

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：17104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656155

研究課題名(和文) ナノ気泡・液滴の界面特異性の学理探求

研究課題名(英文) Liquid-vapor interface specificity of nanobubble and nanodroplet

研究代表者

長山 暁子 (Nagayama, Gyoko)

九州工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60370029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ気泡・液滴の存在を確認されているものの、理論的に説明されていない。本研究では、ナノ気泡・液滴の存在を裏つける新たな理論体系を構築し、従来のYoung-Laplace式の適用範囲を明確に示す。次に、古典的均質核生成理論の是非を検討し、ナノ気泡・液滴の発生メカニズムを科学的に解明する。さらに、新たに構築した理論体系におけるナノ気泡・ナノ液滴の界面現象を正確に記述するパラメータの物理的な意味を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The nanobubbles and nanodroplets exist stable and have been verified through various experiments. However, the experimental results are contradictory to the classical description of Young-Laplace equation. In this study, the liquid-vapor interface structure of the nanobubble and nanodroplet is analyzed and the force balance of the equilibrium nanobubble and nanodroplet are investigated. We find that at the intermolecular forces of radial component point to the liquid side to reach the force balance at the curved liquid-vapor interface and the limitation of Young-Laplace equation is clarified. An extended Young-Laplace equation with a novel term of interface tension is proposed for the nanobubble and nanodroplet.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード：マイクロ・ナノスケール伝熱

### 1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの気泡・液滴については、製造業や環境関連分野、医療分野を始めあらゆる先端技術領域で注目されている。しかし、技術開発が先行するゆえ、ナノ気泡・液滴の発生メカニズムを始め、その存在自体を十分説明できず、理論的には明確なものとなっていない。

これは、マクロの世界において当然とされている気泡・液滴内外の圧力差と表面張力との関わりが、気液界面における力学的平衡条件として、多くの教科書に記載されている Young-Laplace の式を適用していることに問題がある。Young-Laplace の式は、ナノ気泡・液滴が介在物の無い純粋な系ではその存在がほとんど不可能との予測を与えてしまう。また、古典的均質核生成理論によれば、臨界半径以下の気泡・液滴については、液中に長時間に維持・存在することができないとされる。一方、原子間力顕微鏡 (AFM : Atomic Force Microscope) を用いた研究では、固体面に生じたナノバブルが多く存在し、なかなか消滅しにくいことと報告されてきた。しかし、この場合には、固体面が疎水性を有することが必要とされ、計測結果には固体面の影響が含まれることになってしまう。また、AFM でナノバブルの不均質核生成が検証できたが、固体面から離れた液体中のナノバブルを観察した前例がほとんど報告されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、まず、ナノ気泡・液滴の存在を裏付ける新たな理論体系を構築し、従来の Young-Laplace 式の適用範囲を明確に示すことを目的とする。次に、古典的均質核生成理論の是非を検討し、ナノ気泡・液滴の発生メカニズムを科学的に解明することを試みる。さらに、新たに構築した理論体系におけるナノ気泡・ナノ液滴の界面現象を正確に記述するパラメータの物理的な意味を明らかにすることを旨とする。

### 3. 研究の方法

本研究は数 nm から数百 nm までの気泡お

よび液滴を研究対象とする。現象解明に有効な大規模分子動力学シミュレーションを用いながら、実験計測にも挑戦し、Young-Laplace 式のナノ気泡・液滴への適用妥当性ならびに新たに構築した理論式について検証する。

分子動力学計算は九州大学情報基盤センターのスーパーコンピューティングシステムの高性能並列計算機を利用して行った。均質・不均質核生成で発生した平衡状態にあるナノ気泡・ナノ液滴について、気液界面の力学構造に着目し、曲率界面のポテンシャル場が起因する界面応力の解析を行った。

実験計測については、走査型共焦点レーザー顕微鏡 (OLYMPUS 社製 LEXT OLS3000) および加熱・冷却ステージを活用し、超音波振動による発生した超純水中のナノバブルや滴状凝縮による生成したナノ液滴を観察した。

### 4. 研究成果

#### (1) ナノ気泡・液滴の力学平衡条件と均質核生成理論

半径  $R$  の気泡・液滴の気液界面における力学的平衡条件として、Young-Laplace の式、 $\Delta P = 2\sigma/R$  が知られている。ここで、 $\Delta P$  は気泡・液滴内外の圧力差、 $\sigma$  は表面張力である。300K の水に対して、表 1 に示すように、半径 100nm の気泡・液滴の内外圧力差は約 1.4Mpa ( $\approx 14\text{atm}$ ) と見積もる。一方、分子動力学解析では、気泡内外の圧力差と温度差はさほど大きくない結果を得た。また、曲率界面

表 1 300K における水のナノ気泡・液滴の圧力・温度差の理論予測値。

Radius	$\Delta P$	$ S_R $
[nm]	[kPa]	[kPa]
1	143380	143470
10	14338	14435
100	1434	1532
1000	143	241
10000	14	112

\* Surface tension  $\sigma = 71.69 \times 10^{-3} \text{N/m}$

のポテンシャル場が起因する気液界面応力  $S_R$  を考慮すれば、ナノバブルの力学平衡条件を構築できることが分かった。

$$\Delta P = 2\sigma/R + S_R \quad (1)$$

ここで、 $S_R$  は周囲液体・気体から気液界面に作用する単位面積あたりの体積力で、本研究では気液界面応力と呼ぶ。気液界面層に生じる気液界面応力は界面曲率に依存し、気泡・液滴半径が小さくなれば増加するが、半径が大きくなると小さくなって、式(1)が Young-Laplace の式に帰着する。

Young-Laplace の式に基づいた均質核生成理論によれば、平衡状態において、気泡核または液滴核が生成された場合の臨界半径  $R_b$  または  $R_d$  を求めることができる。気泡核を例として、臨界半径は次のように記述される。

$$R_b = \frac{2\sigma}{P_{sat}(T_l) \exp\{v_l[P_l - P_{sat}(T_l)]/RT_l\} - P_l}$$

しかし、300K の水に対して、いかなる半径であっても気泡核の生成ができないようになる。ここで、Young-Laplace 式の代わりに、式(1)を均質核生成理論に適用すると次式が得られる。

$$S_R = \frac{2\sigma}{r} - P_{sat}(T_l) \cdot \exp\left[\frac{v_l(P_l - P_{sat}(T_l))}{RT_l}\right] + P_l \quad (2)$$

式(2)より、ナノ気泡・液滴の気液界面応力の理論値を物性値より予測できる。大気圧下の 300K の水に対して、表 1 に示すように、水のナノ気泡・液滴の気液界面応力の予測値は半径 1nm でおおよそ 143MPa となり、半径の増加とともに減少する傾向を示す。半径が 10  $\mu\text{m}$  で  $\partial S_R/\partial R$  が 0 になるため、Young-Laplace の式が 10 $\mu\text{m}$  より大きい気泡・液滴に適用できることが分かった。すなわち、ナノ気泡・液滴は周囲液体・気体から気液界面に作用する単位面積あたりの体積力によって維持され、その存在は可能である。

## (2) 分子動力学計算

分子動力学計算によれば、気泡は内部に存在する分子は極めて少なく、超高温高圧とは

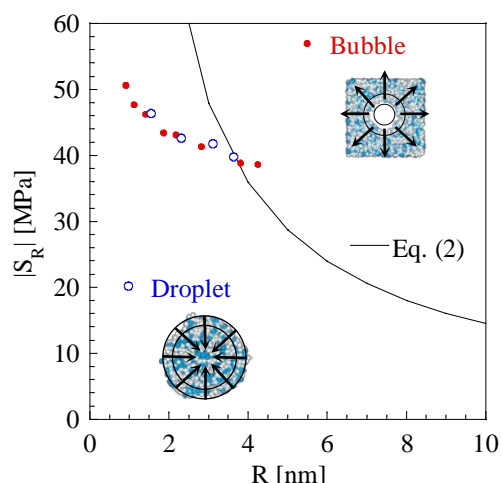


図 1 水のナノ気泡・液滴の半径による気液界面層における界面応力の変化 (分子動力学シミュレーション結果)

考えにくい状況にある。むしろ、圧力も温度もさほど差がなく、気液界面層の分子が気泡・液滴内外の液体分子からの分子間力によって界面を形成・維持される結果となる。補正項として式(1)に加えた気液界面応力  $S_R$  に着目し、分子動力学法によって解析した 300K の水の結果を図 1 に示す。気泡・液滴半径が小さくなれば増加するが、半径が大きくなると小さくなって、式(2)による理論予測値と定性的に一致することが分かる。

## (3) 実験計測

超純水の中に発生したナノバブルを走査型共焦点レーザー顕微鏡 (SCLM : Scanning Confocal Laser Microscope) により観察した画

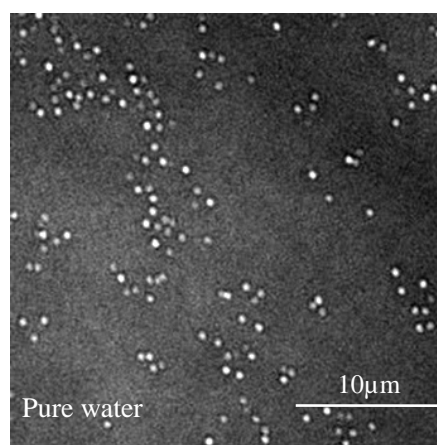


図 3 常温常圧における純水中のナノ気泡の走査型共焦点レーザー顕微鏡画像例

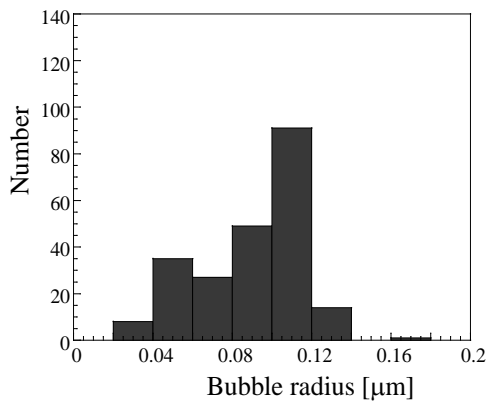


図4 常温常圧における純水中のナノ気泡の気泡径の数密度分布例

像を撮影した。図3に30μm×30μmの領域で撮影した画像の一例を示す。撮影した画像を解析するによって、ナノ気泡の半径や個数を計測し、気泡径の数密度分布を得た(図4)。発生したナノ気泡の半径は、おおよそ80nmから240nmの範囲にあり、平均粒径はおおよそ100nmとなる。このようなサイズのナノ気泡は、前述の通り、従来では安定的に存在できないとされてきた。

図3に示すナノ気泡は超音波照射より発生され、超音波を照射する前に、超純水の液中にはナノ気泡が存在しなかったことを確認した。超音波を照射している間および照射した直後は、肉眼で少量なマイクロバブルを観察したが、浮力によって上昇し、超音波照射を停止して5分後にはほぼ液中から抜け出したことを確認した。照射後一定の時間間隔で実験観察し、数日を経ても、数ヶ月を経ても、浮力の影響を受けず、ナノ気泡が図3と

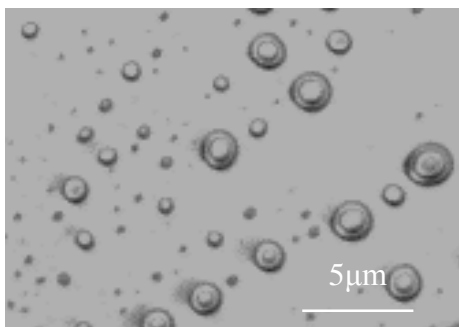


図5 大気圧下における凝縮面のナノ液滴の走査型共焦点レーザー顕微鏡画像例

同じように液中に多く分布する様子を観察できた。また、その平均半径はほぼ一定に維持しており、時間によらずに安定的に存在することも分かった。この実験事実は、式(1)および式(2)に裏付けられているからだと考えられる。

大気圧条件において、加熱・冷却ステージを用いて観察したSi表面に凝縮したナノ液滴の画像を図5に示す。温度条件を一定にすれば、ナノ液滴も安定的に存在できるが、不均質核生成のため、加熱・冷却による固体面の影響を受けやすい現象である。関連する分子動力学解析を行っており、不均質核生成における気液界面応力の詳細を調べるのが今後の課題である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計2件)

- ①中尾 政也, 長山 暁子, 鶴田 隆治, 超純水中のナノバブル, 日本機械学会九州支部第67期総会・講演会, 2014年3月, 北九州.
- ②西原 啓介, 長山 暁子, 鶴田 隆治, 液滴の三相接触界面に関する分子動力学シミュレーション, 日本機械学会九州支部第67期総会・講演会, 2014年3月, 北九州.

[図書] (計1件)

長山 暁子 他, 日本熱物性学会編, 養賢堂, ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック, 第5章第2.2節「ナノバブルの表面張力」, pp. 315-318, 印刷中.

[その他]

<http://www.heat.mech.kyutech.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

長山 暁子 (NAGAYAMA GYOKO)  
九州工業大学・工学研究院・准教授  
研究者番号: 60370029