）：固液界面近傍の水に関して、界面に生じる気相や固気液三相接触線の物理機構について実験的研究を進めた。界面には半球状の界面ナノバブル、薄くて扁平なマイクロパンケーキ、それらより薄くて気体分子が固体表面に吸着している二種類の合計4種類の気相が存在していることをAFM計測で明らかにした。その気相の加熱前後のAFM像は、マイクロパンケーキからナノバブルへ気体分子が供給されていることを示唆していた。水中気泡の動的挙動のTEM観察やナノ液滴のAFM観察からは固気液三相接触線がマクロ的理解とは異なった挙動を示すことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固液界面近傍のナノスケールでの水の観察は技術的に困難なもので、通常の手法での空間的・時間的解像度は研究者のニーズからは程遠い状況にある。本研究ではAFMの高感度モードやTEMの液中観察技術さらには新材料であるグラフェンなどを先取的に利用することで、これまで不十分な理解しかなかった界面の気相の状態や固気液接触線の挙動に関する有為な実験的データを蓄積することができた。

研究成果の概要（英文）：Experimental studies on the tiny gas phase and the solid-vapor-liquid three-phase contact line that are at the solid-liquid interface were carried out. AFM measurements revealed that there are four types of gas phases on the surface: hemispherical interfacial nanobubbles, thin and flat micropancakes, and ordered and disordered gas layers adsorbed on the solid surface. The gas phase before and after heating suggested that gas molecules were being supplied from the micropancake to the nanobubble. TEM observation of the dynamic behavior of nanobubbles and AFM observation of nanodroplets gave a lot of knowledge of nanoscale interfacial phenomena that differ from macroscopic understanding.

研究分野：熱工学

キーワード：ナノマイクロ熱工学 TEM AFM ナノバブル グラフェン

### 1. 研究開始当初の背景

液体と固体の界面、特に水との界面は古来より人類にとって利用頻度が最も高い場所と書いていいだろうが、本研究開始当初はその界面近傍における水に関する新しい研究結果が次々と報告されていた。例えば、2001年の理論的研究[Nature, 414, 188, 2001]から始まったCNT内での異常にスリッピーな流れの報告やナノ空間での融点の100K以上の上昇などが研究者の関心を集め、さらには、1964年の段階では変換効率0.39%とされていたStreaming Potentialを用いた水の流動発電がナノ多孔質を使うことで実用化研究[Nat. Nanotech. 12, 317, 2017]へと移行するなど、固体表面ごく近傍の水は物理的にも産業的にも興味が増す一方であった。

一方、伝熱学においては、特に沸騰を伴う熱伝達において伝熱面に親水性の多孔質を設置することで限界熱流束を向上させる試みや、発泡促進のために微小なキャビティを設ける試みなど、20年以上前から世界中でマイクロスケールの表面構造を利用する研究が盛んに行われていたが、その物理機構の説明は概念的なものしかなく、最新のナノテクノロジーを用いて伝熱性能の上昇が多数報告されていたにも関わらず、詳しい理論的説明はほとんどないという状況であった。

ところで、研究開始以前から固体表面近傍の数nm程度の範囲では水分子はバルクと異なる構造(図1)をとることがわかっていた。それを最初に予見したのはIsraelachviliら[Nature, 306, 249, 1983]であり、水分子はそこで層状構造(水和構造)をとって分子数密度は面垂直方向に周期的になるというものだが、その後分子シミュレーションやX線実験などでも確認され、2011年には原子間力顕微鏡(AFM)によって直接測ることも可能となった。ところが、さらに詳しく実験すると今度はシミュレーションとは異なるデータが報告されるようになってきていた。例えば、理論的には層状水分子の層間距離は物質によらないはずなのに実験は違って、マイカ上では0.2-0.3nm、グラファイト上では0.5nmとなったり、また、水と固体の界面には界面ナノバブル(図2)という理論では説明できない長期安定性を有する気相がAFMで繰り返し観測されていた。その安定性を説明するため様々なモデルが提唱され、当時最も有力だったのは「三相界線のピンニングによる気泡底面積の保持」と「固体面近傍の空気を過剰に含む過飽和領域の存在」をとともに仮定すれば説明できるというものだったが、グラファイトの劈開面のように完全に平坦と言える面でピンニングがなぜ働くのか、過飽和領域が保持されるのはなぜかなど、不可解な点が残っていた。

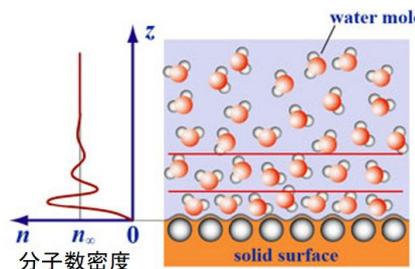


図1 水分子は固体表面で層状構造をとり、バルクと異なる性質を持つ

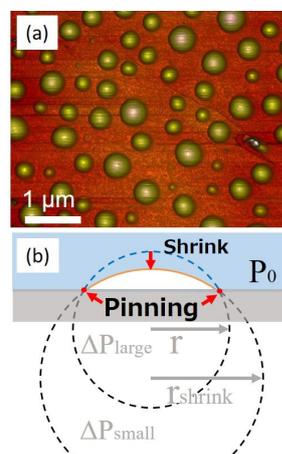


図2 (a)固液界面のナノバブルのAFM像、(b)ピンニングによって底面積が固定され、気泡収縮途中に曲率が減少して安定化する機構

### 2. 研究の目的

上記のような状況を踏まえ、固液界面での空気を含む水の安定構造とそれと密接に関連する固気液三相界線(接触線)の物理機構を固体面から数ナノメートルオーダーの領域において明らかにすることが本研究の主たる目的である。

特に、理論的研究で解決できていない吸着気体分子や不純物および固体表面の不完全性の影響について、AFMと透過電子顕微鏡(TEM)を併用して実験的に探求する。最終的には応用製品へと繋がるような体系的知見を得ることを目指している。

なお、これまでは全く同一の表面をAFMとTEMの両方で調べることは無理と考えられていたが、グラフェンを利用することでそれが可能になりつつある。そのように、異なる顕微鏡法で同じ固液界面を探求するための実験技術を開発することも本研究の目的の一つであり、また、伝熱学的に注目されている加熱時の固液界面や固気液三相界線の変化について解明することも目的としている。

### 3. 研究の方法

まず、固液界面近傍のナノスケールでの水の観察技術は依然として開発途上にあると言ってよい。ナノテクノロジーによって各種の顕微鏡法が発展を遂げたが、それでも多くの課題は残っており、例えばAFMでは蒸気による装置へのダメージの可能性が常にあり、TEMでは超高真

空中で電子線が透過するように水を準備するのが大きな技術的課題である。本研究では、それら二種類の顕微鏡法を併用することで、これまで十分に解明できなかった物理機構に迫れると考えた。さらに、グラフェンのような原子オーダーで均一性と平坦性の高い理想的材料を使用することでより確度の高い理解ができると考えた。

#### 4. 研究成果

##### 4-1 界面ナノバブル

まず、AFM の異なる測定モードである振幅変調 (AM) 方式と周波数変調 (FM) 方式についてそれぞれを高配向性グラファイト (HOPG) と水の界面に存在する気相の計測に適用した。本研究によって、気相には半球状の界面ナノバブル、界面ナノバブルよりも薄くて扁平なマイクロパンケーキ、さらにはマイクロパンケーキより薄くて気体分子が固体表面に吸着している層として二種類、一つはランダムに並んでいるが動かない非整列層、もう一つは固体表面原子に沿うように整列して動かない整列層の4種類が存在していることが明らかになった。そのうち一番大きなナノバブルを除く三種類の気相の生成機構を図3に示したが、それらの中で最も上部に形成されるマイクロパンケーキのピンニングがその下の非整列層に強く影響されることを実験で示した。また、実験技術の面では、ナノバブル以外の計測には感度に優れた FM 方式が適していることを確認したが、その FM 方式では界面ナノバブルのように高さのある気相に対しては探針が外乱として働いて正しく形状を把握することに失敗することが多いこともわかった。

この AFM 実験系を、伝熱学上の未解決問題である発泡現象に迫るべく、水を加熱して界面の気相の変化を調べたところ、マイクロパンケーキがナノバブルへ気体分子を供給しているというモデル (図4) で加熱前後の気相の形状変化を説明できることがわかった。

##### 4-2 グラフェンウォーターポケット

製作方法を図5に示したが、単層または数層のグラフェン2枚で水を挟んで互いに押し付けることで1 $\mu\text{m}$ 以下のサイズで点々と膨らんだ部分 (グラフェンウォーターポケット:GWP) が得られる。この中には水が10nm以下程度の厚さで保持されており、グラフェンの特性から真空中でも漏れることはない。すな

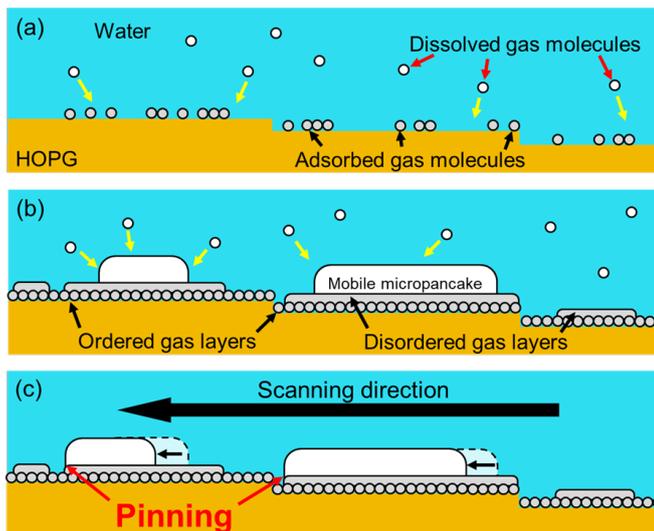


図3 半球状の界面ナノバブルよりも薄い三種類の気相の概念図、上部のマイクロパンケーキと呼ばれる気相のピンニングは下部の吸着層が引き起こしている。

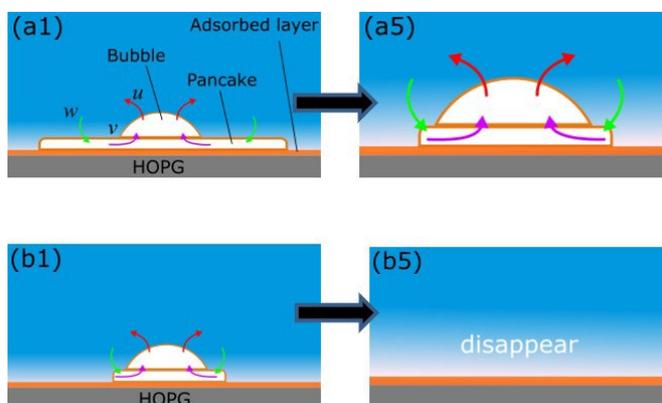


図4 加熱によって界面ナノバブルが成長する場合と消滅する場合があり、それは下部のマイクロパンケーキの大きさに依存することから、それが気体分子の供給源であると予想。

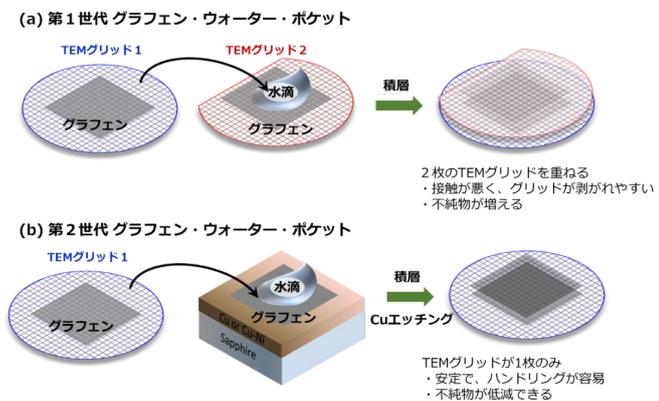
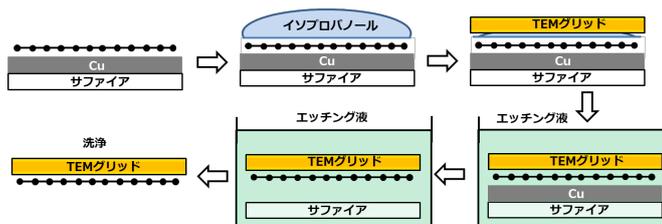


図5 グラフェンウォーターポケットの製法 (上図は CVD 合成したグラフェンを TEM グリッドへ転写する方法、下図はグラフェンの間に水を挟んで TEM 観察可能とする方法)

わち、高真空環境である TEM 観察が水に対しても可能となる。我々は、この GWP の水が電子線によって分解して水素気泡を生じさせることを用いてナノサイズの気泡の物理機構を調べた。

特に、TEM ホルダーに DENS solutions の Wildfire Chip を装着し、試料を TEM 内で加熱可能な実験系を構築して 300 度 C まで加熱しながら観察したところ GWP 内に蒸気泡は発生せず、電子線照射で生成した水素気泡についても膨張する様子はほとんど見られなかった。このことから GWP 内は大気圧と比べはるかに高圧状態になっていることが推定された。この GWP の内部圧力を直接計測する手法として採用したのは、GWP を半球状と仮定して AFM の探針で直接押した際の反力と変位から圧力を推定するというものである。結果としては、過去に他所で報告されたような内圧が GWP のサイズに依存して決まるという説明は必ずしも正しくはなく、最高 60MPa まで様々な圧力が得られたが、最大値については底半径の大きさに依存する傾向が得られた (図 6)。この結果から内圧生成の物理機構を考察し、最大圧力を計算する実験式を作ることができた。また、このような高い圧力とはならない TEM 用液体セルとして、スぺーサーを挟んでグラフェン間に水を保持するなどの方針を得ることができた。これにより、HOPG 上の AFM 計測と同じグラフェン表面で大気圧程度の水の TEM 観察を可能とする技術となるものと考えている。

#### 4-3 固気液三相界線

GWP を用いて 1nm 以下の空間精度で気泡の界面の挙動観察を行った。具体的には、水の電子線分解による気泡成長時と電子線によるグラフェンの破断による気泡収縮時に観察を行ったところ、図 7 に示したように気泡は不純物によってピン止めされるが、マクロスケールで考えられている固体面に接触した状態以外にも、数 nm 程度の液膜が間に保持された「接触しない」接触線があるということがわかった。

GWP 以外にも、Si 窒化膜に挟まれた厚さ 200nm 程度の水の TEM 観察を行ったところ、発生した水素ナノバブルが 2 個近接する状況での接触線近傍 (図 8) は、図 4 と同様の固液界面に特異な分子輸送を示唆する変化を示した。

気泡以外にも、ナノサイズの液滴を用いて接触線を実験的に考察した。具体的には、グリセロールの凝縮液滴の形状を AFM 計測したところ、直径 600nm 以下の液滴に関して、表面粗さが 0.066nm の HOPG 上では観察されなかったピンニングが表面粗さ 0.222nm の SiO<sub>2</sub> 上では観察された。すなわち、図 9 で概説するようにナノ液滴に対してはオングストロームオーダーの表面粗さが形状に強く影響することがわかった。

他にも、水の固体表面上での「すべり」をナノチャンネルや AFM を用いて実験的に計測する手法を開発し、電荷密度分布との関係などを明らかにすることができた。

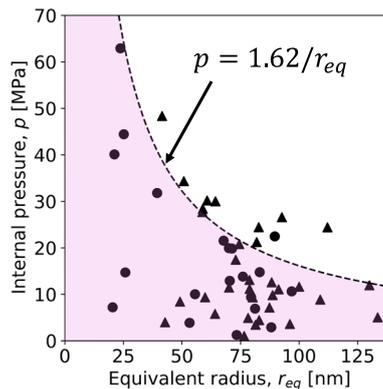


図 6 各種グラフェンウォーターポケットの圧力計測結果と最大値の実験式

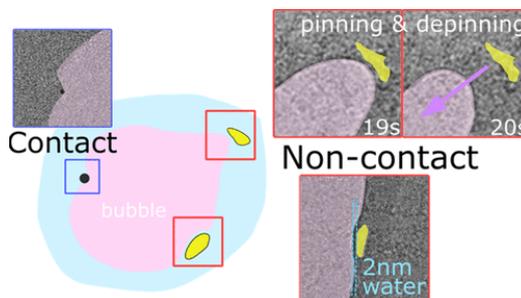


図 7 TEM 観察で明らかになった接触した接触線と接触していない接触線

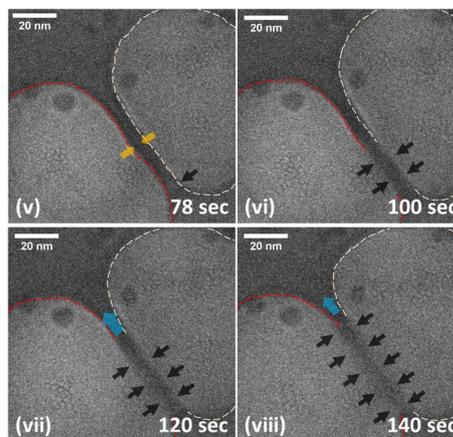


図 8 近接した 2 個のナノバブルの接触線挙動

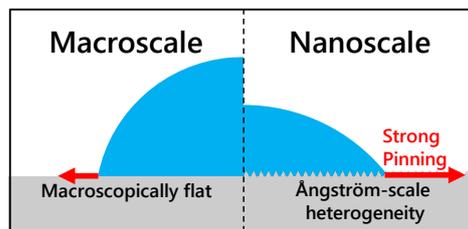


図 9 ナノオーダーの液膜に対しては固体表面のオングストロームオーダーの表面粗さが強くピンニングを引き起こす。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Kimura Ryota, Teshima Hideaki, Li Qin-Yi, Takahashi Koji	4. 巻 181
2. 論文標題 Thermally induced mass transfer between nanobubbles and micropancakes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Heat and Mass Transfer	6. 最初と最後の頁 122001 ~ 122001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.122001	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 Hirokawa Sota, Teshima Hideaki, Solis-Fernandez Pablo, Ago Hiroki, Li Qin-Yi, Takahashi Koji	4. 巻 37
2. 論文標題 Pinning in a Contact and Noncontact Manner: Direct Observation of a Three-Phase Contact Line Using Graphene Liquid Cells	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 12271 ~ 12277
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c01589	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 Chen Kuan-Ting, Li Qin-Yi, Omori Takeshi, Yamaguchi Yasutaka, Ikuta Tatsuya, Takahashi Koji	4. 巻 189
2. 論文標題 Slip length measurement in rectangular graphene nanochannels with a 3D flow analysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 162 ~ 172
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.12.048	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 Teshima Hideaki, Nakamura Naoto, Li Qin-Yi, Takata Yasuyuki, Takahashi Koji	4. 巻 10
2. 論文標題 Zigzag gas phases on holey adsorbed layers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 44854 ~ 44859
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra08861g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Koji Takahashi
2. 発表標題 Gas molecules at solid-liquid interfaces
3. 学会等名 The 7th International Conference on Micro and Nano Flows (MNF 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hirokawa Sota, Teshima Hideaki, Solis-Fernandez Pablo, Ago Hiroki, Li Qin-Yi, Takahashi Koji
2. 発表標題 In-situ observation of nanoscale bubble behavior induced by damage of graphene liquid cells
3. 学会等名 2nd ACTS - Asian Conference on Thermal Sciences (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Chen Kuan-Ting, Li Qin-Yi, Omori Takeshi, Yamaguchi Yasutaka, Ikuta Tatsuya, Takahashi Koji
2. 発表標題 The Analysis of Capillary Filling in SiO <sub>2</sub> and Graphene Nanochannels
3. 学会等名 2nd ACTS - Asian Conference on Thermal Sciences (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kimura Ryota, Teshima Hideaki, Li Qin-Yi, Takahashi Koji
2. 発表標題 Modulation of thermal transport in individual carbon nanotubes by water filling
3. 学会等名 2nd ACTS - Asian Conference on Thermal Sciences (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 正覚 雄善, Sarthak Nag, 塘 陽子, 李 秦宜, 生田 竜也, 河野 正道, 高橋 厚史
2. 発表標題 TEMを用いたナノバブルの温度応答に関する実験的研究
3. 学会等名 化学とマイクロ・ナノシステム学会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 廣川 颯汰, 手嶋秀彰, Pablo Solis Fernandez, 吾郷弘樹, 李秦宜, 高橋厚史
2. 発表標題 透過型電子顕微鏡を用いた三相界線ピンギングのナノスケール観察
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sota Hirokawa, Hideaki Teshima, Pablo Solis Fernandez, Hiroki Ago, Yoko Tomo, Qin Yi Li, Koji Takahashi
2. 発表標題 Non-diffusive molecular transport in graphene liquid cells
3. 学会等名 第59回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 手嶋秀彰, 高田保之, 高橋厚史
2. 発表標題 純水中の高配向性グラファイト表面に吸着した気体分子について
3. 学会等名 混相流シンポジウム2020
4. 発表年 2020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	李 秦宜 (Li Qin-Yi) (60792041)	九州大学・工学研究院・准教授  (17102)	
研究分担者	生田 竜也 (Ikuta Tatsuya) (70532331)	九州大学・工学研究院・技術専門職員  (17102)	

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