

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 6 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01815

研究課題名(和文) ナノバブルの合体機構の解明と新規ナノ反応場の開拓

研究課題名(英文) Elucidation of the coalescence mechanism of nanobubbles and development of novel nano-reaction fields

研究代表者

庭野 道夫 (Niwano, Michio)

東北大学・歯学研究科・学術研究員

研究者番号：20134075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノバブル(NB)界面が水分子クラスターから成る二次元配列構造であり、それぞれのクラスターの双極子モーメントがNBの内側に向き、外側が疎水性になっていることを明らかにし、クラスター間の双極子-双極子相互作用が界面張力の起源であることを示した。粒径の同じナノバブルの合体が選択的に起きるといふ実験結果を説明する物理モデルを提唱した。モデル計算により、粒径依存性合体現象と共に100nm程度のNBの寿命が長くなるという実験結果も説明できた。炭酸水を超音波照射することにより生成した二酸化炭素ガス内包NBの界面で水酸基ラジカルが形成されることを明らかにし、界面で継続的にラジカルが生成されることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノバブル(NB)界面が水分子クラスターから成る二次元配列構造であることを明らかにしたことは、NB表面の疎水性や表面負電荷を説明する上で重要な知見であり、これまで明確になっていない気液界面の界面張力の起源を解明する上でも重要な手がかりを与える。また、新規なNB合体物理モデルの提唱は粒径に依存した特異的合体現象を説明するばかりでなく、これまで解明されていないNBの長寿命性の原因を明らかにした画期的な研究成果である。さらに、炭酸水の超音波照射で生成した二酸化炭素ガス内包NBの界面で水酸基ラジカルが形成されることを明らかにした成果は、薬剤を用いない新しい殺菌法の開発に発展すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：It was shown that the nanobubble (NB) interface is a two-dimensional array structure consisting of water molecule clusters, where the dipole moment of each cluster is oriented toward the inside of the NB and the outside is hydrophobic, and that the origin of the interfacial tension is the dipole-dipole interaction between the clusters. A physical model was proposed that could explain the experimental results of selective coalescence of nanobubbles with the same particle size. The model calculations also explain the experimental result that the lifetime of NBs of about 100 nm is longer along with the particle size-dependent coalescence phenomenon. The formation of hydroxyl radicals at the interface of carbon dioxide gas-encapsulated NBs produced by ultrasonic irradiation of carbonated water was demonstrated, indicating that radicals are continuously formed at the interface.

研究分野：ナノサイエンス

キーワード：ナノバブル バブル合体 ナノ反応場 界面反応 界面構造 赤外分光法 電子スピン共鳴法 核磁気共鳴法

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ナノバブル (NB) 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など、ミクロンサイズ以上の通常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の用途開発が進められている。しかし、用途開発が先行している一方で、NB の基本的特性や機能については未解明の課題が多々あった。特に、NB が長寿命であることについては、様々な説が提唱されているものの明解な説明がない状況であった。

我々は、バブル金属の陽極酸化で形成される、100nm サイズの微細孔が規則配列した酸化物 (アルミナ) 薄膜を用い、この細孔薄膜に気圧をかけることで約 100 nm 径の NB 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)¹⁾。この手法を用いた NB に関する研究 (科研費「挑戦的萌芽研究」「H18 年度基盤研究 B」) を実施し、同じ粒径の NB 同士が合体し易いなどの特異な現象を見出した (図 2)^{1,2)}。これらの現象には NB の表面・界面が大きな役割を果たしていると推測し、より詳細な研究により NB 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。

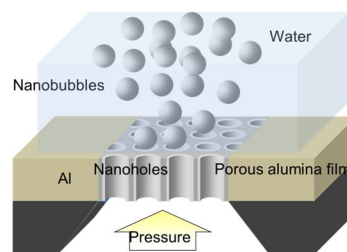


図 1 ナノ細孔加圧法に依る NB 発生。100 nm サイズの微細孔が規則配列したアルミナ薄膜に気圧をかけることで 100 nm 径の NB を発生する。

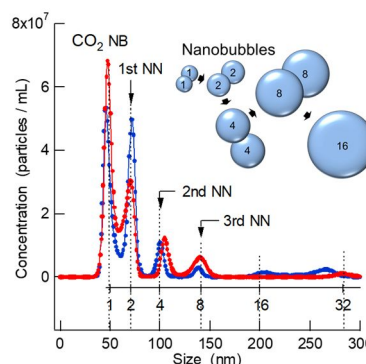


図 2 二酸化炭素ガス内包 NB の粒径分布。図中の数字は最小径 NB が何個合体したかを示している。同じ径の NB が合体を繰り返すことにより、大きな径の NB が形成される。

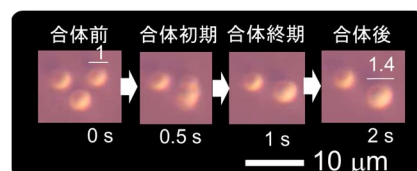


図 3 金属顕微鏡の暗視野像で観察したマイクロバブルの合体過程。二つの同じ粒径のバブルが合体することにより、大きさが元バブルの $\sqrt{2}$ 倍のバブルになる。

2. 研究の目的

本研究の主な目的は以下の通りである。

(1) NB 合体機構の解明

NB 合体の力学的・化学的・構造的駆動力を解明し、粒径の同じ NB の合体が起き易い原因を究明する。シミュレーション計算で特徴的な粒径分布を再現し、長寿命の原因を明らかにする。

(2) NB 間相互作用 (気液界面反応) の解明

NB 同士が邂逅したときに、接合界面の分子レベルの構造を明らかにし、バブル合体時に誘起される反応を多重内部反射赤外分光法 (MIR-IRAS) と電子スピン共鳴法 (ESR) によって解明する。

(3) NB・分子修飾 Si 表面相互作用 (固液界面反応) の解明

表面化学修飾した Si 表面と NB の相互作用を MIR-IRAS で調べ、NB と細胞膜との反応 (相互作用) を明らかにする。NB とリポソーム間の相互作用を MIR-IRAS で調べる。これらの研究成果を NB の殺菌効果などの作用機序の解明に繋げる。

3. 研究の方法

(1) NB 合体機構の解明【担当：馬、岩田、庭野】

粒径の同じ NB の合体がなぜ起き易いかについての原因を、現有のナノ粒子解析システムにより得られたブラウン運動軌跡追跡画像の解析から究明する。さらに、金属顕微鏡の暗視野像の観察も行い、バブルがどのような状況 (動きや粒径変化など) で合体するかを明らかにする (図 3)。バブル同士の邂逅から合体に至る微視的過程をシミュレーションによって明らかにする。特に接合界面の分子レベルの構造 (数分子層の水) と安定性 (数分子層の水から成るバブル接合面がどれ程度の拡がりまで安定に保持されるか?) を明らかにする。シミュレーション計算により、観測された特徴的な粒径分布の経時変化を再現し、さらに NB 長寿命の要因を明らかにする。

(2) NB 間相互作用 (気液界面反応) の解明【担当：馬、但木、山口、金高、庭野】

NB 同士や NB とリポソームの邂逅時に誘起される化学反応を、ESR スペクトルの詳細な解析や、赤外吸収スペクトルの解析などから解明する。

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

MIR-IRAS を用いて、NB と有機薄膜や脂質二分子膜で修飾した Si 表面との相互作用を調べる。固体表面上での NB の合体などで誘起される反応を詳細に調べ、NB の反応性を明らかにする。

4. 研究成果

(1) NB の界面構造の解明³⁾

多重内部反射型赤外吸収分光法による計測結果とクラスター計算（第一原理計算）の結果の詳細な比較を行い、NB 界面が水分子クラスター（水分子の3員環、4員環、5員環構造、[図4](#)参照）から成る二次元配列構造であることを明らかにした（[図5](#)、[図6](#)参照）。それぞれのクラスターの電気双極子モーメントが NB の内側に向くことにより、外側が疎水性になると共に親水性の OH 基が水に接しない NB の内側に向き、NB 界面が安定化することを提唱した。この界面構造モデルにより NB の諸特性（疎水性、NB 表面負電荷、ゼータ電位）を統一的に説明できた。また、このモデルでは、界面水分子がクラスター化することにより、自由水より強固な氷様の界面層を形成すると予測する。この予測は、核磁気共鳴（NMR）装置を用いて ¹H 核の縦緩和時間 (T1) を測定した結果によって裏付けられた。すなわち NMR 測定結果は、NB 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おり、提唱した界面モデルの結果に合致している。特筆すべきことは、NB 界面の硬さが $N_2 > O_2 > CO_2$ の順番になっていたことである。この結果は、内包ガスと界面水分子の相互作用の強さを反映している。すなわち、内包 CO_2 ガスの場合には CO_2 が界面の内側に向けた OH 基（[図5](#)、[図6](#)参照）と強く相互作用するために界面が脆弱になると解釈できる。提唱した界面モデルの更に興味深い点は、クラスター間の双極子-双極子相互作用が界面張力の起源であることを強く示唆していることである。これらの成果は、これまで不明であった NB 界面構造の理解に大きく貢献するばかりでなく、これまで明解な説明がない気液界面の界面張力（気水界面の場合の表面張力）に新しい解釈を提供している。以上の成果はコロイド界面の国際学術誌に公表した³⁾。

(2) NB 合体機構の解明⁴⁾

粒径の同じ NB の合体が選択的に起きるといふ我々が初めて見出した実験結果²⁾を説明する物理モデルを提唱した。このモデルでは、二つの NB が衝突したときに発生する反発エネルギーが二つの NB の粒径に依存すると共に、二つの NB 接合面積の増加とともに増大すると仮定している。さらに、その接合面積がある閾値を超えると NB の合体に至ると仮定している（[図7](#)）。ブラウン運動する NB の運動エネルギーが接合面積閾値によって決まるあるエネルギー障壁（[図7](#)の E_a ）を超えると合体に至る。重要な点は、このエネルギー障壁が粒径の小さい NB 同士の場合に大きくなることである。すなわち、小粒径の NB が見かけ上硬くなる。実際にこのモデルに基づいたシミュレーション計算を行った結果、粒径が同じ NB 同士が合体し易いことを説明できるだけでなく、100nm 程度以下の粒径の NB の寿命が長くなるという実験結果も説明できた（[図8](#)）。これまで NB の長寿命性の原因が不明であったが、本研究の結果は、この課題の解決に貢献したと確信する。以上の成果をコロイド関連の国際学術誌に公表した⁴⁾。

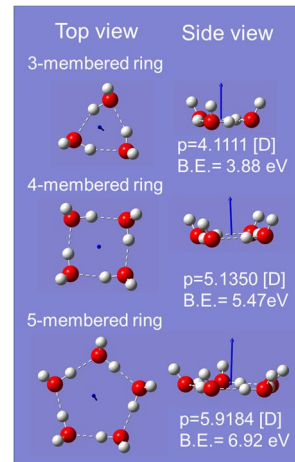


図4 NB 界面の水分子クラスター構造。クラスターは双極子モーメントを有する。

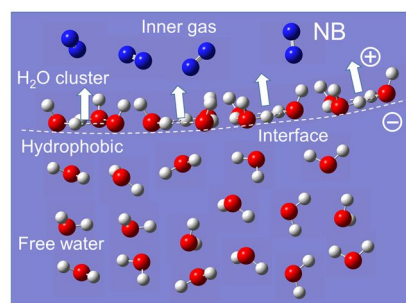


図5 水分子クラスターよりなる二次元界面構造。クラスターの双極子モーメントは NB の内側を向いて揃っている。水側が疎水性になる。

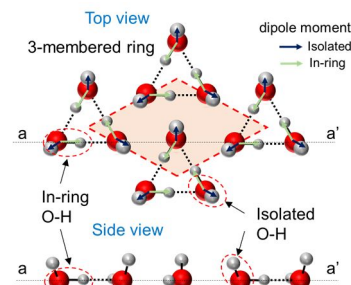


図6 3員環水分子クラスターの配列構造。水との相互作用する OH 基は NB の内側に向いている。

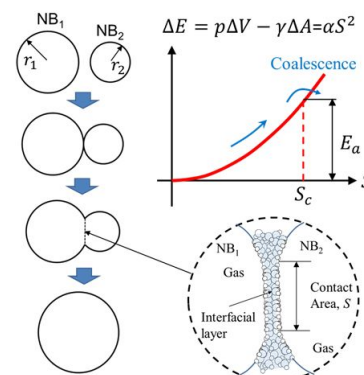


図7 NB の合体過程。接合面は二つの NB 界面層（クラスター二次元配列構造）が接した構造になっている。

(3) NB 界面反応の解明と応用⁵⁾

炭酸水を MHz 帯の超音波を照射することにより二酸化炭素ガス内包した NB を大量に生成できることを明らかにした。生成される NB の平均粒径は 100nm 以下であり、寿命(半減期)は 500 時間程度であった。大腸菌をモデル細菌としてこの NB の除菌効果を調べた結果、除菌能は NB 濃度とともに増大した。さらに、この NB の界面で生成される反応生成物を主に電子スピン共鳴法を用いて詳細に調べた結果、NB 界面付近で水酸基ラジカルが大量に形成されること(図 9)、確認された NB の比較的強い除菌作用はこのフリーラジカルによることが判明した。特筆すべき点は、ラジカル生成が長期間(1 週間以上)継続することである。すなわち、除菌能を有するラジカルが NB 界面で次々と生成していることを確認した。この結果は二酸化炭素内包 NB が薬剤を用いない新規な除菌剤として活用できる可能性を強く示唆するものである。これらの成果を超音波化学関係分野の国際的学術誌⁵⁾に公表すると共に、NB 除菌法に関する特許 1 件を登録した。

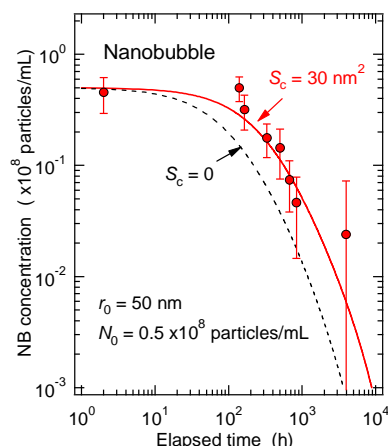


図 8 NB 濃度の経時変化のシミュレーション計算結果と実験結果。100nm 径の NB の寿命(半減期)を計算で再現できた。黒点線は粒径依存合体が起こらない場合の計算結果である。

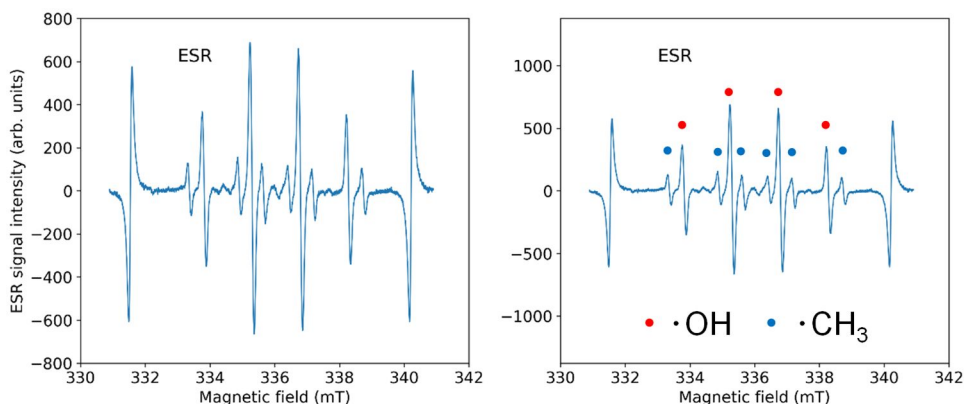


図 9 二酸化炭素内包 NB 水の ESR スペクトル。NB による水酸基ラジカルの発生を確認した。

<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.
- 3) Michio Niwano, Teng Ma, Kazuki Iwata, Daisuke Tadaki, Hideaki Yamamoto, Yasuo Kimura, Ayumi Hirano-Iwata, "Size-dependent coalescence of nanobubbles in pure water," *J. Colloid and Interface Sci.*, **652**, 1775–1783, 2023.
- 4) Michio Niwano, Teng Ma, Kazuki Iwata, Daisuke Tadaki, Kazuki Iwata, Yasuo Kimura, Ayumi Hirano-Iwata, "Size-dependent coalescence of nanobubbles in pure water," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **688**, 133530, 2024.
- 5) Takayuki Mokudai, Michi Kawada, Daisuke Tadaki, Ayumi Hirano-Iwata, Hiroyasu Kanetaka, Hiroshi Fujimori, Emiko Takemoto, Michio Niwano, "Radical generation and bactericidal activity of nanobubbles produced by ultrasonic irradiation of carbonated water," *Ultrasonics Sonochemistry*, **103**, 106809, 2024.

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 2件）

1. 著者名 Masato Yamaguchi, Teng Ma, Daisuke Tadaki, Ayumi Hirano-Iwata, Yoshihiko Watanabe, Hiroyasu Kanetaka, Hiroshi Fujimori, Emiko Takemoto, and Michio Niwano	4. 巻 37
2. 論文標題 Bactericidal Activity of Bulk Nanobubbles through Active Oxygen Species Generation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 9883 - 9891
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.1c01578	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 Niwano Michio, Ma Teng, Iwata Kazuki, Tadaki Daisuke, Yamamoto Hideaki, Kimura Yasuo, Hirano-Iwata Ayumi	4. 巻 652
2. 論文標題 Two-dimensional water-molecule-cluster layers at nanobubble interfaces	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 1775 ~ 1783
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jcis.2023.08.173	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 Niwano Michio, Ma Teng, Tadaki Daisuke, Iwata Kazuki, Kimura Yasuo, Hirano-Iwata Ayumi	4. 巻 688
2. 論文標題 Size-dependent coalescence of nanobubbles in pure water	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 133530 ~ 133530
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2024.133530	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 -
1. 著者名 Mokudai Takayuki, Kawada Michi, Tadaki Daisuke, Hirano-Iwata Ayumi, Kanetaka Hiroyasu, Fujimori Hiroshi, Takemoto Emiko, Niwano Michio	4. 巻 103
2. 論文標題 Radical generation and bactericidal activity of nanobubbles produced by ultrasonic irradiation of carbonated water	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Ultrasonics Sonochemistry	6. 最初と最後の頁 106809 ~ 106809
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ultsonch.2024.106809	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岩田 一樹, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 庭野 道夫
2. 発表標題 ナノバブル溶液における核スピン - 格子緩和時間
3. 学会等名 2021年応物秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 庭野 道夫, 山口 政人, 岩田 一樹, 馬 騰, 小宮 麻希, 但木 大介, 平野 愛弓
2. 発表標題 リポソームの合体・融合現象
3. 学会等名 2021年応物秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 馬 騰 ¹ , 山口 政人, 渡部 芳彦, 但木 大介, 平野 愛弓, 金高 弘恭, 庭野 道夫
2. 発表標題 ナノバブルの殺菌作用
3. 学会等名 2021年応物秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 二酸化炭素ナノバブル水、又は二酸化炭素ナノバブルミスト、及びその製造方法	発明者 金高弘恭、平野愛弓、但木大介、庭野道夫、竹本笑子、藤	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特許第7490901号	取得年 2024年	国内・外国の別 国内

〔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	但木 大介 (Tadaki Daisuke) (30794226)	東北大学・電気通信研究所・助教 (11301)	
研究分担者	金高 弘恭 (Kanetaka Hiroyasu) (50292222)	東北大学・歯学研究科・教授 (11301)	
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	山口 政人 (Yamaguchi Masato) (50326724)	東北福祉大学・健康科学部・教授 (31304)	

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