

# マイクロバブル・ナノバブルのSEM 中その場生成

～電子顕微鏡で水中に微細な泡を作り、そして見る～

高度産業科学研究所

高原光司(M1), 鈴木哲

## マイクロバブル・ナノバブルとは

マイクロバブル・ナノバブルはファインバブル・ウルトラファインバブルとも呼ばれ、農業、水産業、洗浄、工場の排水処理、シャワー、洗濯機など様々な分野で品質向上、効率化に役立っている。しかし、このような水中に存在する微細なバブルはそのサイズや真空装置との相性の悪さから分析が困難であり、多くの謎に包まれている。

## 研究目的

○走査電子顕微鏡(SEM)を用い、電子照射でマイクロバブル・ナノバブルをその場生成し、それを直接観察する。

従来の電子照射によるバブル生成・観察例

→TEM中の大線量の照射によるもののみ

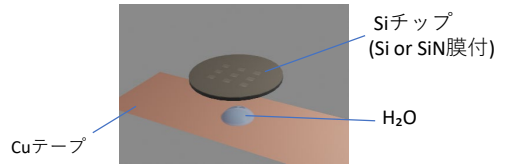
- ・SEM中のバブル生成例は無い
- ・SEMによるナノバブル観察例も無い



本実験で使ったSEM  
JEOL: JSM-6700F

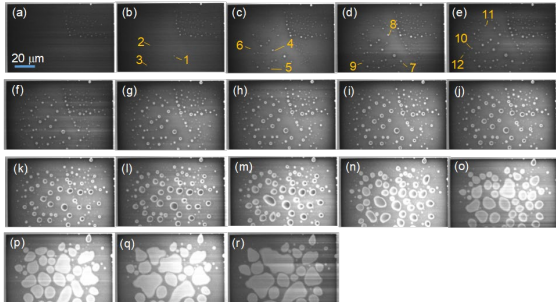
## 観察試料

Cuテープの接着面上に純水の液滴をたらしその上に、SiあるいはSiNの15~30nmの膜(電子透過窓)が貼ってあるSiチップをのせて純水を封じし、試料とした。



## SEM中のマイクロバブルの生成

### マイクロバブル・ナノバブルのSEM中その場生成

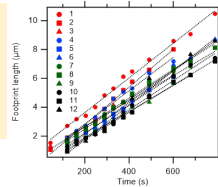


SEM観察(加速電圧:5 kV)によりナノバブルが生成される。更に照射を続けると成長し、隣接するバブルとぶつかった場合には合体も確認された。また本研究で観察されたバブルは膜表面上に形成されたサーフェスバブルである。

以下にバブルの成長過程と断面SEM観察例の動画を掲載している。  
[https://youtube/YcWygf\\_lzTc](https://youtube/YcWygf_lzTc)

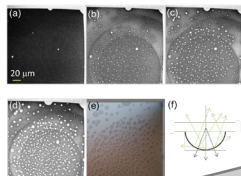
### バブルの成長速度と成長モデル

右図は、上で示したバブルの直径の時間依存性(合体前)を示したグラフである。バブル径は照射時間に対してほぼ直線的に増加しており、サイズの変化にかかわらず成長率はほぼ一定であった。バブルの体積は時間の3乗に比例する。



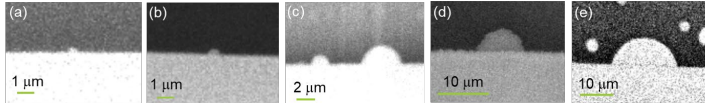
### SEMの照射線量率

本研究で用いた最小の照射線量率は  $1.3 \times 10^{11}$  e/cm<sup>2</sup>・sであり、既存のTEMの研究に比べ5~7桁小さい。これにはセル内の圧力を低く保つことが重要であると考えられた。なお本研究では周りの水より密度が小さいバブルが白く(明るく)観察されている。これは(f)に示すようにバブルと水の境界面での二次電子の発生が原因と考えられる。

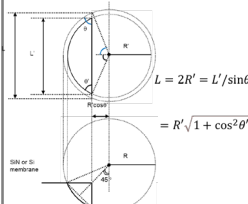


## バブルの形状

### バブルの断面観察による形状の推定



本研究で観察されたバブルの断面を観察したところ、サイズによらず半球状だった。今回観察できた断面像69個の平均接触角69°であった。→これまでのAFMの研究ではサーフェスバブルは扁平と報告されていたが、本研究では扁平なバブルは一例も観測されなかった。



バブル断面図のトプビュー(上)とサイドビュー(下)

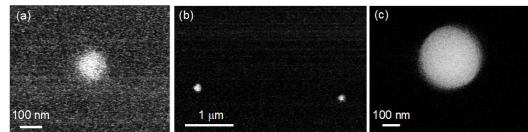
### バブルの曲率半径

エッジバブルのラプラス圧力などの物性は実曲率半径Rによって決定される。

左図による幾何学的考察により、断面SEM観察から求めたR'を実曲率半径Rに変換した。その結果、θ'が大きい場合にほぼ差がないことがわかった。つまり断面SEM観察から求めたR'はほぼ実曲率半径Rに等しい。

## ラプラス圧とバブルの寿命

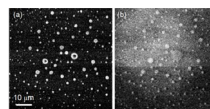
### ナノバブルのラプラス圧



$$\text{ラプラス圧} \propto \frac{1}{R}$$

バブル中のガスにはその曲率半径に応じて表面張力によるラプラス圧がかかる。従来観察された扁平なバブルと違い半球状のバブルはRの小ささからラプラス圧が高くなり、上のようなL'=100 nmのバブルのラプラス圧はおよそ25気圧と見積もられた。

### バブルの寿命



(a)は生成直後のSEM像  
(b)は(a)の三日後に観察された。  
白いノイズが入っているのはチャージアップの影響である

大きなラプラス圧はバブル中のガス分子を水中に拡散させバブルを消失させる方向に作用すると考えられる。しかし、全てのバブルは三日後も生存していた。長寿命のメカニズムは不明である。

## 結論

SEMによるマイクロバブル・ナノバブルのその場生成と観察に初めて成功した。SEMがマイクロバブル・ナノバブルに対する強力な分析ツールになり得る可能性を示すことができた。詳細な研究内容につきましては以下の論文をご覧ください。

K. Takahara and S. Suzuki, "In situ water radiolysis in a scanning electron microscope and observation of micro- and nanobubbles formation", J. Appl. Phys. 130, 025302 (2021).