

ミクروسケールの流体现象：微小気泡を中心に

Fluids at Micro Scale: Properties of Microbubbles

京都大学 大学院工学研究科 松本 充弘

Mitsuhiro Matsumoto

Graduate School of Engineering

Kyoto University

Abstract

This paper describes our recent progress in understanding of bubble properties on micro and nano scales. (1) Mechanical stability of nano-bubbles: With molecular dynamics (MD) simulations, we confirmed that the Young-Laplace equation holds even for nano-scale bubbles, and the surface tension was found to be almost independent of the bubble size. (2) Effect of electrolytes: By measuring the lifetime of bubbles floating on aqueous solution surface, sodium chloride (NaCl) was found to stabilize bubbles, while sodium acetate (CH_3COONa) was not, which suggests that ionic distributions in liquid film is a relevant factor when considering the bubble burst dynamics. (3) Simulation of bubble collapse: We have proposed a MD-CFD hybrid scheme with moving region boundary technique to simulate collapsing dynamics of bubbles.

1 はじめに — 微小気泡の不思議

サイズが mm を下回るような気泡 (図 1) は 微小気泡 あるいは マイクロバブル とよばれ、最近いろいろな方面で注目を集めている [1, 2]。ミリメートル級の気泡でも、その表面積比が大きいことを利用した気体の溶解促進や浮遊選鉱など古くから数々の応用例があるが、近年、せん断流などを利用して手軽にマイクロバブルを発生させる機器 [3] が登場したことにより、化学反応や医療工学など新たな利用方法が開拓されつつある。さらに小さい ナノバブル が安定に作り出せるという報告もある [4]。

このように、応用技術が先行している感のある微小気泡であるが、いろいろな「謎」が存在する。たとえば

1. 表面張力のために微小気泡内は非常に高圧になっているはずだが本当か？

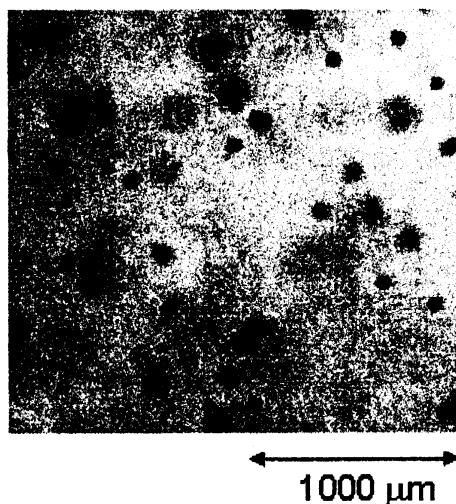


Figure 1: Example of air bubbles in water generated with a microbubble generator. The mean diameter is about $30 \mu\text{m}$.

2. 水や水溶液中での微小気泡は多くの場合に帯電していることが実験的に知られているが、その由来は？
3. 気泡の合体や消滅時には何が起きているのか？

など、基礎的な興味をかき立てられるとともに、その解明が新たな応用につながりそうな魅力的な謎がある。それらは、気泡の直接観察などの実験、力学・流体力学など主として連続体的な観点からの理論的考察と数値計算、さらにはナノスケールや分子スケールでの各種シミュレーションなど、さまざまな手段を駆使して取り組む価値があると、我々は考えている。本論文では、微小気泡やその周辺に関する我々の最近の研究を紹介する。

なお、本稿のうち、第1節(力学的つり合い)と第3節(崩壊シミュレーション)は、解説[5]の一部をもとにして書き直したものである。この解説[5]では核沸騰などのトピックスにも触れているほか、ウェブ版の特徴を利用して、シミュレーション結果の動画も見ることができるので、ご興味があれば参照されたい。

研究集会の発表では、副題を「界面張力が支配する世界」として、当初は微小液滴の最近の話題についても触れる予定であったが、時間の都合により微小気泡について述べるだけに終わった。このため、本稿でも微小気泡についてのみの紹介にとどめるが、形式上は気泡と液滴は陰陽の関係にあり、曲率を持つ界面の界面張力、核生成過程、衝突と変形のダイナミクスなど、ある程度まで類似の考察が可能である。微小液滴についての最新の文献の例として、[6]と[7]を挙げておく。

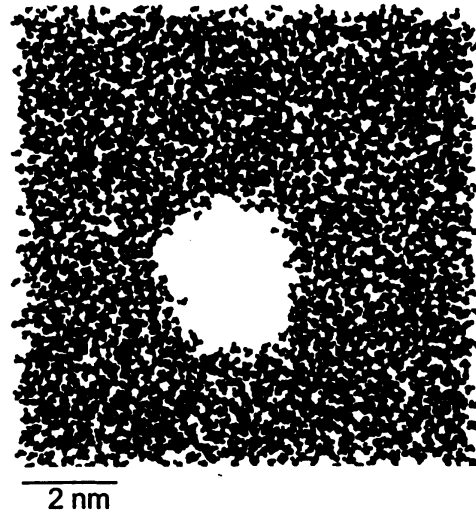


Figure 2: Cross-sectional view of a nano-bubble in water; molecular dynamics simulation[10].

2 微小気泡の力学的つり合い

平衡状態における半径 R の球形気泡を考えよう。有名な **Young-Laplace 式** (YL 式) がその力学的つり合いを記述する：

$$p_v = p_l + \frac{2\gamma}{R} \quad (1)$$

ここで p_v は気泡内の蒸気圧、 p_l は気泡周囲の液体圧力、 γ は表面張力（気液界面張力）である。この式自体は単純な力の釣り合いを記述する式であり、疑う余地はあまりない [8]。ここで、気泡内外の圧力差 $\Delta p \equiv p_v - p_l = \frac{2\gamma}{R}$ が R^{-1} の依存性をもっていることに注目する。たとえば大気圧下で室温付近の水なら $\gamma \simeq 70 \times 10^{-3} \text{ N/m}$ である。 $R = 1 \text{ mm}$ のミリバブルでは、 $\Delta p = 140 \text{ Pa}$ で、測定誤差の範囲内である。しかし、 $R = 1 \mu\text{ m}$ では $\Delta p = 1.4 \text{ hPa}$ となり、気泡内は 2 気圧以上になる計算である。もし $R = 10 \text{ nm}$ のナノバブルが安定に存在したとすると、 $\Delta p = 140 \text{ hPa}$ となり、気泡内に 100 気圧以上の気体（例えば空気+飽和水蒸気）がないと気泡を支えることができないはずである。

このように大きな圧力差が予想されるにもかかわらず、なぜ大気圧下でマイクロバブルが存在できるのかについて、いくつかの説明が考えられる。すぐに思いつくのは、表面張力や飽和蒸気圧が曲率依存性をもっているという可能性であろう。たとえば、もしマイクロバブルの表面張力が R に比例して小さくなるならば、この発散性は解消される。

実験的な検討は明らかに困難であるため、我々は図 2 に示すような微小気泡の分子動力学 (MD) シミュレーションを行ない、その平衡物性を調べた。Lennard-Jones ポテンシャルによるモデル液体 [9] の結果と、TIP4P モデルポテンシャルによる水 [10] の結果の一部を、図 3 に示す。予想に反して、いずれの液体でも、表面張力 γ も飽和蒸気圧 p_v も気泡半径 R には

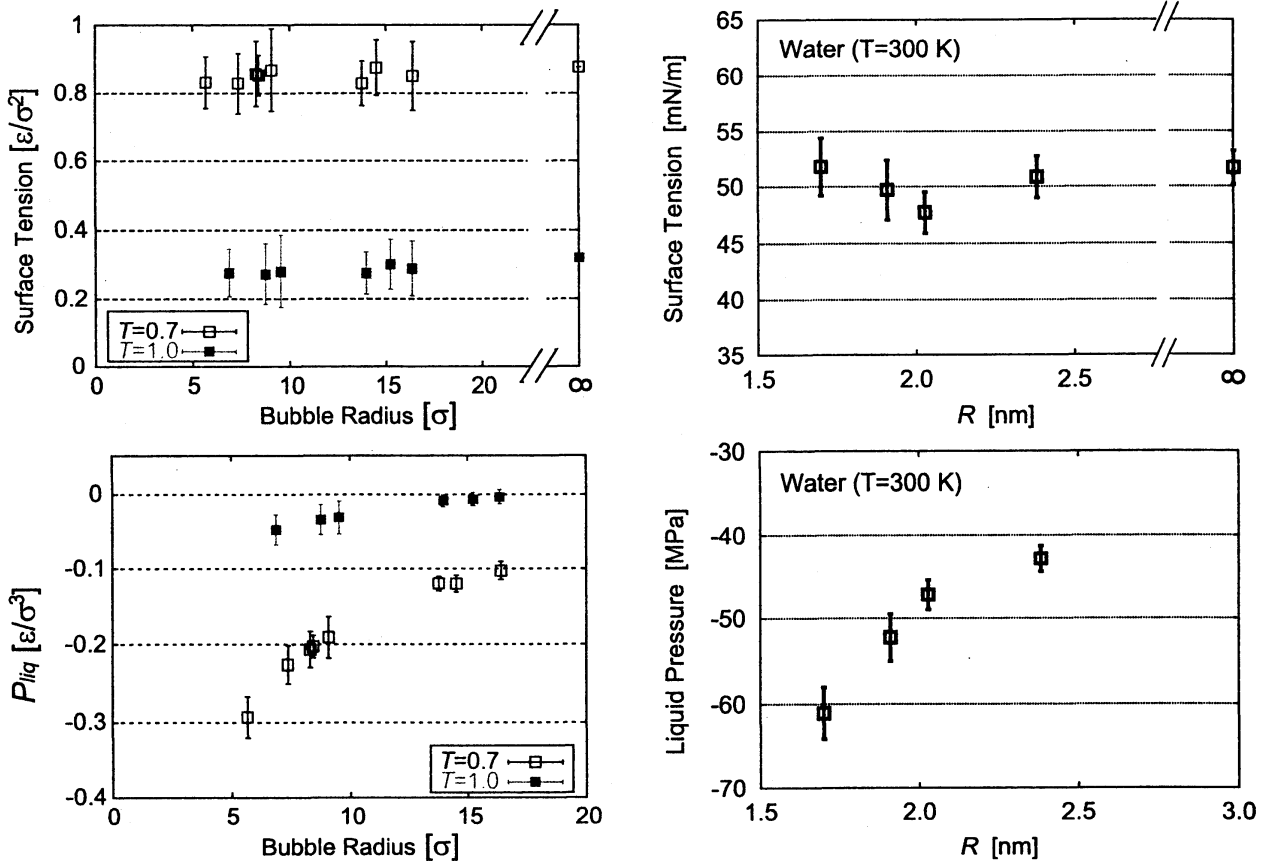


Figure 3: Radius dependence of surface tension and liquid pressure; (left) Lennard-Jones liquid[9], (right) TIP4P water at $T = 300$ K[10].

ほとんど依存せず、ほぼバルクの物性値に一致することがわかった[11]。これは、YL式がナノスケールでも成り立つことの間接的な証明にもなっている。

それでは、力のつりあいはどうなっているのだろうか？ それを説明するのが、図3の下段に示す液体の圧力 p_l である。これは非常に大きな負圧を示している。また、気泡が小さいほどその絶対値は大きい。これは、液体が引っ張り状態にあることを意味しており、微小気泡が表面張力によって崩壊するのを支えているのである。

こうして、ナノスケールでのYL式の妥当性は示されたが、大気圧下での微小気泡の存在についての謎は残る。少なくとも3つの可能性がある。その詳細な検討は今後の課題である。

可能性1. すべての微小気泡は、実は平衡状態(力のつり合い状態)にはなく、崩壊途中である。この説では、気泡が小さいほど表面張力による崩壊速度が上がるため、ナノバブルは一瞬で消滅してしまうことになるのが難点である。

可能性2. 微小気泡の表面に表面活性のある不純物が吸着することで、表面張力が極端に低下している。特に、表面張力によって収縮中の気泡の場合、吸着物が濃縮されると考

えられるので、この効果は重要であろう。

可能性3. 水の場合、特に「不純物」でなくても、イオンの存在を考えることも重要である。次節で述べるように、水中の微小気泡は負に帯電していることが多い。気泡の収縮に伴ってこのような陰イオンが気泡表面に濃縮されるようなことがあれば、静電反発により力のつり合い点が新たに生まれる可能性がある [4]。

3 水溶液中の気泡

3.1 帯電気泡

水や各種水溶液中で生成した気泡が一般に負に帯電していることは、かなり古くから知られていた [12] が、高橋による交流電場中での泳動実験 [13] によって改めて注目を集めるようになった。

我々も類似の装置により泳動を観測してみた。図 4 にその例を示す。浮力により気泡が上昇する途中に高圧の交流電場をかけ、ストロボスコープによりジグザグの軌跡を見たものである。

この軌跡から、気泡の帯電量を見積もることができる。コロイド化学の分野では、適当なイオン吸着モデルに基づいて、この帯電量を ζ 電位で表現することが多い。結果の一例を示す。中性条件 (pH=7.0) 下で、NaCl を添加することによる帯電量の変化を見たのが図 5(左) であり、電解質の濃度上昇とともに帯電量が減少することがわかる。一方、水酸化ナトリウムと硫酸により pH を変えて帯電量を調べたのが図 5(右) であり、pH の増大 (水酸化物イオン OH^- 濃度の増大) によって帯電量も増加する。これらの結果から、一般に (極端な酸性条件でない限り) 微小気泡の表面には OH^- が吸着していることが想像される。

しかしながら、その帯電量は気泡の生成方法によって異なるという報告もある。従来の溶解法や電解法による微小気泡にくらべて、旋回流あるいはせん断力によって微小気泡を生成する新しいタイプの気泡生成装置のほうが、帯電量が多いとされている。このため、気泡が外力によって分裂する際の摩擦電気やレナード効果などのメカニカルな帯電機構を考えている人もおり、気泡電荷の由来について決着はついていない。

最近、量子力学 (Schrödinger 方程式) に基礎を置く第一原理 MD 法により水表面のイオン分布を調べる研究が Jungwirth らによって行われている [14, 15]。それによれば、水表面にはむしろ陽イオンが吸着しやすいと予測されており、帯電気泡の実験とは一致せず、議論が続いている。

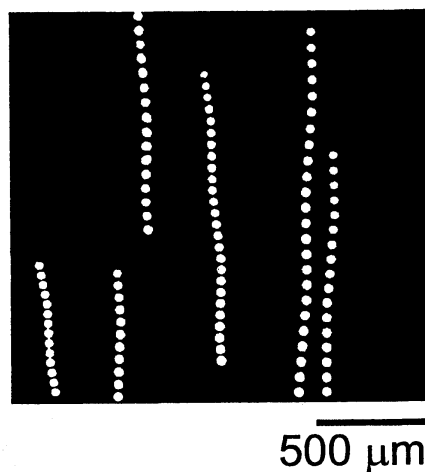


Figure 4: Trajectories of floating bubbles under alternate current (2 Hz, 3346 V/m).

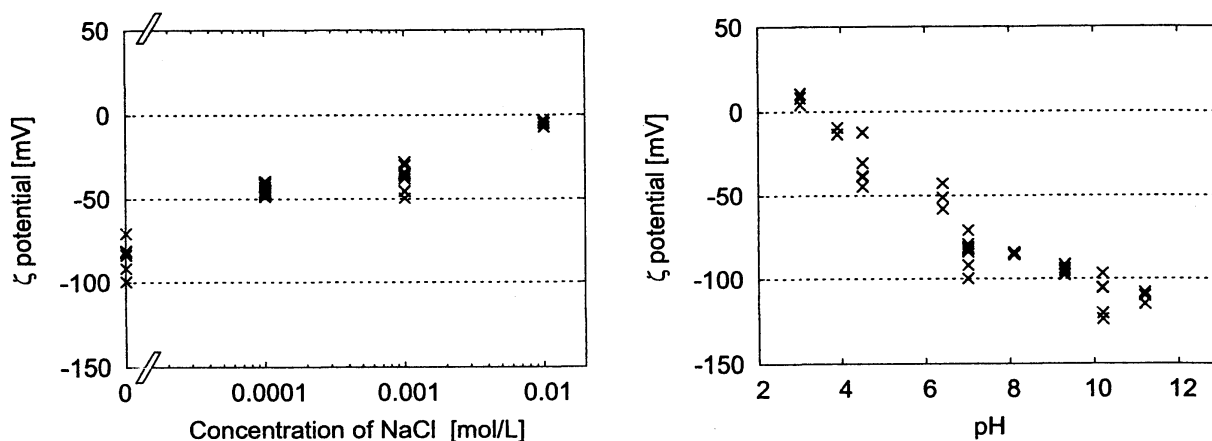


Figure 5: Evaluated ζ potential of bubbles; (left) in NaCl solution, (right) pH dependence.

3.2 気泡の寿命

水中で生成した気泡 (群) の運命はいくつかに分かれる：

- (1) 浮力により上昇し、水面に到達した後、はじける。
- (2) 表面張力によって収縮し、水中で消滅する。
- (3) 水中の物体表面に吸着される。
- (4) 複数の気泡が合体して、より大きな気泡になる。このときはもちろん上昇速度は増える。

ここでは、水面に到達した気泡に限定して考える。シャボン玉やビールの泡のように界面活性物質が吸着している場合は気泡はなかなか消えないが、不純物の少ない水の表面ではすぐに気泡が消滅することは身近に経験できる。

最近、食塩水などの電解質が気泡を安定にする効果が渡辺らによって報告されている [16]。

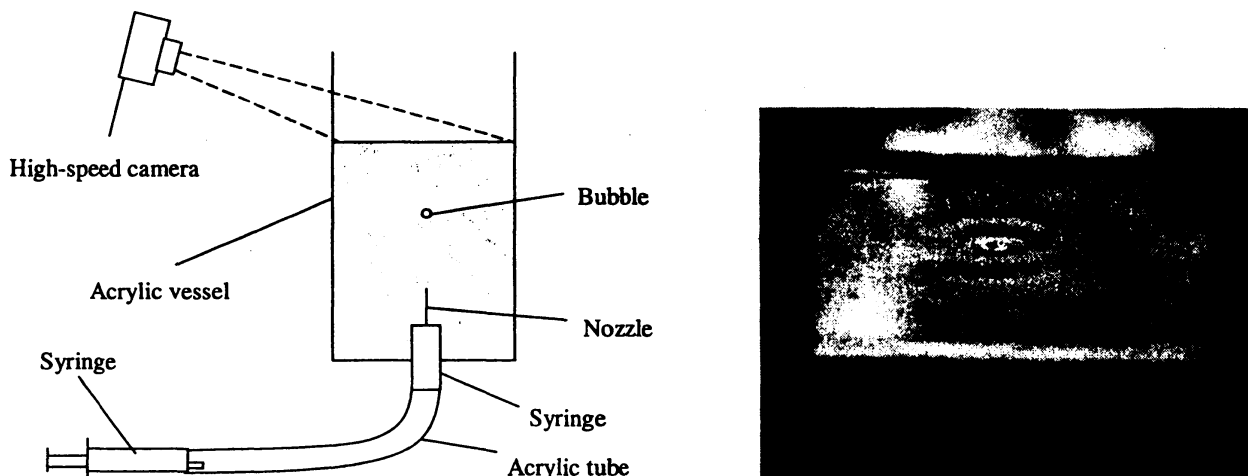


Figure 6: Measurement of bubble lifetime; the experimental setup and an example of pictures.[18] The typical diameter of bubbles is 2 mm.

それによれば、浮上して水溶液表面に衝突した気泡がすぐにこわれることなく数回弾むことが見出されており、電解質が気泡（あるいは液膜）を安定化することを示している。このような電解質効果は、気泡の合体過程においても Craig らが報告しており [17]、無機電解質イオンが2種類に大別できるとしているが、その理由は明らかではない。

我々は、水面に到達した気泡の寿命を測定する素朴な実験を行った。図 6 は作成した装置の概略図と撮影された画像の例である。水面下の注射針からの直径 2-3 mm の空気泡がほぼ終端速度で水面に到達する。（装置の都合により、マイクロ気泡ではなく通常のミリ気泡である。）30 fps で撮影した動画から、その寿命を測定する。

電解質として、食塩 (NaCl、純度 99.5% 以上) と酢酸ナトリウム (CH_3COONa 、純度 98.5% 以上) を比較した。これは、Craig らが気泡を安定にする効果の有無を議論している代表的な電解質である [17]。0 mol/L ~ 1.0 mol/L の濃度範囲で、各濃度につきそれぞれ 100 個の気泡について寿命を測定した。その平均寿命を図 7 に示す。

確かに、NaCl は顕著な安定化を示し、平均寿命は濃度とともに増加することがわかる。他方、酢酸ナトリウムは非常に高濃度 (0.9 mol/L 以上) を除いてはほとんど安定化の効果が見られず、純水と同じく平均して 1 秒以内に気泡は消滅（破裂）する。

その詳細をさらに検討するため、100 個の気泡の寿命のヒストグラムを図 8 に示す。これを見ると、電解質による気泡の安定化は、電解質濃度の増加によってそれぞれの気泡の寿命が次第に伸びるということではなく、短命（概ね 1 s 以下）の気泡が減って、長寿命の気泡が増加することに由来するものであることがわかる。

この実験では、陽イオン (Na^+) は共通であるから、安定化効果の違いは、陰イオン (Cl^- か CH_3COO^- か) の違いによることになる。気泡表面でのイオン分布の詳細は不明であるが、

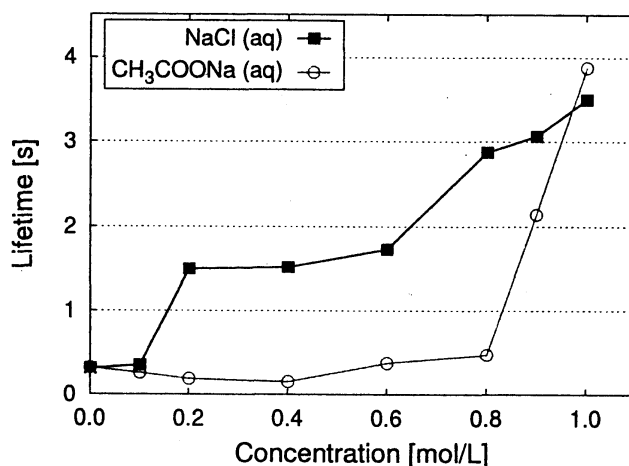


Figure 7: Mean lifetime of bubbles on solution surface; dependence on concentration.[18]

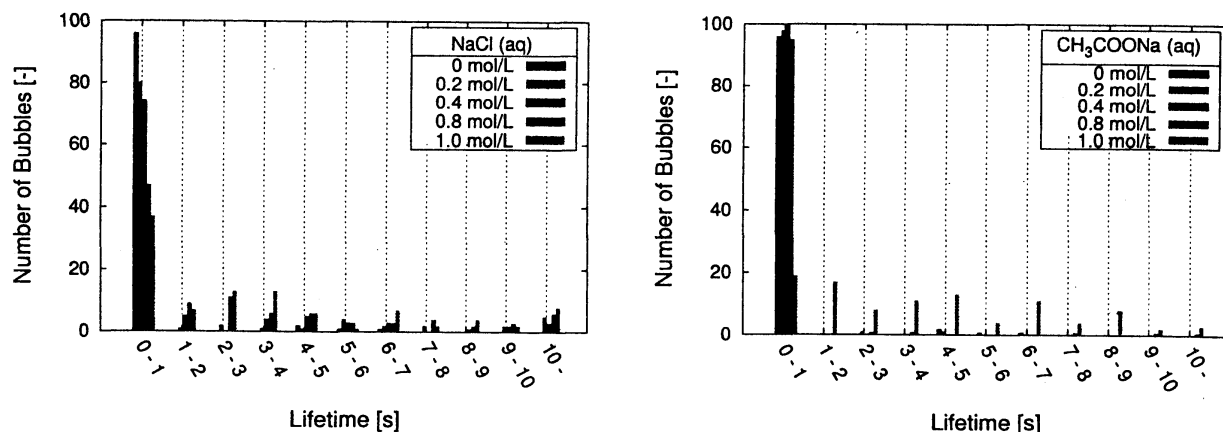


Figure 8: Histogram of bubble lifetime[18]; (left) NaCl solution, (right) CH₃COONa solution.

イオンサイズから考えると CH_3COO^- のほうがより強く表面に吸着していると予想される。このようなイオン吸着が液膜を安定にする機構については、液膜内での nm から μm スケールでのイオン分布に関する知見が必要である。連続体レベルでは、Poisson-Boltzmann 方程式に基づく理論がコロイド化学などではよく用いられるが、それだけではイオン種による違いを説明することはできない。各イオン周囲の水和構造といった分子スケールの構造と、時として μm 以上におよぶ静電相互作用の両方から、矛盾のない液膜のモデル化が行われるべきである。なお、その際には、前節で述べた気泡の帯電現象 [13] ももちろん考慮に入れなければならない。

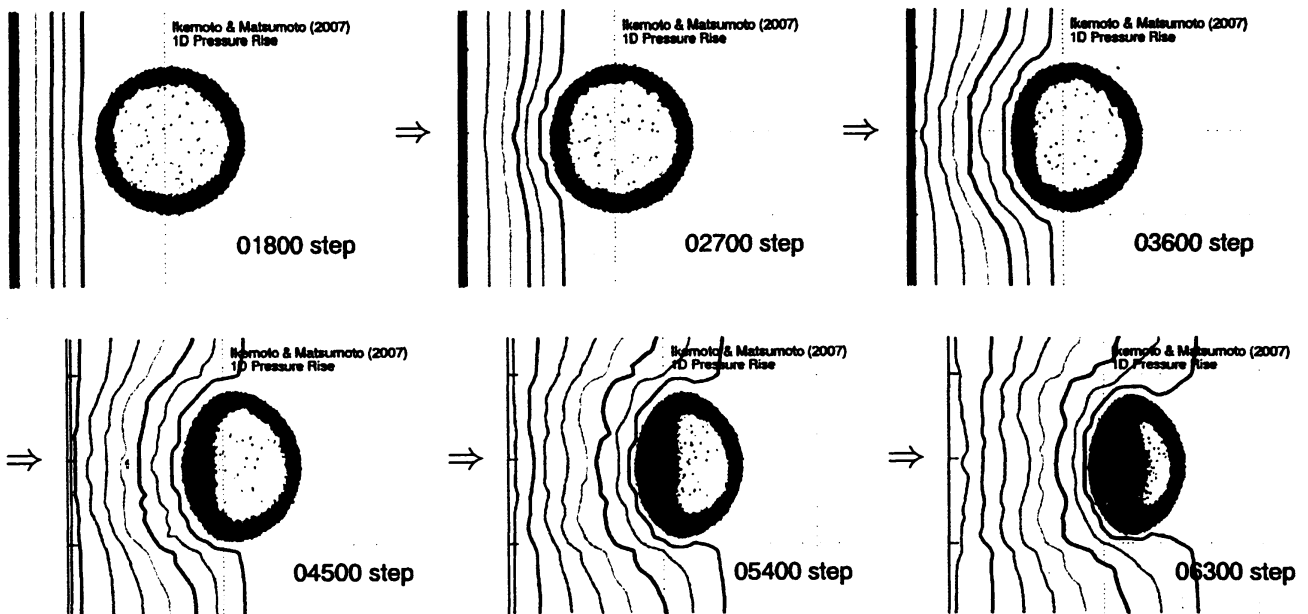


Figure 9: Example of MD-CFD hybrid simulation; non-spherical collapse of a vapor bubble when planar pressure wave passes. Curves show the pressure contours in the CFD region.

4 微小気泡の崩壊シミュレーション

第2節で示したように、分子シミュレーション (MD 法) はナノスケールの流体の挙動を基礎的なレベルで調べるのに適した手法である。しかし、より実用的な問題へのアプローチを考えると、以上のような分子レベルのシミュレーションは、扱えるシステムサイズにおいて限界がある。我々は、分子シミュレーションと連続体レベルの CFD (computational fluid dynamics) シミュレーションのハイブリッドによる気泡ダイナミクス解析の試みを始めている。

基本的なアイディアは単純である：

- 激しく変動する気泡表面の近傍や気泡内部は MD 法で扱い、蒸発・凝縮や激しく変化する気液界面を分子レベルで自動的に追跡する。
- 比較的ゆっくりと変化する液体部分は従来の CFD 法で扱う。
- MD 領域と CFD 領域の境界は、両側の圧力差によって移動させる。

これにより、全領域を MD 法で扱う場合に比べて計算時間を大きく節約できるとともに、CFD 法における厄介な移動境界問題が少し単純になる。(移動境界は急速に変形する気液界面ではなく、ゆっくりと移動する MD-CFD 領域境界であるためである。) また、動的表面張力など物理的に十分にわかっていない入力パラメータを必要としないことも大きな長所である。

平面圧力波が通過する際に微小気泡が非球形に崩壊する過程を追跡した例を図 9 に示す。空間スケールがかなり異なるため、実験やマクロな C F D 計算結果との直接比較はまだ行っていないが、変形の様子など定性的には妥当な結果と考えている。表面吸着が存在する場合、非凝縮性ガスが内部に存在する場合、など、このハイブリッドシミュレーションはより現実的な計算系が取り扱えるものと考えて、開発を進めている。

5 おわりに

本稿では、主として微小気泡をめぐる最近の話題の一端を紹介した。「気泡の学理」を、静力学・動力学・流体力学・原子分子といったさまざまな観点から複合的に追究していくことはもちろん重要でありおもしろいことである。その中から、流体力学における新しい展開 [19] も生まれつつある。その一方、原理は未解明な点が多いながらも、実験的に見出されてきた様々な生理活性に注目して、魚貝の養殖 [20, 21] や湖沼の浄化から、通販でも買えるマイクロバブルシャワーヘッドに至るまで、独自の応用と商品化が進んでいることも見逃せず、中には科学的な裏づけを慎重に行う必要性を感じるものもある。「マイクロバブル学」を確かな「学」に育てることが、品質保証付きの「果実」を得る唯一の方法と我々は考えており、その努力を続けていきたい。

謝辞

本研究に従事してくれた、田中康太郎(第 2 節)、高松晋也(第 3.1 節)・川島達生(第 3.2 節)、木野内惣一・池本尚史(第 4 節)、の諸氏に感謝します。

References

- [1] 上山智嗣, 宮本誠, “マイクロバブルの世界 — 水と気体の織りなす力,” 工業調査会 (2006).
- [2] “微細気泡の最新技術 — マイクロバブル・ナノバブルの生成・特性から食品・農業・環境浄化・医療への応用まで,” エヌ・ティー・エス出版 (2006).
- [3] マイクロバブル発生の原理や発生器の例については、例えば
 ナノプラネット社の web ページ <http://www.nanoplanet.co.jp/>
 バブルタンク社の web ページ <http://ww52.tiki.ne.jp/~bubbltank/>

- [4] <http://unit.aist.go.jp/intelprop/ci/nanopat/062044.htm>
- [5] 松本充弘, “分子シミュレーションで見た微小気泡,” 日本機械学会 流体工学部門 ニュースレター web 版 (2009),
http://www.jsme-fed.org/newsletters/2009_9/no1.html#ctop
- [6] H. Yaguchi, T. Yano, S. Fujikawa, “Molecular dynamics study of vapor-liquid equilibrium state of an argon nanodroplet and its vapor,” *J. Fluid Sci. Tech.*, **5** (2010) 180.
- [7] G. Taura and M. Matsumoto, “Molecular dynamics simulation of microdroplet impingement on solid surface,” *J. Fluid Sci. Tech.*, **5** (2010) 207.
- [8] Young-Laplace 式はナノスケールでは破綻し得るという主張もある。例えば、G. Nagayama, T. Tsuruta, and P. Cheng, “Molecular dynamics simulation on bubble formation in a nanochannel,” *Int. J. Heat and Mass Transf.*, **49** (2006) 4437.
- [9] M. Matsumoto and K. Tanaka, “Nano bubble — Size dependence of surface tension and inside pressure,” *Fluid Dynamics Res.*, **40** (2008) 546.
- [10] M. Matsumoto, “Surface tension and stability of a nanobubble in water: Molecular simulation,” *J. Fluid Sci. Tech.*, **3** (2008) 922.
- [11] 気泡が極端に小さい場合に、表面張力がバルクな値に比べて少し増加するという報告もある。例えば S.H. Park, J.G. Weng, C.L. Tien, “A molecular dynamics study on surface tension of microbubbles,” *Int. J. Heat & Mass Transf.*, **44** (2001) 1849.
- [12] 例えば H.A. McTaggart, “The electrification at liquid-gas surfaces,” *Phil. Mag.*, **27** (1914) 297.
- [13] M. Takahashi, “ ζ potential of microbubbles in aqueous solutions: Electrical properties of the gas-water interface,” *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 21858.
- [14] P. Jungwirth and D.J. Tobias, “Specific ion effects at the air/water interface,” *Chem. Rev.*, **106** 1259.
- [15] P. Jungwirth and B. Winter, “Ions at aqueous interfaces: From water surface to hydrated proteins,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **59** (2008) 343.

- [16] A. Sato, M. Aoki, and M. Watanabe, "Single rising bubble motion in aqueous solution of electrolyte," *J. Fluid Sci. Tech.*, **5** (2010) 14.
- [17] V.S.J. Craig, B.W. Ninham, and R.M. Pashley, "Effect of electrolytes on bubble coalescence," *Nature*, **364** (1993) 317.
- [18] T. Kawashima and M. Matsumoto, "Lifetime of bubbles on aqueous electrolyte solutions," in preparation.
- [19] 松本洋一郎 編, "マイクロバブル最前線," 共立出版 (2009).
- [20] 大成博文, "マイクロバブルのすべて," 日本実業出版社 (2006).
- [21] 高橋正好氏 (産業技術総合研究所) の web ページには、さまざまな例が紹介されていて興味が尽きない。愛知万博 (愛地球博) で有名になった、ナノバブル水槽中で海水魚と淡水魚が共存する動画もある。 <http://staff.aist.go.jp/m.taka/>