

## 水の気液界面のナノスケール直接観察

塘, 陽子

<https://hdl.handle.net/2324/2236235>

---

出版情報 : 九州大学, 2018, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 塘 陽子

論 文 名 : 水の気液界面のナノスケール直接観察

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

ナノスケールの空間に閉じ込められた流体はこれまでのマクロスケールでの流体力学および熱力学では説明することができない現象を起こしうる。なぜならば、ナノ空間内では原子・分子レベルの相互作用が物理現象に大きな影響を与え、古典理論で使われているバルクの物性や流動様式は適応できない可能性があるからである。そこで、ナノ空間に閉じ込められた流体の物理現象を分子・原子レベルで理解する新しい学問「ナノフルイディクス」が生まれ、その現象の理解と理論の構築に向けて研究が行われている。これまでに分子動力学シミュレーションを中心とした理論的研究によってナノ空間特有の流体现象がいくつか明らかにされてきたが、スケールの小ささゆえに実験は困難であり実験データが不足している。特に、ナノスケールの気泡の発生・成長過程、カーボンナノチューブ(Carbon nanotube: CNT)のような一次元ナノ空間内部の水の気液界面形状および挙動をナノオーダーの空間分解能で直接観察した例は数件しか報告されていない。ナノフルイディクスという新しい学問を開拓・構築するためには、シミュレーションによる理論的知見だけでなく、実験的知見も共に広げることが必要不可欠である。そこで本研究では、近年開発された **Liquid cell electron microscopy** を用いた気泡の発生・成長過程の直接観察および CNT 内部の水の直接観察により、流体现象を支配する気液界面挙動に関して実験データの収集とその理解を目指す。

本論文は全4章から構成される。第1章では本研究の背景とナノスケールの流体に関するこれまでの研究について述べた。

第2章では透過型電子顕微鏡(Transmission electron microscope: TEM)を用いて  $\text{Si}_3\text{N}_4$  膜の窓を持つ液体セル内で水の放射線分解によって発生するナノバブルのその場観察を行った。その結果、見かけの直径が 4 nm–8 nm の気泡の発生から成長までを連続して観察することに成功した。また、フレネルフリッジ法を開発して二次元の TEM 画像から核生成位置を三次元的に把握し、600 nm–1000 nm の厚さの水の液膜の中では最初に不均質気泡核生成が起こりその後で均質気泡核生成が起こることを明らかにした。不均質気泡核生成によって発生した気泡は周囲の気泡と干渉して合体を頻繁に繰り返しながら成長し、ある程度成長すると気泡と気泡の間の液膜は安定化して合体を遅らせることがわかった。さらにナノバブルの核生成と成長速度にはオストワルドライピング効果の影響が顕著であり、オストワルドライピング効果によって不均質気泡核生成は抑制されること、表面ナノバブルの平均成長速度は拡散よりも水の放射線分解に律速されることを明らかにした。

第3章では、液体セルよりもさらにスケールの小さい一次元ナノ空間内での水の気液界面挙動の直接観察を行った。まず、表面に凹凸を持ち両端が開いた高温で熱処理されたカップスタックカーボンナノチューブを親水化処理した後に水中分散させ、その分散過程で CNT の内部空間に閉じ込められた水を TEM を用いて直接観察することに成功した。その結果、TEM 内の超高真空環境にさらされているにも関わらず CNT の内部では水が完全には蒸発せずに残っていた。水は内壁に架橋

された薄膜の状態あるいは多数の表面ナノバブルを含む状態で安定していた。CNT内の水の蒸気圧降下は Kelvin 方程式と Disjoining pressure では説明することができず、また内壁に架橋された純水薄膜の厚さはこれまでのマクロな実験結果および古典理論によって予測される値よりも一桁以上小さく薄膜の安定性も DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理論では説明できないことがわかった。そこで本研究ではこれらの既存の理論で考慮されていないナノ空間に閉じ込められた水の強い分子間相互作用を加えたモデルを提案した。また、架橋された液膜が破断するときの様子を高い空間分解能および時間分解能で観察することに成功し、液膜の破断には二段階あることを示した。さらに、CNT内に水が比較的多く残る場合に水中での表面ナノバブルの合体・成長を観察し、ナノバブルの三相界線の挙動は内壁表面の影響を強く受けることを明らかにした。本研究で新たに発見した気液界面の安定性と挙動の物理機構を完全に理解するためには分子動力学シミュレーションによる分子・原子レベルでの理論的知見が必要であるが、扱う分子数や時間スケールを考えると容易なものではなく、今後の計算機環境の進展を待つ必要がある。本研究で得られた観察結果は予想されていない全く新しいナノフルイディクス特有の現象を示す重要な実験データであり、基盤的知見としてその価値は大きいと考えている。

最後に第4章で本論文全体の総括を記した。