

# ナノメータースケールの大きさの微小気泡の物理と化学

## Physical Chemistry of Nano-Meter Scale Small Bubbles

プロジェクト代表者：曾越宣仁（理学部基礎化学科・助手）

Norihito Sogoshi,  
Department of Chemistry, Faculty of Science,  
Research Associate.

### プロジェクトの目的

炭酸飲料をグラスに注ぐと、水中をたくさんの細かい泡が舞い上がる。この泡は水中に過飽和したガスを取り込んで成長していくが、生まれたばかりの泡は一体どのような姿なのだろうか？この疑問に対する一つの答えとして、原子レベルで平坦な表面を持つ基板を水に浸して、タッピングモードで駆動した原子間力顕微鏡(AFM)で拡大してみると、非常に小さい気泡（最小 10 nm 程度）が密に発生している事が最近の研究で明らかになった。（図 1;申請者らによる）このスケールではもはや気泡中の分子の数はおよそ 1000 個程度と、数えられるレベルである。熱力学的には不安定なはずのこのような小さな泡（ナノバブル）がなぜ存在できるのか、その内部はどのような状態なのかについて興味を持たれるが、まだ研究は十分進んでいない。申請者らはこの現象に興味を持ち、AFM による形状の測定、および全反射プリズム(ATR)を用いた赤外分光による気泡内部の状態の分析に取り組み始めた。未公表ながら、すでに気泡の外形をなす固—気—水 3 相の接触線の張力の推定や、従来疎水性の表面にしかナノバブルは発生しないと考えられてきたが、より親水性である金の表面にもナノバブルが生じてい

る事を新たに見つけるなど、研究を蓄積しつつある。

以上のような背景から、本プロジェクトでは次の点を目標とした研究を行った。

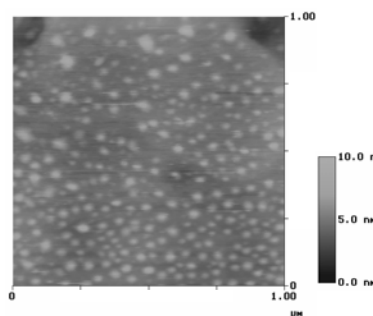


図1 金(111)面上に形成したナノバブルの AFM 像。この実験条件では半径 20nm 程度、高さが 5nm 程度であった。

- (1) AFM によるナノバブルの形状、弾性の測定から、面張力、線張力などの界面エネルギーといった熱力学的なパラメーターを得て、バブルの安定性について考察する。
- (2) ATR プリズム上にナノバブルを形成させて赤外分光法で測定し、バブルの内部状態についての情報を得る。ここで明らかにしたい点は、気泡の組成である。AFM では形状と弾性の情報は得られるが、成分については何も分からない。また吸収の線幅の議論から、気泡内の圧力を見積もることができる。ナノバブルでは表面張力が半径に反比例して効いてくるために、内部の圧力が 10~100 気圧程度と予想される。分光を用いる事でこれらの点を明らかにしたい。

## 結果

目的(1)について、次のような結果を得た。清浄金表面を 1 気圧の大気を飽和した水中に浸すと、1-10 nm 程度の非常に小さな気泡を発生させる事が出来る。Q 値制御したタッピングモード原子間力顕微鏡(Q-controlled tapping-mode AFM)を使い、柔らかな気泡をできるだけ変形させない条件で、形状

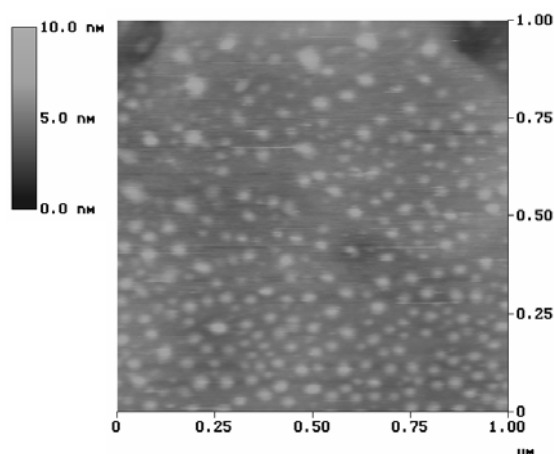


図2 清浄金表面(111)面上に発生したナノバブルの AFM 像。

を測定した(図2)。このような小さな気泡の形状を支えるパラメーターには、巨視的な気泡での界面張力にくわえて、通常無視されている線張力を考える必要がある。線張力とは、固・液・気の3相の接触線すなわち気泡の周囲の円弧に沿って働く力である。微小な気泡では線張力 $\tau$ を考慮した接触角 $\theta$ は変形 Young

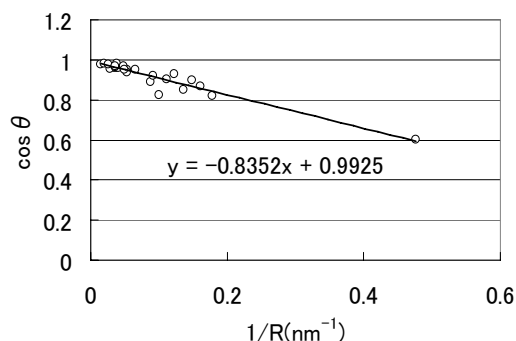


図3 半径の逆数に対する接触角のプロット。

の式(1)で記述される。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \cos \theta + \frac{\tau}{R} \quad (1)$$

ここで、 $\gamma_{SL}$ 、 $\gamma_{SG}$ 、 $\gamma_{LG}$  はそれぞれ固液、固気、気液界面の界面張力で、 $R$  は気泡の曲率半径である。図2などから多くの泡について、気泡半径と固・液・気界面の接触角  $\theta$  と曲率半径  $R$  を求め、接触角の余弦  $\cos \theta$  をプロットすると直線が得られた (図3)。この直線の傾きと、既知の界面張力の値を使って、線張力が  $\tau = 6.0 \times 10^{-11} \text{ N}$  と求まった。正の線張力は気泡の接触している円周を広げる働きをする。すなわち微小な気泡が界面張力により押しつぶされるのに対抗する作用を持つ。

一度発生させたナノバブルを、水にアルコールを添加して気体の溶解度を下げる事で、成長させる事ができる。その結果を図4に示す。気泡は 100~300 nm と、図3と比べて大きくなった。すなわちアルコールを添加することで、気泡が 10倍以上大きくなる事が分かる。球体には見えない気泡も存在しているが、その理

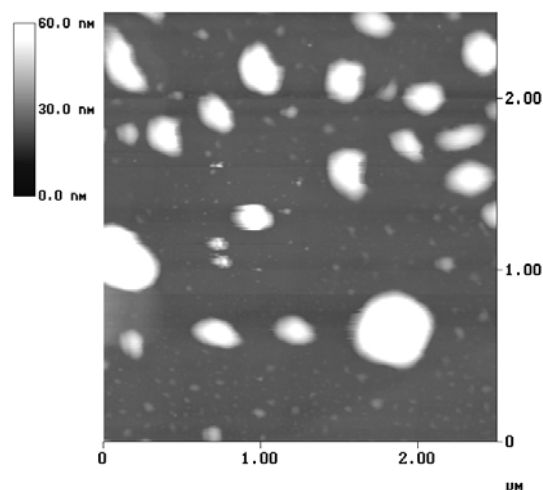
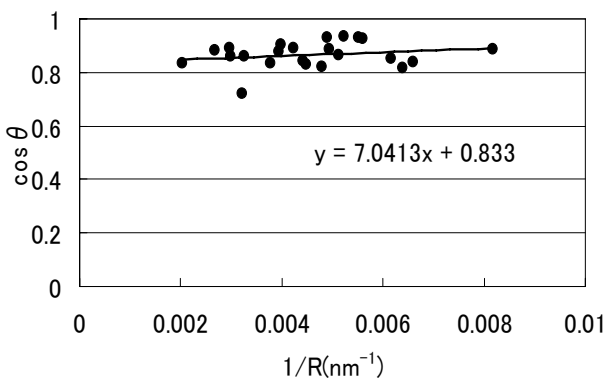


図4 アルコールを添加して、成長させた金(111)面上のナノバブル。

由はまだ分かっていない。この大きいサイズの気泡についても、線張力の計測を行った。この場合、式(1)から、大きい気泡において線張力は無視できるはずと予想される。図5に測定結果を示す。予想通り、気泡半径が変化しても、接触角はほとんど一定という結果が得られた。ただし、気泡形状がいびつなため、それほど良いフ



イッティングは得られていない。傾きはわずかに正であり、これは小さいサイズの気泡とは異なっている。この原因については現在検討中である。

目的(2)については次のような研究を行った。図5の AFM 像に示すように極めて平坦な Si ウェーハを準備した。ナノバブルの観測には疎水性でかつ

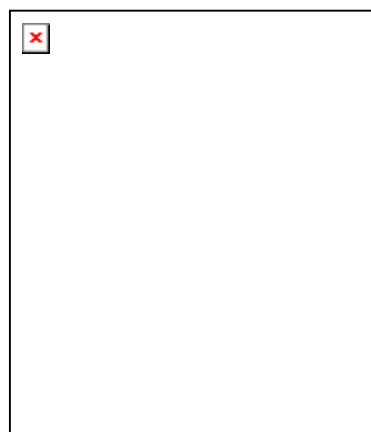


図5 清浄 Si(100)面の大気中 AFM 像。表面の荒さは 5nm より小さい。

極めて平坦な表面を必要とする。金と比べて、平坦な Si 表面を準備する事はやや難しいが、AFM 観測に適した清浄 Si 表面を準備できた。この Si 表面をフッ酸で疎水化処理をした。この基板を CH<sub>4</sub> を飽和させた水に漬け込み、CH<sub>4</sub> ナノバブルを発生させた。図6に示すように 50~100nm 程度の大きさのナノバブルが高密度に発生する事を確認した。次に、発生したナノバブルの分光を試みた。疎水化処理を

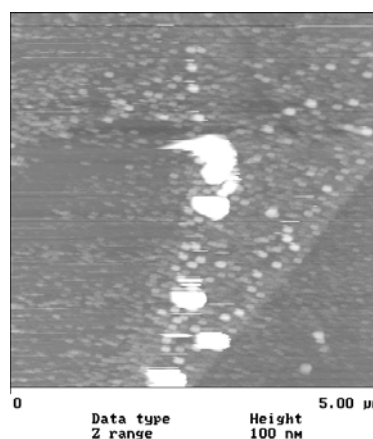


図6 清浄 Si(100)面に発生した CH<sub>4</sub> ナノバブル

行った Si 全反射プリズムの表面を CH<sub>4</sub> を飽和した水に浸けて、赤外分光器により測定を行った。残念ながら、分光器の感度の不足により、ナノバブルを検出する事はできなかった。現在のところ、感度を向上する為に次のような工夫を行っているところである。(1)気体をメタンから一酸化炭素に変更し、赤外の振動子強度を増加する。(2)より水への溶解度の大きいブタンガスを用いる。これらの実験は現在も継続中であり、結果が期待される。

## 結論

水中の清浄金表面のナノバブルの大きさ、形状が、気体の水への溶解度を帰る事で変化する事が分かった。その解析により微小な気泡にだけ現れる線張力を測定できた。清浄 Si 表面においてもナノバブルの発生を新たに確認した。さらに赤外分光により詳細を検討しているところである。