

京都大学	博士 ( 工 学 )	氏名	北隅 優希
論文題目	Electrochemistry of the instability at the liquid-liquid interface (液液界面における不安定性の電気化学)		
(論文内容の要旨)			
<p>外界からの力学的あるいは熱的なエネルギーの流入なく生じる自発乳化や振動現象などの液液界面の不安定現象は古くから知られており、学術的興味のみならず工業的な乳化プロセスにおいて重要であることから盛んに研究が行われているが、明瞭な説明を与えることはできていない。これらの界面の不安定性に関する現象の統一的な理解のために、申請者は、液液界面の不安定現象に関して近年、提案された電気化学的不安定性に注目した。電気化学的不安定性は、系の熱力学的な安定条件を界面と相間電位差に拡張したもので、界面張力の相間電位差による二階微分が正となる条件は熱力学的に許容されないというものである。電気化学的不安定性は、界面活性を持つイオンの液液界面における吸着と分配が相間電位差に支配され、ある特定の電位において吸着量が最大となることに基づく。これまで、界面活性を持つイオンの液液界面を横切るイオン移動ボルタンメトリーにおいて、イオン移動の半波電位近傍における特定の電位領域で界面が不安定となり、エマルションの生成、流動の発生、界面の振動などが観察されてきた。しかしながら、現段階における電気化学的不安定性の理解は次の面で不十分である。第1に、電気化学的不安定性のモデルは界面活性イオンの吸着の電位依存性を考慮しているが、特異吸着したイオンが電気二重層に及ぼす影響を考慮していない。第2に界面活性イオンの吸着の電位依存性の定量的な評価がなされておらず、電気化学的不安定性が定量的に評価されていない。第3に電気化学的不安定性は界面の安定性を評価するが、界面がどのようにして不安定な状態におちいるか判っていない。第4にボルタンメトリーにおいて観察される界面の不安定現象と、自発乳化や振動現象の関連が明瞭に示されていない。以上、序章に述べられた界面の種々の不安定性に関するこれまでの研究成果と問題点を背景に、本研究は、電気化学的不安定性の概念を基軸として、液液界面における不安定現象の内的連関を明らかにするためになされたものであり、以下の7章から構成されている。</p> <p>第1章は、従来の電気化学的不安定性のモデルでは無視されていた特異吸着したイオンが拡散二重層に及ぼす影響を考慮し、両相に共通する界面活性イオンが共存する条件での電気毛管方程式に基づいて構築した、より合理的な電気化学的不安定性のモデルを提案し、そのモデルの解析を行った結果を記述している。</p> <p>電気化学的不安定性を定量的に評価するためには、まず、界面活性イオンの電位依存性の吸着を定量的に評価することが必要である。第2章は、界面活性イオンの界面を横切る移動と同時に界面張力を記録する手法を構築し、界面活性イオンの液液界面における吸着の電位依存性を定量的に評価した結果をまとめたもので、デシルアンモニウムイ</p>			

オンおよびデシル硫酸イオンは水相に分配する電位において界面に強く吸着し、油相側に分配する電位において界面にほとんど吸着しないことを明らかにしている。

電気化学的不安定性の発現はこれまで主として界面活性イオンのイオン移動ボルタノメトリーに現れる不規則な電流の増加や界面張力測定により検出されてきた。しかしながら、これらマクロスコピックな手法では界面がどのように不安定状態に陥るかを知ることができない。第3章は、電気化学的不安定性の発現を明瞭に検出し、そのときの界面構造を明らかにする手法として、液液界面の共焦点蛍光顕微鏡を用いた直接観察法を構築し、界面が電気化学的に不安定となる電位において、界面に不均一な構造が生じ、その後に界面全体を乱す流動が発生することを明らかにした結果を記述している。

電気化学的不安定となった界面の不安定領域は、油水界面と界面を保持する壁の三相境界線を基点に発生することが界面の共焦点蛍光顕微鏡観察より明らかとなった。第4章は、界面に及ぼす境界領域の影響を明らかにするため、ガラス毛管の先端に油水界面を形成し、その界面における電気化学的不安定性の発現に及ぼす界面面積の影響を評価した結果をまとめたものである。界面面積の縮小は電気化学的不安定性に由来する流動の発生を抑制することを明らかにした。

これまで電気化学的不安定性は、外部電位規制により界面活性イオンが移動する条件においてその発現が確認されてきた。しかし、電気化学的不安定性は電位規制の手段に依存しない一般的な概念であると考えられる。第5章は、ドデシル硫酸と対イオンとして種々の4級アンモニウムからなるイオン性界面活性剤を用い、自発乳化の発現が対イオンの選択により制御されることを明らかにした研究を記述している。自発乳化の発現したイオンの組では、イオンの分配によって決まる相間電位差が電気化学的に不安定となる電位領域に位置することを示し、自発乳化と電気化学的不安定性の関係を明らかにした。

通常、界面活性イオンが示す吸着の電位依存性は吸着した界面活性イオンの電荷の位置を反映すると考えられる。第6章は、吸着の電位依存性を考慮して設計した疎水部に電荷を持ち親水部に電荷を持たない新規な界面活性イオンを合成し、その性質をまとめたものである。新規界面活性イオンは、水相に分配する電位よりも油相に分配する電位で界面に強く吸着する、水-油界面と比べ空気-水界面における吸着が極めて弱いなど、従来のイオン性界面活性剤とは明らかに異なる特性を示した。第7章において今回の研究により得られた液液界面の不安定現象に関する理解と、未解決の問題点をまとめている。

氏名	北 隅 優 希
----	---------

(論文審査の結果の要旨)

自然乳化などの液液界面における自発的な不安定現象は、古くから知られ多くの研究がなされてきたが、そのメカニズムは未解明である。本論文は、界面活性イオンが関与する液液界面における界面の電気化学的不安定性の詳細を明らかにする研究結果をまとめたものであり、その成果は以下のとおりである。

- (1) 界面活性イオンの吸着の電位依存性と界面電気二重層の構造を考慮する界面の電気化学的不安定性の新しいモデルを構築した。
- (2) イオン性界面活性剤存在下での液液界面の自発乳化が、電気化学的不安定性の発現であることを明らかにした。これは、自発乳化や界面張力の周期的振動現象の理解において、界面の電気化学的不安定性が基軸的概念であることを示すものである。
- (3) 電気化学的不安定性の感度の良い検出法の確立は、電気化学的不安定性の定量的な研究に重要である。共焦点蛍光顕微鏡を用いた電位規制条件下における液液界面の観察法を考案し、それを用いて、電気化学的不安定性の発現が巨視的な不安定現象を必ずしも伴わないことを明らかにし、その微視的描像を得ることに成功した。
- (4) 界面活性イオンの吸着の電位依存性の知見に基づいて、疎水部が電荷をもち、親水部が電荷をもたない新しいイオン性界面活性剤を合成した。新規イオン性界面活性剤は油水界面に吸着し、空気水界面に吸着しないというこれまでのイオン性界面活性剤にはない新奇な吸着特性を示した。イオン性界面活性剤の吸着特性がイオンの電荷の位置により制御できることを明らかにした。

以上の結果は、液液界面の不安定現象を、界面電位差を基軸として統一的に理解することができること、また、それに着目することにより液液二相系の設計や新しい界面活性剤のデザインが可能であることを示したものであり、得られた知見は、学術上および實際上、寄与するところが少なくない。それゆえ、本論文は、博士(工学)の学位に値すると認めた。また、平成22年2月22日に論文内容とそれに関連する事項について試問した結果、合格と認めた。