

# 固液界面ナノバブルと吸着気体分子層に関する実験的研究

手嶋, 秀彰

<https://hdl.handle.net/2324/4060171>

---

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士  
バージョン :  
権利関係 :

氏 名 : 手嶋 秀彰

論 文 名 : 固液界面ナノバブルと吸着気体分子層に関する実験的研究

区 分 : 甲

## 論 文 内 容 の 要 旨

固体と液体の界面をナノスケールや分子スケールから正しく理解することは種々の工学分野における基盤的知見として切望されている。近年、固液界面には界面ナノバブルと呼ばれる薄い気相が存在することが発見され、その存在を考慮することで固液界面での不可解な物理現象を説明できることから多くの実験的・理論的研究が行われている。しかしながら、界面ナノバブルには依然として未解明な性質が多く、なぜ安定的に存在できるかという最も基本的な議論にさえ決着がつかない。加えて、最近の原子間力顕微鏡(Atomic force microscopy: AFM)の進歩により、固液界面には半球状のナノバブルよりさらに平坦で薄い気体分子の吸着層が形成されていることが明らかになっている。このような固液界面のナノスケールの気相の物理を探求していくには、精緻な界面計測に基づいた実験的知見を積み重ねることが必要不可欠である。そこで本研究では、AFMの計測モードの中でも、高さ像計測と探針-試料間距離と探針に働く力の関係をプロットするフォースカーブ計測を同時に行えるピークフォースタッピング(Peakforce tapping: PFT)モードと、極めて計測感度が高い周波数変調(Frequency modulation: FM)モードの2種類を使い分けることで、固液界面の気相の構造や挙動の理解を目指した。

本論文は全5章から構成される。第1章では本研究の背景と界面ナノバブルや吸着気体分子層に関するこれまでの研究について述べた。

第2章では、AFM走査に用いる探針の濡れ性が界面ナノバブルの計測に与える影響を調査した。具体的には、撥水性、親水性、未加工(中間の濡れ性)の探針を作製し、PFTモードによって高配向性グラファイト(Highly ordered pyrolytic graphite: HOPG)/純水界面ナノバブルを計測した。フォースカーブを分析することで、撥水性および未加工の探針は気液界面を貫き、探針表面に形成された三相界線から表面張力由来の斥力・引力が働く一方、親水性の探針の周囲には常に薄い液膜が存在しつつ変形した気液界面の復元力が斥力として働くとわかった。次に、得られた画像からそれぞれの探針がナノバブルの気液界面を貫く深さを定量的に計測した。その結果、親水性の探針はほとんど界面ナノバブルを貫かず、その形状を正しく計測することができた。したがって、親水性探針を用いたAFM計測が界面ナノバブルの計測に最も適していると言える。

第3章では、PFTモードによってHOPG/純水界面のナノバブルを観察した。強い力で固液界面を走査することで、界面ナノバブルの変形・合体を促した。界面ナノバブルに働くピンギング(固気液三相界線を固定する現象)を定量的に評価するために、三相界線に働く単位長さあたりの力"ピンギングフォース"を導入してYoungの式を拡張した。評価の結果、界面ナノバブルのピンギングフォースはそのフットプリント半径に依存している一方、強い力での走査による変形後はその依存性が弱くなるとわかった。次に、変形時にフットプリント半径が縮小するバブルと拡大するバブルの違いを、ピンギングフォースとオストワルドライブニングを考慮することで説明した。さらに、合体した界面

ナノバブルの安定性を表面張力の性質とピンングを考慮して議論した。最後に、ピンングフォースがフットプリント半径に対して依存性を持つ理由を説明するために界面ナノバブルの生成メカニズムを提唱した。この章で得られた結果は、ナノスケールにおいては表面張力よりもピンングが支配的に働くことを示唆しており、マイクロ流体デバイス等に重要な知見となる。

第4章では、HOPG/純水界面をFMモードで計測し、界面ナノバブルよりも薄い吸着気体分子層や固液界面近傍に現れる水分子密度が垂直方向へ周期的に変化する構造(水和構造)を観察した。まず、探針の振動振幅を小さくして計測感度を向上させることで、HOPGの結晶構造に沿って気体分子が整列した層(整列層)と、その上に気体分子がランダムに吸着した層(非整列層)の観察に成功した。また、非整列層の上に生成された平坦な気相(マイクロパンケーキ)は探針の動きに沿って動くことがわかった。整列層と非整列層はHOPG表面に強く吸着することで固体表面として振る舞うと仮定することで、マイクロパンケーキの移動が下層の非整列層の縁で制限される理由を説明できた。次に、吸着気体分子層がある場合と無い場合のHOPG/純水界面を観察することで、水和構造と吸着気体分子層の関係性を明らかにした。具体的には、フォースカーブの計測感度を高めた周波数シフトカーブを取得し比較することで、吸着気体分子層は水和構造内の水分子が疎な領域に位置し、水分子が密な領域(水和層)に挟まれていることが示唆された。また、観察された3層の気体分子層のうちHOPG表面から2層目までは水和層とファンデルワールス引力による束縛が強く働く整列層であり、3層目はそれらの束縛が弱く働く非整列層であるとわかった。最後に、気体分子層が存在する場合と存在しない場合のグラファイト近傍の水和構造を提案した。界面ナノバブルに比べてこれまで十分な研究が行われていないマイクロパンケーキや整列層および非整列層に新たな実験的知見を与えたことは大きな価値があると言える。

最後に第5章で本論文全体の総括を記した。