

# 相互溶解しにくい2相界面近傍に生成するエマルション

青木幸一

## Emulsions near interfaces between two immiscible phases

Koichi Aoki

Received April 21, 2011;

When hydrophobic oil phase came in quiescent contact with aqueous phase, water-droplets and oil droplets were formed spontaneously near the oil|water interfaces in foreign phases. Droplets had uniform size and were electrically charged. They were electroactive when they contained electroactive species. Similar behavior was found in hydrogen-bubbled aqueous solution, in which bubbles with common size were stable. Expressions for size-distribution were derived on the concept of statistical mechanics, in which both the surface energy at the interfaces of droplets and the entropy of combinations of various sized droplets were taken into account. The stable size was the largest and the smallest. The largest droplets can be generated by balance of diffusion with gravitation.

### 1. 緒言

電気化学反応の基礎的な考え方は、ポーラログラフ法によって発展したといっても過言ではない。ポーラログラフ法の特徴は、水銀滴を電極にすると負の電位でも水素イオンの還元が起きにくい、電極表面の更新により吸着層ができにくい、滴下時間によって界面張力の情報が得られる、滴下の対流による見かけの定常状態電流が得られる

-----  
福井大学大学院工学研究科物理工学専攻 (〒910-8507 福井市文京 3-9-1)  
Department of Applied Physics, University of Fukui, Bunkyo 3-9-1, Fukui 910-8507, Japan

などがある。ところが極大波と言われる水銀電極特有の不安定現象<sup>1)</sup>が見られ、これは固体電極では現れない。水銀表面が界面張力の局所的变化によって、対流を起こすと考えられている<sup>2)</sup>。水銀を油に置き換え、界面を横切るイオンの移動に注目した手法が油水界面ボルタンメトリーであり、溶媒抽出の熱力学的な情報を与える<sup>2,3)</sup>。油水界面ボルタモグラムにも不安定が現れることがある<sup>4-7)</sup>。大きな電流を引き起こす対流<sup>8,9)</sup>、スパイク状の電流<sup>10)</sup>、エマルションの形成<sup>11)</sup>など、明らかな証拠が見つかっている。不安定性は二重層容量が見かけ上、負の値を取ることによって、定量的に表現されている<sup>12,13)</sup>。

エマルションは油と水を強く攪拌すると一時的に形成するが、放置すると次第に 2 相に分離する。界面活性剤などにより界面張力が小さくなると、エマルションが自発的に生成する<sup>14-17)</sup>。界面活性剤なしでもエマルションが生じることもある<sup>14-16,18)</sup>。2 相間の化学ポテンシャルの急激な位置変化を滑らかにするための自然の法則であろう。

位置変化を緩和するため、界面近傍で自発的に攪拌が起きると考えられている。流動を可視化する一つの方法は、ラテックス粒子などによって液体に目印を付けることであろう<sup>19-21)</sup>。水相に分散したラテックス粒子がニトロベンゼン相に移動すると思われる条件において油水界面を光学顕微鏡観察すると、界面付近にはラテックスとは大きさの異なる粒子が多数観測された<sup>22)</sup>。油相中に光学的に可視サイズの水滴が自発的に形成したと思われる。逆に、水相には光学可視サイズ以下の油滴が形成され、その量が測定されている<sup>23)</sup>。滴の大きさが比較的均一であることは興味がある。つまり、エマルションが両相に形成されている。Winsor は 2 相混合系を、2 相分離型、3 相分離、均一ミセルに分類したが<sup>24)</sup>、自発的エマルションを考慮すると、この分類を再検討する必要があるだろう。

エマルションは熱力学的に従って、何年かたてば 2 相分離するはずだと考えるよりも、安定相と考えたほうが現実的であろう。このような準安定相に関して、古くは Lifshitz と Slyozov<sup>25)</sup>、それと独立に Wagner<sup>26)</sup>は滴の大きさ分

布を理論的に類推している。この理論では、滴の曲率による圧力増加（ケルビン効果<sup>27)</sup>）のエネルギーが、滴中に溶ける物質の濃度の増加によって相殺されることを用いている。しかし導出された分布式には、界面張力が含まれないし、平衡にもかかわらず拡散が起きるという理解しにくい条件を用いている。最近のエマルションの安定性は、界面張力<sup>28)</sup>や滴の曲率<sup>29)</sup>によって議論されている。分散のエントロピーをも考察されている<sup>30,31)</sup>。滴が小さくなると、界面の面積が増えるために界面エネルギーは増加するが、滴の数が増すためエントロピーが増加する。そのとき自由エネルギーは減少するのか増加するのか、計算してみなければわからない。そこで本稿ではエントロピーも含めた自由エネルギーを考え、滴の大きさの平衡分布を統計力学的に算出する。その前に、エマルションの基本的性質である滴の大きさの分布や安定性などの実験結果を報告する。滴は油水界面に限らず、水素ガスが水と接したとき、大きさの揃った気泡が水相中に生じる実験結果をも示す。

## 2. 油水界面の顕微鏡観察

ガラス板の上に、塩化テトラエチルアンモニウム (TEACl) を含む油相 2-nitrophenyloctyl ether (NPOE) を水相と静かに接した<sup>22)</sup>。両相は接する前に相互溶解している。図 1 に示すように、油相側の界面近傍およびそのバルク方向 0.1 mm 以内に水滴が見られる。

ただし水滴の中にはより小さな油滴が含まれる可能性がある<sup>32)</sup>。バルクにある水滴はブラウン運動していたが、界面の水滴は静止していた。静止は界面に吸着している証拠であろう。図 1 の画像を得るには、界面を光軸に対して垂直に設置、光照射による蒸発の抑制、界面の流れの制御など、実験技術上の困難が伴う。一方、水相に油滴は見えないが、3 節で示すように、動的光散乱測定(DLS)によると光学顕微鏡の解像度以下の油滴が水相に含まれている。



図 1. ガラス基板上に作成した油水界面の光学顕微鏡写真。

水滴の分布を調べるため、界面からある油相領域の距離に対する水滴の数密度の変化を求めた。界面から離れるにつれて数密度は減少し、0.2 mm 以上離れると水滴は見えなかった。水滴は界面の形成時から界面で成長し、沖合に向かって拡散していくと思われる。

塩である TEACl が油相に含まれないとき、水滴ができにくいことがわかった。そこで TEACl の濃度変化による水滴の数密度  $d$  の変化を求めた(図 2)。濃度にほぼ比例することから、TEACl は界面活性剤と類似な挙動、すなわち

油水界面の界面エネルギーを下げる役割を果たしている。濃度の低いときは比例せず(破線)、塩濃度が零でも水滴が生成した。塩の効果の分子像をあえて描けば、界面を挟んで 4 個のエチル基のいくつかは油相に、残りのエチル基とイオン部が水相に入り込んでいるのだろう。

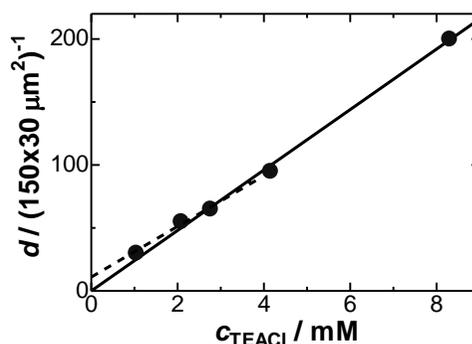


図 2. 界面を長辺とする油相中の長方形  $150 \times 30 \mu\text{m}^2$  中における水滴の数密度の TEACl 濃度依存性。

この分子像の予測を基にして、アンモニウム塩のアルキル鎖の長さを 4 mM の共通の塩濃度でメチル、エチル、ブチルと変えると、長辺  $83 \mu\text{m}$  とする長方形  $2500 \mu\text{m}^2$  当たりの水滴の個数は 120, 60, 10 個と減少した。一般にアルキル鎖の長いほうが界面活性力は高いので、界面張力は下がり、水滴は生成しやすい。本実験結果は逆であり、アンモニウム塩の 4 級性が関係していると考えられる。界面活性剤の影響を理解するのに、界面に並んだオタマジャクシ状の界面活性剤分子配列を考えるが、4 級アンモニウム塩では従来とは異なった理解を必要とする。

両相間に電位差をかけられるように白金線を差し込んだ。関係するイオンである TEA<sup>+</sup>と Cl<sup>-</sup>が界面を横切るのに必要な熱力学電位差、つまり電圧の相対値は約 0.4 V である。 $\Delta\phi_{w-o} > 0.6 \text{ V}$  の電位をかけたとき、水滴は界面から油相バルクへ向かって移動した。 $\Delta\phi_{w-o} < -0.6 \text{ V}$  の電位をかけたとき、水滴は界面に集まって水相中に消えた。つまり油相の水滴は負の電荷を持っている。陰イオンである Cl<sup>-</sup>と陽イオンである 4 級アルキルアンモニウムイオンの水への溶解度を比べると、アルキル基が疎水性であることから Cl<sup>-</sup>の方が溶けやすいだろう。その結果、内部電位差が許す限り、水滴中に Cl<sup>-</sup>の量が陽イオンの数より多い可能性がある。いずれにせよ、実験結果は電気的中性を満たさなかった。

負に帯電する程度を大雑把に見積もってみた。電荷  $q$  をもつ半径  $r$  の水滴球が油相中の電場  $\vec{E}$  を受けて、粘性  $\eta$  の油相中で一定速度  $\vec{v}$  を得たとき

$$q\vec{E} = 6\pi\eta r\vec{v} \quad (1)$$

となる。6 mm 離れた 2 電極間の電場を均一 (1.2 V / 6 mm) と考え、 $r = 3 \mu\text{m}$  の球が  $\eta = 12 \text{ mPa s}$  <sup>33)</sup> の NPOE 中を速度  $0.5 \mu\text{m s}^{-1}$  (実測) で動いたとき、 $q = -6 \times 10^{-15} \text{ C}$  となった。水滴中で  $4 \times 10^4$  個の Cl<sup>-</sup> が過剰である。この濃度差は通常の分析化学手法では検出できない。

### 3. 水中のニトロベンゼン滴の定量

異相に分散した滴の大きさ分布、濃

度、電荷量および界面活性剤や温度などの条件について、より定量的な情報が得られないだろうか。この課題に答えるには、油と水と外的条件を個々に調べていかざるを得ない。まず、油水界面の研究で汎用されているニトロベンゼン | 水界面近傍におけるニトロベンゼン(NB)滴の性質に注目する <sup>23)</sup>。

第一の疑問点は、NB を飽和した水溶液は NB が水和された状態か、NB 滴を含んでいるかである。2 液を混合して長時間静止させ、透明な上澄み液を希釈し、波長 268 nm における NB の吸収バンドの吸光度  $A$  を測定した。図 3 に示すように、 $c < 0.06 \text{ mM}$  では吸光度が NB の濃度に比例したが ( $\epsilon = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}$ )、 $c > 0.08 \text{ mM}$  では吸光度が比例から下にずれた。下へのずれは、入射光が NB 滴に散乱され、透過光が減少したことによると考えられる。

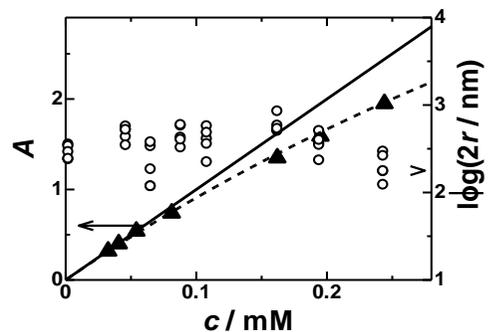


図 3. NB 濃度に対する 268 nm の吸光度の変化 (左縦軸) および DLS による NB 滴の大きさの変化 (右縦軸)

水と NB を体積比 1: 1 で激しく混合した後、数時間静止した。上澄み液の

UV は吸光度が 3 以上だったので希釈して濃度を求めたところ、NB の飽和濃度は 15.5 mM であった。この値は、混合比や攪拌程度に無関係だった。上澄み液を 5 分間  $4.7 \times 10^4 g$  ( $g$  は重力加速度) 以上の強度で遠心分離をかけ、UV により上澄み液を定量分析したところ、NB の濃度は 9.3 mM だった。つまり  $(15.5 - 9.3) \text{ mM} = 6.2 \text{ mM}$  は滴の状態をとる NB の濃度である。

NB 滴の大きさを DLS で測定すると、NB を長時間静かに接した水相 (図 4a) および 2 相を攪拌した後に遠心分離をかけた水相 (図 4b) 共に、狭い粒子分布 (それぞれ直径  $0.5 \mu\text{m}$  および  $0.15 \mu\text{m}$ ) であった。直径は NB の濃度に関係であった (図 3 右軸)。

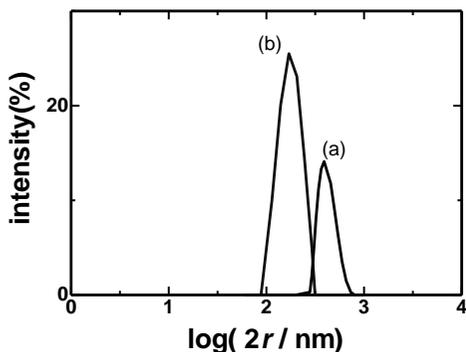


図 4. DLS によって測定した水中における NB 滴の粒子分布。(a)長時間静止して NB と接した水、(b)混合した NB と水を遠心分離にかけた水相。

NB 滴を電気化学的に検出するため、フェロセンを酸化還元を目印として使用した。フェロセンを 0.4 M  $\text{NaClO}_4$  水溶液と 0.4 M 過塩素酸テトラブチルアンモニウムの NB 溶液に飽和させ、

各相を遠心分離し、フェロセンの固相も除去した。その NB 相と水相を 1:19 の体積比で超音波を用いて混合し、エマルションを作った。そのボルタモグラムを図 5 に示す。掃引速度を上げると酸化還元電位がシフトしたが、それは NB 滴または電極を覆った NB 層によると考えられる。酸化または還元波のピーク位置をつなげると直線になり、それぞれの傾きは等しいから、電位のシフトは電気抵抗によるものである<sup>34)</sup>。その零電流への外挿した電位差は 80 mV であるから、ボルタモグラムは拡散による可逆反応と考えられる。酸化ピーク電流は掃引速度  $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$  以下において  $v^{1/2}$  に比例したから、拡散律速である。

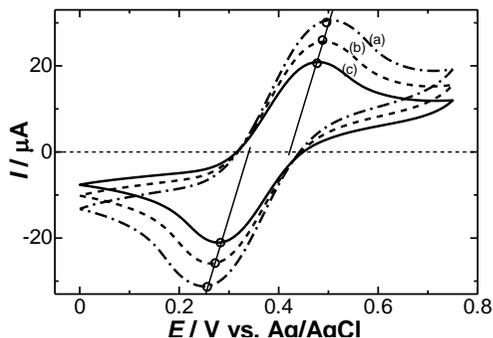


図 5. 飽和したフェロセンを含む水中の油エマルション(体積比 19:1)のボルタモグラム)。3 mm の GC 電極において掃引速度  $v = (a) 80, (b) 50$  and  $(c) 30 \text{ mV}$

遠心分離した上澄みの透明液のボルタモグラムを図 6(a)に示す。電位のシフトを除いてエマルションのボルタモグラム(図 5)と類似していた。そのピーク電流は  $v^{1/2}$  に比例した。酸化電流は水に溶解したフェロセンと NB に溶解した

フェロセンに起因するはずである。両者の比を見積るため、0.4 M NaClO<sub>4</sub> 水溶液に飽和させたフェロセンのボルタモグラムを求めた(図 6(b))。エマルジョンのボルタモグラムとほぼ同じ形状で、ピーク電流は  $v^{1/2}$  に比例した。(a)のピーク電流に対すると(b)のピーク電流比は 1 : 2.6 であり、この比は拡散係数の違いにより、UV で求めた濃度比と少し異なった。

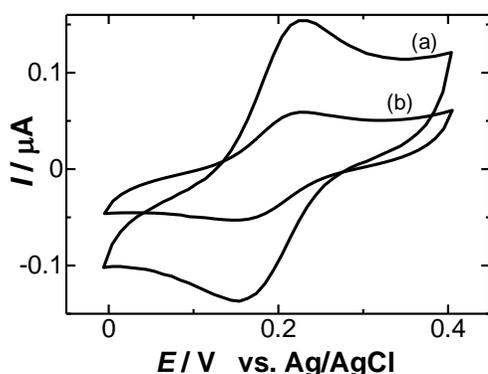


図 6. (a) 0.4 M NaClO<sub>4</sub> 水溶液 + 0.4 M TBAP の NB 溶液を遠心分離した上澄み水相のボルタモグラム、および (b) フェロセンを飽和した 0.4 M NaClO<sub>4</sub> 水溶液のボルタモグラム。直径 3 mm の GC 電極で  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ 。

DLS から得られる情報は滴の大きさだけであり、NB 滴の濃度はわからない。その濃度をボルタモグラムの電流から見積ってみた。1 電子反応する酸化還元部位を  $m$  個含む分散した粒子の拡散によるボルタモグラムのピーク電流は次式によって表される<sup>35)</sup>。

$$I_p = 0.446FAmc_d \sqrt{DvF/RT} \quad (2)$$

ここで  $c_d$  は粒子 (滴) の濃度、 $D$  はその拡散係数である。 $m$  は NB 一滴に含まれるフェロセンの分子数に相当する。NB 滴中のフェロセンの濃度は、NB バルクにおける飽和したフェロセン濃度に等しいだろう。UV による吸光度の測定から、飽和濃度は 0.67 M であった。この値より  $2r = 0.15 \mu\text{m}$  のとき  $m = 0.67 \text{ M} \times (4\pi/3)r^3 N_A = 7.1 \times 10^5$  ( $N_A$  はアボガドロ定数)となる。拡散係数の値は、水の粘性  $\eta = 0.89 \text{ mPa s}$  を用いて Stokes-Einstein 式 ( $D = k_B T / 6\pi\eta r$ ) より、 $D = 3.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  となる。式(2)の  $I_p$  は遠心分離した上澄み液の  $I_p$  より 2.6 倍だったので、NB 滴の個数濃度は  $1.1 \times 10^{14} \text{ dm}^{-3}$  となる。この値は、最近接した NB 滴間の距離  $L = (c_d N_A)^{-1/3} = 2.1 \mu\text{m}$  に換算できる。NB の 2 滴が拡散によって  $L$  移動する時間は  $t_1 = L^2/D = 1.3 \text{ s}$  となり、 $k$  回の衝突で合一し、2 相分離するには、約  $1.3^k \text{ s}$  かかる。それゆえ、この大きさの NB 滴は比較的安定して溶液内を分散すると考えられる。

#### 4. 水中の分散水素気泡

水素ガスを 15 分間、蒸留水中にバブリングした後、気泡を粒子と仮定して DLS により気泡分布を測定した。図 4 の分布と類似であるが、直径 0.40-0.55  $\mu\text{m}$  の気泡が分散していた。空気中に放置した水では、気泡分布を測定できなかった。水/空気界面上に水素ガスを泡の立たないように流した後 DLS を測定すると、再現性の悪い気泡分布曲線が

得られた。一旦バブリングすると、3週間放置しても気泡分布は明瞭で、変化しなかった。空気に対しても、類似の挙動を示した<sup>36)</sup>。

DLS の装置は散乱光強度として kcps (kilo count per second) を出力するが、kcps と粒子数密度との関係が不明である。そこでポリスチレンラテックスのコロイド分散液の濃度と kcps との関係を探ったところ、一次関係であった。つまり kcps 値は粒子濃度の情報をもっている。水素ガスをバブリングした後、空気に接触して一定時間ごとに kcps を測定したところ、3時間かかって減衰し、その後一定になった。3時間の間に水素ガスが抜けたと考えられる。

コロイド粒子を遠心により分離できるが、同様に水素気泡混合液に遠心分離をかけると気泡が分離するかどうか、定量的に調べてみた。水素気泡混合液を種々の回転数で10分間、遠心分離をかけた後の kcps を測定した。kcps は回転加速度と共に一次に減少し始め、やがて一定値に近づいた。長時間の高速回転を与えても、水素気泡を容易に取り除くことができなかった。

図7に直径1.6 mmの白金電極で測定した水素飽和水溶液のCVを示す。遅い掃引速度( $v < 20 \text{ mV s}^{-1}$ )では-0.36 Vに酸化ピーク、-0.45 Vの還元ピークを持った。速い速度( $v > 100 \text{ mV s}^{-1}$ )では-0.30 Vに小さな酸化波が重なった。ピーク電位は $0.01 - 1.0 \text{ V s}^{-1}$ の範囲で電位掃引速度に依存しなかった。酸化ピーク電流値は上記の $v$ の範囲内で $v^{1/2}$ にほぼ比例した。ずれの程度は  $I_p / \mu\text{A} =$

$43.5(v / \text{V s}^{-1})^{1/2} + 1.3$  である。図7に直径0.1 mmの白金電極におけるCVを示す。定常状態に近い酸化電流が得られた。その対数プロット  $\log(I/(I_{\text{lim}} - I))$  は直線となり、その傾きの逆数は43 mV となった。この値は60 mV である1電子反応と30 mV である2電子反応の間なので、Tafel 反応 ( $\text{H}_2 + 2\text{Pt} \leftrightarrow 2\text{PtH}$ ) ではなく Heyrovsky 反応 ( $\text{H}_2 + \text{Pt} \leftrightarrow \text{PtH} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) とほぼ同時に Volmer 反応 ( $\text{PtH} \leftrightarrow \text{Pt} + \text{H}^+ + \text{e}^-$ ) が起こると考えられる。

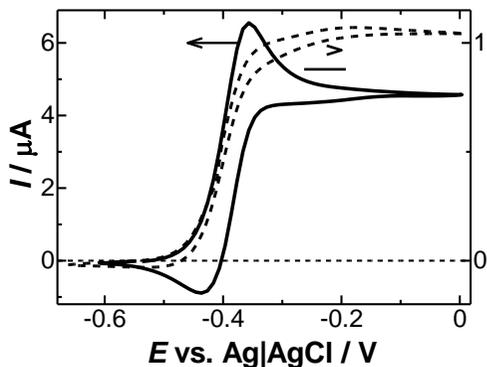


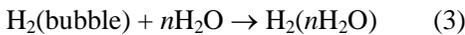
図7. 水素ガスを20°C 1気圧で15分間バブリングした0.5 M KCl 水溶液のボルタモグラム。 $v = 0.01 \text{ V s}^{-1}$  (実線) 直径1.6 mm Pt、(破線) 0.1 mm Pt 電極。

水素飽和水溶液に接する気相を窒素中に開放したときからの経過時間による酸化電流の変化を、窒素充滿したグローブボックス中で測定した。水溶液の体積が  $15 \text{ cm}^3$ 、接触面積  $5 \text{ cm}^2$  のセルで半減期は1時間だった。もし水和水素の気液界面への拡散によって水素が失われるとするならば、1時間の間に生成する拡散層の厚さは0.2 mm程度であるので、半減期は著しく長くなるはずである。水素の消失は水素気泡の浮

力によると考えるのが適切であろう。

気相が電極と接しているとき、気相側に電気二重層はできないから、水素はガス状態で電極反応できない。水素ガスが酸化できるとすれば、水素ガスが溶解した水和水素または気相 | 溶液 | 電極における三相界面反応であろう。三相界面反応が起きるには、水素ガスが電極表面に吸着する必要がある。電極表面を顕微鏡観察したところ、気泡はまったく観測できなかった。分散した気泡を電極上に載せても、すぐさま脱離した。電極表面をぬぐった直後でも CV の電流は、長時間電極を浸漬した後の電流と同じであった。それゆえ、三相界面反応の影響は無視できると考えられる。

次の水和過程



が CV の測定時間より速く起きている可能性がある。そのとき、掃引速度が水和速度に近づくにつれて、電流は拡散律速から低いほうにずれ、 $I_p$  の  $v^{1/2}$  に依存性は正の切片が出ると予想される。 $I_p / \mu\text{A} = 43.5(v / \text{V s}^{-1})^{1/2} + 1.3$  がその証拠になっている。電流密度を上げると、水和の速度が見えてくるだろう。CV で  $1 \text{ V s}^{-1}$  以上の高速掃引はポテンシオスタットおよび充電電流などの影響を含むので、電流密度を上げる手段として、微小電極を使用した。図 8 に微小電極を用いて測定した水素飽和水溶液の定常状態電流を、理論拡散律速電流値に対して対数プロットした。ただし半径  $a$  の微小円盤電極における線形掃引ボルタモグラムの理論拡散律速ピーク電流

は、 $p = a(vF/RTD)^{1/2}$  とおくと、次式によって与えられる<sup>37)</sup>。

$$I_{th} = 8Fc * Da(0.34e^{-0.66p} + 0.66 - 0.13e^{-11/p} + 0.352p) \quad (4)$$

直径 1.6, 0.5, 0.1 mm の電極では理論値とほぼ一致するが、より小さい電極では電流は小さく測定された。直径 0.01 mm の電極では理論値の 1/10 であり、速度は主に反応(3)によって律速されていると考えられる。その流れ速度、 $(8/10)c*Da$ 、は拡散層内にある気泡表面から水素が溶解する速度によって決定されるだろう。

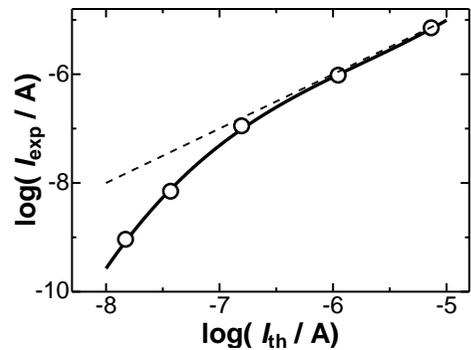


図 8. 水素の酸化電流（ピークまたは定常電流）と拡散律速による理論電流の対数プロット。

## 5.統計力学による滴の大きさ分布

以上の実験結果は、溶解しにくい 2 相が接すると、分離した相に巨視的な滴または泡が含まれ、それが反応にも関与した。滴や泡の大きさが一定であり、実験時間と比べて著しく長時間の寿命をもつ。エマルションは動的過程であり、平衡では 2 相に分離するか相

互溶解するかのもつとされる。種々の大きさの滴における油水の界面張力を考慮した自由エネルギーが、どのような粒子分布を安定させるか、統計力学計算を試みた<sup>38)</sup>。

モデルとして、連続相に第二相が滴として分散し、半径  $r_1$  の最小滴が  $n$  個集まって、体積  $n(4\pi/3)r_1^3$  の滴を作るとする。そのような滴が凝集や分裂により、種々の大きさをもつ滴の平衡分布に落ち着く。滴が  $N$  個の最小滴から形成されているとき、可能な分布をすべて挙げてみるが、場合の数は  $2^{N-1}$  通りある。その通し番号を  $m$  とする。

どのような大きさの滴が何個できるかを勘定するため、書棚に並べた等価な  $N$  冊の本の間に  $K-1$  枚の仕切りを入れ、 $K$  個のグループを作るときの分布を考える。 $n$  冊からできているグループの個数を  $k_n$  とおくと、 $k_n$  の総和は  $K$  になり、 $nk_n$  の総和は  $N$  になる。表 1 に  $N = 4$  の場合を示す。 $K$  と  $k_n$  は  $m$  によって変わるので、下付き文字をつけて区別する。そのとき

$$K_m = \sum_{n=1}^N k_{n,m} \quad (5)$$

$$N = \sum_{n=1}^N nk_{n,m} \quad (6)$$

体積の等価性より  $r_n^3 = nr_1^3$  となる。油水界面の界面エネルギー（界面張力）を  $\gamma$  とするとき、半径  $r_n$  の滴の界面張力は

$$\Gamma_n = 4\pi r_n^2 \gamma = 4\pi r_1^2 n^{2/3} \gamma$$

$K_m$	$k_{1,m}$	$k_{2,m}$	$k_{3,m}$	$k_{4,m}$	arrangement	$m$
4	4	0	0	0		1
3	2	1	0	0		2
3	2	1	0	0		3
3	2	1	0	0		4
2	1	0	1	0		5
2	0	2	0	0		6
2	1	0	1	0		7
1	0	0	0	1		8

表 1. 4 冊の本に仕切りを入れることによる全ての配列方法。

で与えられる。ただし半径が分子サイズになると、 $\gamma$  の曲率依存性を考慮する必要はあるが、ここでは無視する。最小滴の化学ポテンシャルを  $\mu$  とすると、半径  $r_n$  の化学ポテンシャルは

$$u_n = n\mu + \Gamma_n = n\mu + 4\pi r_1^2 n^{2/3} \gamma \quad (7)$$

となる。 $m$  番目のグループに含まれる滴の内部エネルギーは  $n$  に関する和を取って

$$\begin{aligned} U_m &= \sum_{n=1}^N k_{n,m} u_n = \sum_{n=1}^N k_{n,m} (n\mu + 4\pi r_1^2 n^{2/3} \gamma) \\ &= N\mu + 4\pi r_1^2 \gamma \sum_{n=1}^N k_{n,m} n^{2/3} \end{aligned}$$

この内部エネルギーをもつ  $m$  番目のグループの滴の形成確率は、ボルツマン分布によって表されるので

$$p_m = A_m \exp\left(-\beta N\mu - 4\pi\beta r_1^2 \gamma \sum_{n=1}^N k_{n,m} n^{2/3}\right)$$

$$A_m = 1 / \prod_{n=1}^N k_{n,m}!$$

ここで  $\beta = 1/k_B T$  ( $k_B$ : ボルツマン定数)、 $k_{n,m}!$  の乗積は  $k_{n,m}$  種の重なりによる数え過ぎを調製する。 $2^{N-1}$  個の各のグループは独立に形成するので、全確率はその和で表される。これが状態和である。

$$Z = \sum_{m=1}^{2^{N-1}} p_m = \sum_{m=1}^{2^{N-1}} A_m \exp\left(\begin{array}{l} -\beta N\mu \\ -4\pi\beta r_1^2 \gamma \sum_{n=1}^N k_{n,m} n^{2/3} \end{array}\right) \quad (8)$$

$m$  番目のグループの中で  $n$  個からなる滴を見出す確率は

$$A_m \exp(-\beta N\mu - 4\pi\beta r_1^2 \gamma k_{n,m} n^{2/3}) / Z$$

である。その滴は  $m$  番目のグループ中に  $k_{n,m}$  個だけ含まれている。そこで全グループ中で  $n$  個からなる滴を見出す確率は

$$q_n = \frac{\sum_{m=1}^{2^{N-1}} k_{n,m} A_m \exp(-4\pi\beta r_1^2 \gamma k_{n,m} n^{2/3})}{\sum_{m=1}^{2^{N-1}} A_m \exp\left(-4\pi\beta r_1^2 \gamma \sum_{n=1}^N k_{n,m} n^{2/3}\right)} \quad (9)$$

大きさの分布である  $q_n$  の  $n/N$  に対する変化を表す式(9)は、界面張力  $\beta r_1^2 \gamma$  に依存するのは自明であるが、配列の仕方である  $k_{n,m}$  によっても変化する。計算機上で重複順列を生成することにより、 $k_{n,m}$  を算出した。計算機時間と記憶容量の制約から  $N$  値は 17 以下だった。水|NB の界面張力  $\gamma = 0.03 \text{ N m}^{-1}$

および最小滴の半径として水の分子半径  $2r_1 = 0.31 \text{ nm} (= 18 \text{ cm}^3/6 \times 10^{23})^{1/3}$  を用い、 $4\pi\beta r_1^2 \gamma = 2.2$  の値を採用した。いくつかの  $N$  の値に対する計算した粒子分布を図 9 に示す。分布は最小滴と最大滴に集中していた。集中度合いは  $N$  の増加によって著しくなった。現実のエマルションを予測するため、 $N$  をアボガドロ数ほど大きくする必要がある。そのため  $k_{n,m}$  の算出において小さな項を無視し、 $K_m = 0$  および 1 のみ抽出する近似をした。つまり

$$q_1 = q_N \approx \exp(-4\pi\beta r_1^2 \gamma N^{2/3}) / Z' \quad (10)$$

$$q_n \approx 2 \exp(-4\pi\beta r_1^2 \gamma \{(N-n)^{2/3} + n^{2/3}\}) / Z' \quad \text{for } 2 \leq n \leq N-1$$

と近似した。 $N=17$  の時の近似値(図の実線)は、正確な値( $\circ$ )の性質を反映している。

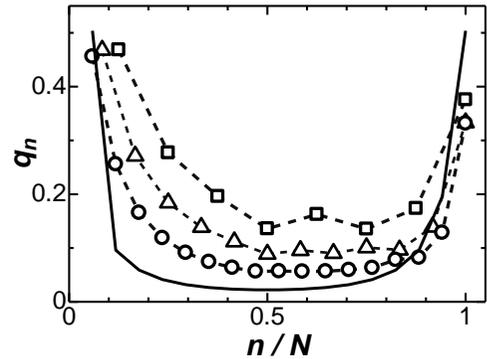


図 9. 半径  $r_n$  の滴の生成確率の  $n/N$  による変化。ここで  $4\pi\beta r_1^2 \gamma = 2.22$  および  $N = (\square) 8$ ,  $(\triangle) 12$ ,  $(\circ) 17$ 。実線は近似式。

実際の測定に関与するのは粒子の個数ではなく、体積分布  $v_n = (4\pi/3)r_n^3 q_n$

である。式(10)を用いると、体積分布は規格化条件を修正した次式で表される。

$$v_n' \equiv v_n / q_1 \approx 2v_1 n \exp(-4\pi\beta r_1^2 \gamma n^{2/3}) \quad (n \approx 1)$$

$$v_n' \approx 2v_1 n \exp(-4\pi\beta r_1^2 \gamma (N-n)^{2/3}) \quad (n \approx N)$$

つまり、滴の占める体積の大部分は最大の粒子によることになる。

## 6. 密度の差による最大滴の生成

最大の粒子は完全に2相分離した一方の相が一つの球になったときであろう。ところが上記の平衡分布の仮定には、力として界面張力のみ考慮されているにすぎない。2相に密度差があれば重力が作用するし、気相との接触による蒸発、容器との界面における複雑な境界条件、振動などの機械的外力、温度差など、長時間には多くの外力が働くはずだ。まず重力を考慮してみる。

半径  $r$  の  $k$  個の滴が体積  $V$  の容器中に分散しているとき、滴の体積分率は  $v = k(4\pi/3)r^3/V$ 、2滴間の平均距離は  $(V/k)^{1/3} = (4\pi/3v)^{1/3}r$  である。2個が衝突して合一するには、距離

$$(V/k)^{1/3} - 2r = \{(4\pi/3v)^{1/3} - 2\}r \equiv \alpha r$$

を移動する必要がある。その移動が拡散によるとき、 $(Dt_d)^{1/2} = \alpha r$  を満たす拡散時間  $t_d$  にかかる。溶液の粘性係数  $\eta$  を含む Stokes-Einstein 式を用いると

$$t_d = \alpha^2 r^2 / D = 6\pi\eta\alpha^2 r^3 / k_B T \quad (11)$$

密度差  $\Delta\rho$  により、滴は沈降または浮上する。滴にかかる重力はストークスの粘性摩擦力と釣り合い、 $(4\pi/3)r^3\Delta\rho g =$

$6\pi\eta r v$  となる。速度  $v$  で  $\alpha r$  移動するとき、経過時間は

$$t_g \equiv \alpha r / v = 9\alpha\eta / 2\Delta\rho g r \quad (12)$$

この重力効果は  $t_d > t_g$  のとき平衡を破壊し、滴は小さくなる。 $t_d < t_g$  とき平衡に近づいて、可能な最大滴に向かって滴は成長する。図10に  $t_d$  と  $t_g$  の  $r$  による変化を示す。2つの釣り合う点 ( $t_d = t_g$ ) での2滴間の距離は

$$r_m = (3k_B T / 4\pi\Delta\rho g \alpha)^{1/4} \quad (13)$$

で与えられる。現実のエマルションには、重力をはじめ他の外力が作用するから、 $r_m$  は5節で用いた  $r_N$  に相当するであろう。 $r_m$  の具体的な値は、滴相の体積分率が0.1のとき  $0.76 \mu\text{m}$ 、分率が0.01のとき  $0.55 \mu\text{m}$  である。これらの値は、実際に測定されるものに近い。

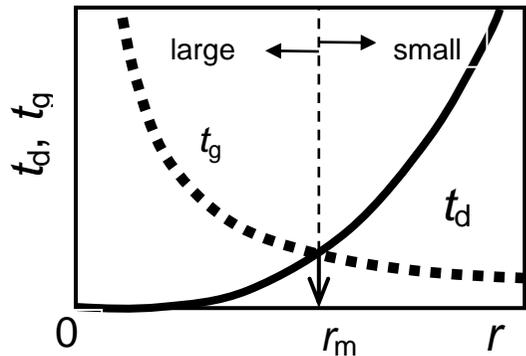


図10. 式(11)と(12)から予想される最大滴半径  $r_m$

## 7. 結論

2相分離する油と水が接すると、攪拌しなくても両相に他相の滴が自発的に生成しうる。その滴の大きさはかなり

均一である。ただし、界面張力が極端に大きい場合、滴は生成しにくい。電気化学測定では油相に有機塩を用いるため、それが界面活性剤の役割を演じて界面張力が下がり、滴が生成しやすい。滴は電荷を持っているので、滴が界面から生成して移動するだけで、界面に電流が流れるだろう。従来の油水界面ボルタモグラムの電流は、イオンが移動した結果のみによるものかどうか、今後検討する余地がある。

油水界面だけでなく、気体と水界面でも水相に均一の大きさの気泡が現れる。水素の酸化を用いる燃料電池では、水素の気泡から水和水素になる過程が律速になるはずである。酸素ガスも同様である。魚は溶解した酸素をエラから取り入れていると言われるが、本実験結果では、魚は酸素分子ではなく酸素気泡を取り入れている、というのが正確であろう。

2 相間の滴の生成の可能性について、統計力学計算をしたところ、最小滴と最大滴が安定で、中間の滴は生成しにくいことが分かった。しかし分析上意味をもつ体積分率では、最大滴のみが検出されうる。最大滴の安定性は平衡では議論できず、密度差による重力効果などの外力が大きく影響する。

## 謝辞

本研究は文部科学省の科学研究費 22550072 の補助を受けている。

## 参考文献

- 1) J. Heyrovsky, J. Kuta, Principles of Polarography, Academic Press, New York (1966) pp. 429-463
- 2) H. H. J. Girault, D. J. Schiffrin, Electroanalytical Chemistry, vol. 15, edited by A. J. Bard, Dekker, New York (1989) pp. 2-112.
- 3) Z. Samec, T. Kakiuchi, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds.), Advances in Electrochemical Science and Engineering, vol. 4, VCH, Weinheim (1990) p. 297.
- 4) K. Maeda, S. Kihara, M. Suzuki, M. Matsui, *J. Electroanal. Chem.* **295**, 183 (1990).
- 5) Y. Shao, A.A. Atewart, H.H. Girault, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**, 2593 (1991).
- 6) M. Tsionsky, A.J. Bard, M.V. Mirkin, *J. Phys. Chem.* **100**, 17881 (1996).
- 7) W. Hyk, Z. Stojek, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 577 (1998).
- 8) K. Aoki, M. Satoh, J. Chen, T. Nishiumi, *J. Electroanal. Chem.* **595**, 103 (2006) .
- 9) T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.* **2**, 317 (2000).
- 10) M. Nakagawa, N. Sezaki, T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.* **501**, 260 (2001).
- 11) J. Chen, M. Sato, *J. Electroanal. Chem.*, **572**, 153 (2004).
- 12) Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 11141 (2010).

- 
- 13) M.B.Partenskii, P.C.Jordan, *Condens. Mat. Phys.* **8**, 397 (2005).
- 14) Y. A. Shchipunov, O. Schmiedel, *Langmuir* **12**, 6443 (1996).
- 15) S. Pautot, B. J. Frisken, J.-X. Cheng, X. S. Xie, D. A. Weitz, *Langmuir* **19**, 10281 (2003).
- 16) H. González-Ochoa, L. Ibarra-Bracamontes, J. L. Arauz-Lara, *Langmuir* **19**, 7837 (2003).
- 17) S. Sacanna, W. K. Kegel, A. P. Philipse, *Langmuir* **23**, 10486 (2007).
- 18) K. Aoki, M. Li, J. Chen, T. Nishiumi, *Electrochem. Commun.* **11**, 239 (2009).
- 19) K. Aoki, T. Lei, *Langmuir* **16**, 10069 (2000).
- 20) K. Aoki, C. Wang, *Langmuir* **17**, 7371 (2001).
- 21) C. Xu, J.Chen, K.Aoki. *Electrochem. Commun.* **5**, 506 (2003).
- 22) K. Aoki, M. Li, J. Chen, T. Nishiumi, *Electrochem. Commun.* **11**, 239 (2009).
- 23) M. Li, K. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, *J. Electroanal. Chem.* **655**, 159 (2011).
- 24) P. A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 376 (1948).
- 25) I. M. Lifshitz, V. V. Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19**, 35 ( 1961).
- 26) C. Wagner, *Z. Electrochem.* **65**, 581 (1961).
- 27) P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, sixth ed. Oxford University Press, Oxford (1998), p.156
- 28) C. Wagner, *Colloid Polymer Sci.* **254**, 400 (1976).
- 29) T. Okazawa, J. Bron, *J. Colloid Interface Sci.* **69**, 86 (1979).
- 30) C. A. Miller, P. Neogi, *AIChE Journal*, **26**, 212 (1980).
- 31) E. Ruckenstein, J. C. Chi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **71**, 1690 (1975).
- 32) J. Fukushima, H. Tatsuta, J. Chen, T. Nishiumi, *Colloids Surf. A*, **333**, 53 (2009).
- 33) P. R. Brown, J. L. Hallman, L.W. Whaley, D.H. Desai, M.J. Pugia, R.A. Bartsch, *J. Membr. Sci.* **56**, 195 (1991).
- 34) Y. Guo, K. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, *Electrochim. Acta* (2010), doi:10.1016/j.electacta.2010.11.057.
- 35) K. Aoki, *J. Electroanal. Chem.* **17**, 1379 (2005).
- 36) H. Toda, K. Aoki, J. Chen, N. Toyohiko, *Pacificchem.* (2010) 873362.
- 37) K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, **171**, 219 (1984).
- 38) K. Aoki, *J. Colloid Interface Sci.* doi:10.1016/j.jcis.2011.04.054.