

3P026

イオン液体分子線を用いた気-液界面での初期ガス溶解過程の研究

(大阪大学理学研究科¹, 立命館大学理工学部²) 松浦 裕介¹, 寺本 高啓², ○大山 浩¹

Study on initial gas dissolution dynamics at the gas-liquid interface by using an ionic liquid beam

(Graduate School of Science Osaka University¹, Department of Electrical & Electronic Engineering, Ritsumeikan University²) Yusuke Matsuura¹, Takahiro Teramoto², ○Hiroshi Ohoyama¹

[序] 気-液界面での動的過程 (エネルギー移動・分子移動・反応) は、不均一系での基礎的かつ重要な多くの現象 (例えば、溶解過程、蒸留過程さらには生物の呼吸・細胞膜の分子移動等) と深く関わっている。しかしながら、これら基礎的過程の衝突ダイナミクスに関する直接研究はほとんどない。イオン液体への気体溶解に関しても、平衡状態のガス溶解度は、ヘンリーの法則に従い、温度の上昇とともに低下することが知られている。今回、イオン液体等を液体フィルム分子線として真空中に噴出し、これに CO₂ 分子線を衝突させ、King and Well 法により溶解確率を求め、そのイオン液体の液温依存性から初期溶解メカニズムについて考察した。気-液界面の溶解過程は、気体 (n_g) \leftrightarrow 界面 (n_s) 吸着・脱離過程、界面 (n_s) \leftrightarrow バルク (n_l) 間の分子移動過程よりなるが、本研究条件下では、バルクから界面への分子移動過程 ($n_l \rightarrow n_s$) は無視でき、溶解初期過程のみを選択的に測定できるため、気-液界面に特有な溶解メカニズムが期待される。

[イオン液体分子線の開発] イオン液体フィルム分子線発生のため、図1に示す循環システムを有するイオン液体フィルム分子線衝突実験装置を試作した。均一で薄い膜厚の液体フィルムの発生を可能にするため、様々な形状のノズルチップを試作し、最適化した。イオン液体 [C₄min][NTf₂] に対して得られた液体フィルムの写真を図2に示す。約 10mm 幅のフィルム分子線が形成されている事が分かる。また、分子線の衝突入射角を可変とするため、ノズルを回転可能とした。さらにイオン液体の粘性が、液温に非常に敏感であるため、熱電対及び冷却水循環系を組み合わせた制御システムを構築し、これにより安定した液体フィルムの発生を実現した。

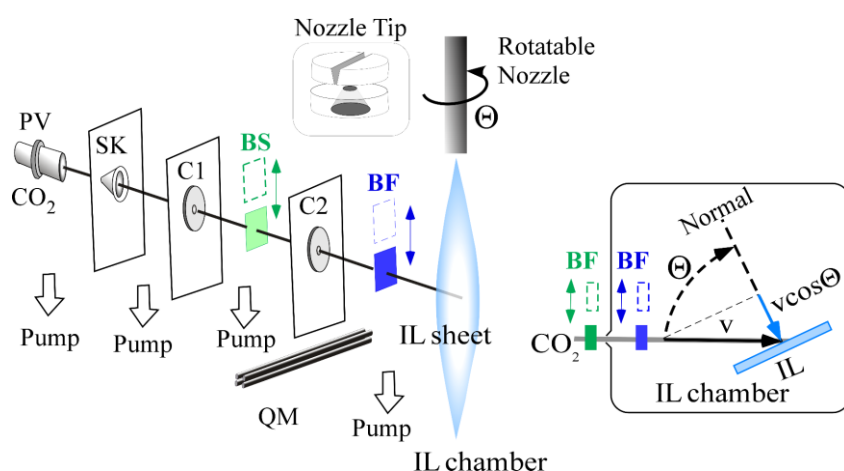


図1 イオン液体フィルム分子線衝突実験装置



図2 イオン液体 [C₄min][NTf₂] のフィルム分子線

[[C₄min][NTf₂]]への CO₂ 初期溶解過程 イオン液体[C₄min][NTf₂]フィルム分子線に、3 段差動排気してφ1mm にコリメートした CO₂ 分子線を衝突させ、質量分析計(m/e=44) を用いて、King and Well 法により、初期溶解確率を求めた。法線方向から入射した場合の測定結果の例を図 3 に示す。ビームフラッグ (BF) を in-out することで、[C₄min][NTf₂]フィルム分子線への CO₂ 分子線衝突を変調すると溶解により信号強度が減少するのが分かる。また、各 BF in-out の間に、ビームストップ (BS) を in-out して CO₂ 分子線を変調し、バックグラウンド信号の長期変動の寄与を取り除いた。溶解確率は、 $S = (I_{BF-in} - I_{BF-out})/I_{BF-in}$ で定義する。

図 4(A) に CO₂ 分子線の法線入射条件下での溶解確率の液温依存性を示す。ヘンリーの法則に反して、液温の上昇に伴い溶解確率が増加することから、界面吸着を経ない新たな溶解機構の存在が期待できる。自由体積を経由した直接溶解の可能性を検証するため、自由体積が界面上で占める面積の温度依存性を、イオン液体密度の温度変化から次式で評価した。

$$S(T) = \alpha(T) \times [V_{free}(T)/(V_0(T_0) + V_{free}(T))]^{2/3} = \alpha(T) \times (d_0/d_T - 1)^{2/3}$$

しきい温度を T₀=281.15 K とすると、初期溶解確率と自由体積に良い相関が得られた(図 4 赤線)。

一方 [C₄min][NTf₂]]への CO₂ 会合構造の量子化学計算(図 5)から、CO₂ 溶解が可能な[NTf₂]-CO₂ 間距離(r)は r > 5Å に制限されることが分かった、この結果と、Fürth モデルによる自由体積サイズ分布の温度依存性の評価から、初期溶解過程でのしきい温度の存在や反ヘンリーの法則的な液温依存性が定量的に説明できることが分かった。これらの結果は、イオン液体の熱運動に伴い生じる自由体積を経由したバルク層への直接溶解機構(n_g → n_l)を強く支持するものである。

CO₂ 以外の気体の結果も含め、詳細については当日発表する。

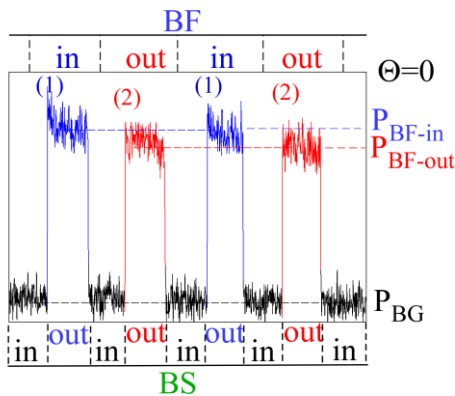


図 3 [C₄min][NTf₂]]への CO₂ 溶解過程の King and Well 法による測定例

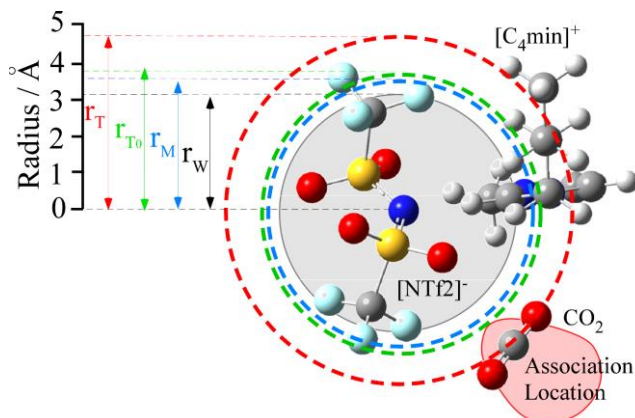


図 5 [C₄min][NTf₂]]への CO₂ 会合構造と自由体積サイズの関係

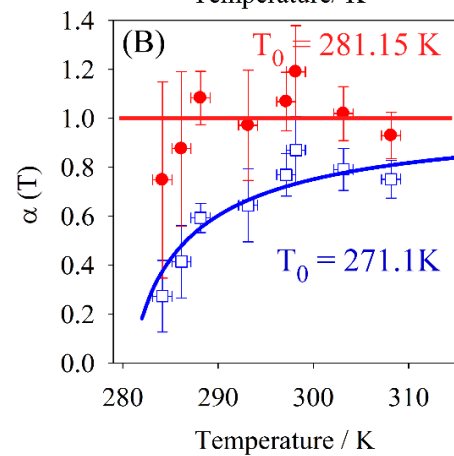
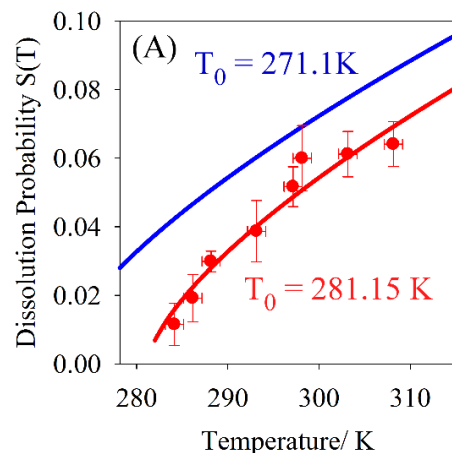


図 4 (A)イオン液体[C₄min][NTf₂]フィルム分子線への CO₂ 初期溶解確率の液温依存性と自由体積との相関、(B)α(T)のしきい温度依存性