

令和 5 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K20405

研究課題名（和文）加熱中の固液界面のナノスケール3次元計測による発泡初期過程の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the initial process of bubble nucleation by nanoscale three-dimensional measurements of solid-liquid interfaces during heating

研究代表者

手嶋 秀彰 (Teshima, Hideaki)

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：60906220

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：液相から気相への相変化冷却は極めて高い冷却効率を実現できる一方、その最初期段階は光学顕微鏡では分解能が足りずに観察できないため多くの謎が残る。本研究では加熱中の固液界面を原子間力顕微鏡でナノスケール観察することで新たな知見の獲得を目指した。その結果、マクロスケールでは無視できていた算術平均粗さ0.2nm程度の表面粗さが、ナノスケールの流体においては接触線を強力に固定するピンニング現象を引き起こすことを明らかにした。さらに並行して透過型電子顕微鏡や分子動力学法による研究を行い、ナノスケールの液滴や気泡に関する多くの知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

沸騰現象の最初期に関連するナノバブルが安定して存在するには強力な接触線ピンニングが必要である一方、なぜ平坦な面においてピンニングが生じるのかこれまで明らかでなかった。その理由が原子レベルの表面粗さに起因することを明らかにした本研究結果は、発泡初期過程の解明に資する重要な知見である。また本成果は沸騰現象やナノバブルだけでなく、将来のナノ流路設計やその内部での流動現象の理解においても基盤的知見となる。

研究成果の概要（英文）：The phase transition from liquid to vapor allows for highly efficient cooling; however, the initial stages of this process cannot be observed using optical microscopes due to insufficient resolution, leaving many mysteries unanswered. This research aimed to gain new insights by observing solid-liquid interface during heating at the nanoscale using atomic force microscopy. As a result, we revealed that surface roughness of approximately 0.2 nm, which is negligible at the macroscale, acts as a powerful pinning site for the nanoscale fluid. We also conducted research in parallel using transmission electron microscopy and molecular dynamics simulations, obtaining valuable insights into nanoscale droplets and bubbles.

研究分野：界面工学

キーワード：接触線ピンニング ナノ液滴 原子間力顕微鏡 凝縮 蒸発 ナノ計測 固液界面

1. 研究開始当初の背景

液体が気体へと相変化する際の潜熱を利用する相変化冷却は、一般的な空冷や液冷といった単相を用いる手法に比べてはるかに高い冷却性能を持つ。電気自動車用パワー半導体やスマートフォンの高発熱密度化が進む現代社会ではその期待度がより一層増しているが、昇温から沸騰開始点までの発泡開始プロセスが依然として未解明であるため、安定した沸騰冷却開始が必ずしも保証されておらず採用に躊躇する企業も多い。

核沸騰の最初期段階はナノスケールで生じるため、真に必要な技術はナノスケールの空間分解能を持った加熱面の観察技術である。例えば従来から発泡現象の観察に用いられてきた光学顕微鏡はサブミクロンスケールが分解能の理論限界で全く足りない。近年盛んに試みられている透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた発泡のナノ観察は、電子線の照射により生じる水素気泡の研究にとどまり加熱のみに起因する相変化の観察は未だ達成されていないし、さらには厚み方向の情報が得られないため基板表面の構造や気泡の厚みといった発泡現象の理解に必要な要素を観察できないといった欠点を持つ。これらの問題を克服しうる手法として、原子間力顕微鏡(AFM)計測がある。実際に AFM の固液界面計測による、界面ナノバブルと呼ばれる撥水性表面上に存在する微小な気泡の研究は盛んに行われており、低い過熱度での核沸騰開始といった沸騰現象との関連性も示唆されている[1]。一方で、熱対流によって探針の走査が阻害されてしまうため加熱中の液中 AFM 計測は極めて難しいという根本的な問題も存在している。

2. 研究の目的

本研究では、AFM を用いて加熱面を計測し、核沸騰の最初期段階につながる知見を実験的に得ることを目的とした。研究開始当初の目的は、これまで不可能であった AFM による加熱液中のナノスケール 3 次元計測に挑戦することで、核沸騰に至るまでの固液界面での物理現象を直接観察することであった。そのために液体の熱対流を防ぐ液膜セルという新たな実験用デバイスの開発を試みたが、セルを加工する際に残留応力によって維持されてほしい部分も破断してしまい、作製に失敗することが明らかになった。異なる手法で同様のセルを作製することも考えたが、その手法の確立にはかなり長い時間を要する。そこで加熱液中の AFM 計測に固執するのは止めて、異なる手法で核沸騰開始に関連する新たな知見を得ることにした。

具体的には、ナノスケールでのピンニング現象(三相接触線を固定する現象)の起源を調査することを目的とした。このピンニング現象は固体表面の粗さや化学的不均一で生じる。核沸騰開始と密接に関係する界面ナノバブルはピンニングによって安定に存在できると示唆されている[2]一方、実はナノバブルが生成される固体面の多くはナノスケールで平坦であり接触線ピンニングが働くとは考えにくい、その矛盾は未だ手つかずのままである。そこで、異なる表面粗さを持つ基板上のナノ液滴を AFM で計測し、その接触線に働くピンニング現象を調査する。

3. 研究の方法

表面粗さが異なる 3 種類の固体面上にナノ液滴を生成させ、AFM でその形状を 3 次元計測した。得られた液滴形状から接触線に働くピンニング力を評価することで、原子スケールの不均一性がナノ液滴に及ぼすピンニング効果を調査した。

- (1) 基板：シリコン(Si)、熱酸化膜付きシリコン(SiO₂)、高配向性グラファイト(HOPG)の 3 種類を用いた。AFM で測った各基板の表面粗さ(Ra)はそれぞれ、0.268±0.040 nm, 0.222±0.033 nm, 0.066±0.016 nm であった(図 1)。どれも表面粗さは極めて小さいが、HOPG は原子レベルで平坦なグラフェンを積層した構造であるため原子レベルで平滑である。また各基板上でのマクロスケールのグリセロール液滴の接触角はそれぞれ 76.7°, 71.4°, 40.1°であった。

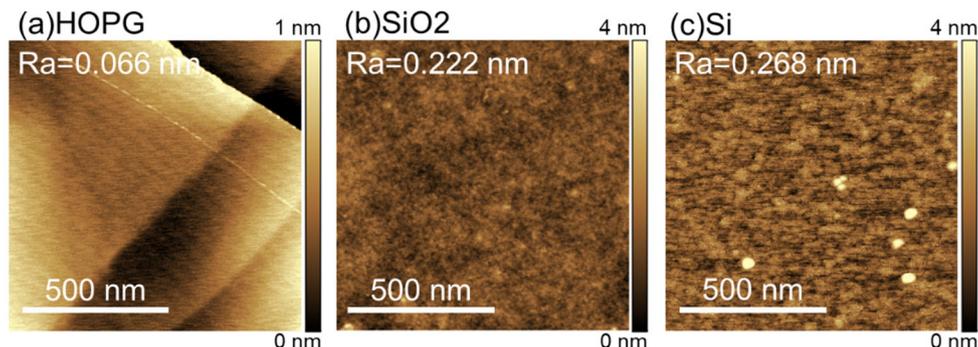


図 1 (a)HOPG, (b)SiO₂, (c)Si 表面の AFM 高さ像

(2) ナノ液滴の生成と計測：液滴には表面張力が高く蒸気圧が極めて低いグリセロールを採用した。スライドガラス上にグリセロールを滴下し加熱することで蒸気を発生させ、蒸気雰囲気にて前述の基板をかざすことでその表面にナノ液滴が生成される。計測には AFM の振幅変調モードを用いた。吸湿剤により AFM 内の湿度を 20%以下に保つことで、湿度の影響を排除した。

4. 研究成果

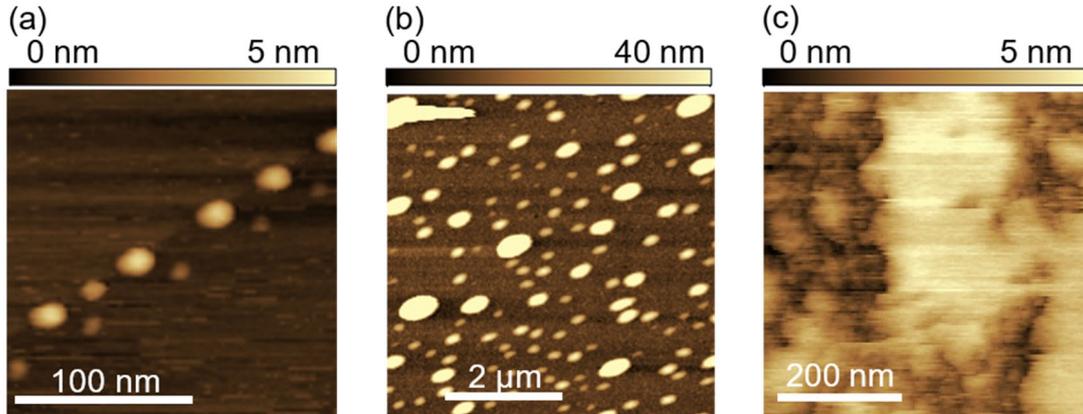


図 2 (a) HOPG, (b) SiO₂, (c) Si 表面上でそれぞれ生成されたグリセロールナノ液滴.

ナノ液滴を生成した表面上の AFM 計測によって得られた高さ像を図 2 に示す。SiO₂ と HOPG 基板上では底面径 20–700 nm の液滴が観察された。一方、Si 表面上では球形の液滴は観察されず、接触線が大きく歪んだ不定形の液滴が観察された。

液滴の断面形状から算出した接触角と接触径の関係を図 3(a)に示す。HOPG 表面上のナノ液滴の接触角はサイズに関わらず 40°前後であり、マクロ液滴の接触角(40.1°)とほとんど同じである。これは、HOPG 上のナノ液滴の接触角はマクロ液滴と同様に界面張力の釣り合いによって決まっていることを示している。一方、SiO₂ 上のナノ液滴の接触角は 13°–61°の範囲でばらついており、マクロ液滴の接触角(71.4°)よりも小さい。また、接触角ヒステリシスの範囲からも逸脱していることがわかる。さらに、接触径に対する接触角の依存性が見られるが、同じ領域を 20 分後に再計測したときには依存性が弱くなっており、液滴体積が減少する際に接触径が保たれつつ高さのみ小さくなったことを意味している。なお、この体積減少は AFM 探針に光でレーザーが照射されることで加熱され、蒸発が促進されたためだと推測される。同じ液滴を加熱前後で計測した断面図(図 3(b))を見ると、接触線の位置は変わらず高さのみ減少していることがわかる。これらの結果は、ピンニング効果に起因すると考えられる。具体的には、HOPG 基板の表面トポグラフィは理想的になめらかであるのに対し、SiO₂ の表面にはオングストロームオーダーの粗さがあることに起因している。液滴が小さくなるにつれて、気液界面全体に対する固体表面によって変形した気液界面や三相接触線の割合が増加する。つまり、液滴サイズが小さくなることでオングストロームオーダーの粗さが、接触角に影響しない弱い不均一性から三相接触線を歪ませる強い不均一性に変化し、その結果、SiO₂ 上や Si 上ではナノスケール液滴のピンニングを引き起こしたと考えられる。

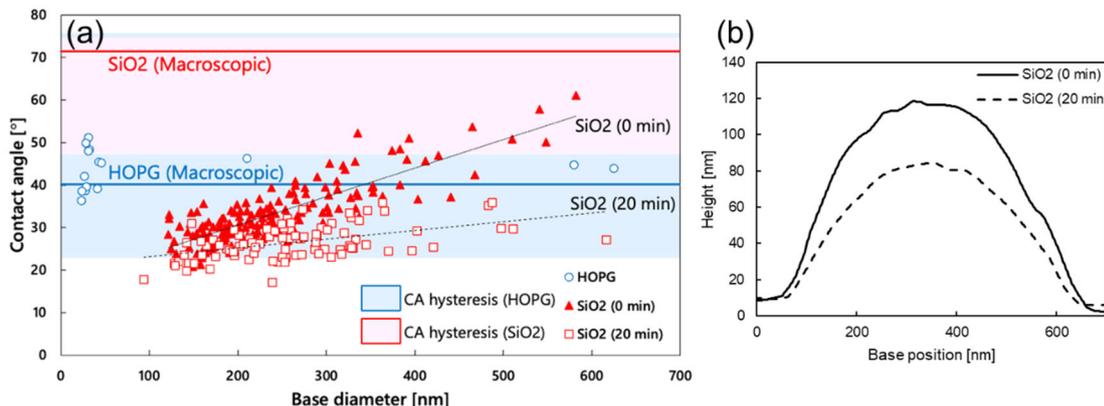


図 3 (a) HOPG と SiO₂ 表面上のグリセロールナノ液滴の接触角と接触直径の関係。青実線と赤実線はそれぞれ HOPG と SiO₂ のマクロスケールの接触角を示している。(b) 加熱前(0 min)と加熱後(20 min)の SiO₂ 上のナノ液滴の断面図

Si 基板上では HOPG や SiO₂ 上とは異なり、球形の液滴は観察されず、代わりに図 2(c) のような厚さ数 nm の不定形の薄い液滴が見られた。これら液滴の三相接触線は強く歪んでいて局所的な接触角は 3–14° であり、接触線に強いピンング力が働いていることを示している。このような強い三相接触線の歪みは SiO₂ 表面では見られなかったことから、Si 表面では実験で用いた基板の中で最も強いピンング力が働いていると考えられる。この原因は、表面粗さが最も大きいために構造的不均一によるピンングが強く働くことに加えて、Si 表面では不純物を含む自然酸化膜が表面に形成される[3]ために化学的不均一性に由来するピンングも働いたことが考えられる。

上述の分子スケール表面不均一によるピンング現象は、前述した固液界面ナノバブルの安定性を説明する重要な知見である。というのも、気泡は曲率半径に反比例して内圧が上昇することが知られているが(ラプラス圧)、界面ナノバブルはその小ささゆえに極めて高圧になり 100 ms 以内に消滅してしまうと予想されている[2]。一方で、界面ナノバブルは数時間から数日以上安定するというのが実験的によく知られた知見であり、この矛盾を説明するために多くの研究者が理論を提唱している。その中で最も受け入れられているのがピンングを考慮する理論で、具体的にはナノバブルの接触線が強くピンングされることで縮小時に高さ方向のみ小さくなるため、縮小するほど曲率半径は大きくなり内圧が減少するためさらなる溶解が防がれるという理論である[2]。実際にナノバブルに強力なピンングが働くことは実験的にも報告されていた[4]が、なぜ平坦な表面で強力なピンングが生じるかは全く理解されていなかった。本研究の知見はたとえ原子スケールの表面粗さであってもナノスケールの流体に対しては極めて強力なピンングサイトとして働きうることを示しており、界面ナノバブルの安定性、ひいては沸騰核となるナノキャビティが安定して存在できる理由を示唆する、極めて重要な知見である。

また上述の AFM のみを用いた実験だけでなく、TEM や分子動力学シミュレーションを用いたナノスケールの液体・気泡の研究も並行して行い、2 枚のグラフェンの間に閉じ込められる水の内圧や界面ナノバブルの界面張力に関して多くの知見を得ることができたことを付記しておく。

<引用文献>

- [1] Y. Nam and Y. S. Ju, “Bubble nucleation on hydrophobic islands provides evidence to anomalously high contact angles of nanobubbles”, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 103115(2008)
- [2] D. Lohse and X. Zhang, “Pinning and gas oversaturation imply stable single surface nanobubbles”, *Phys. Rev. E*, 91, 031003(2015)
- [3] N. Yabumoto, K. Minegishi, Y. Komine and K. Saito, “Water-Adsorbed States on Silicon and Silicon Oxide Surfaces Analyzed by Using Heavy Water”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 29 L490(1990)
- [4] H. Teshima, T. Nishiyama and K. Takahashi, “Nanoscale pinning effect evaluated from deformed nanobubbles”, *J. Chem. Phys.*, 146, 014708(2017)

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 1件）

1. 著者名 Teshima Hideaki, Kusudo Hiroki, Bistafa Carlos, Yamaguchi Yasutaka	4. 巻 14
2. 論文標題 Quantifying interfacial tensions of surface nanobubbles: How far can Young's equation explain?	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 2446 ~ 2455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1NR07428H	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 Heima Yuta, Teshima Hideaki, Takahashi Koji	4. 巻 14
2. 論文標題 Nanoscale Contact Line Pinning Boosted by Angstrom-Scale Surface Heterogeneity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 3561 ~ 3566
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.3c00428	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 250
2. 論文標題 Random but limited pressure of graphene liquid cells	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Ultramicroscopy	6. 最初と最後の頁 113747 ~ 113747
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ultramic.2023.113747	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2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Yuta Heima, Hideaki Teshima, Koji Takahashi
2. 発表標題 AFM Measurements of Nanodroplets Condensed on Subnano-Scale Rough Surfaces
3. 学会等名 11th International Conference On Boiling & Condensation Heat Transfer (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平間 裕大, 手嶋 秀彰, 高橋 厚史
2. 発表標題 オンゲストロームスケールの表面不均一によるナノ液滴の三相界線ピンニング
3. 学会等名 第60回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2023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
---------------------------	-----------------------	----

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