

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) を用いた King -Well 法により、[C₄min][NTf₂]への CO₂ 初期溶解確率のイオン液体の液温依存性及び衝突エネルギー依存性を測定した。

【結果・考察】 一般に、気-液界面の溶解過程は、気体 (n_g) ⇌ 界面 (n_s) 吸着・脱離過程、界面 (n_s) ⇌ 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 → n_s)は無視できる。このため、初期溶解過程のみを選択的に測定でき、気-液界面に特有な初期溶解メカニズムの測定が期待できる。

図 2 に CO₂ 分子線の法線入射条件下での初期溶解確率 (D) の液温依存性を示す。図 2 から明らかなように、初期溶解確率は、ヘンリー則に反して、イオン液体温度の上昇により増加することが分かる。また衝突エネルギーの増加により減少することも分かった。これに反して、平衡条件下での [C₄min] [NTf₂]への CO₂ 溶解量は、ヘンリー則に従い、液温の上昇により減少することが知られている。液温の上昇に伴い初期溶解確率が増加することから、界面吸着過程を経ない新たな溶解機構の存在が予想される。この新たな溶解機構として、自由体積を経由した直接溶解を提案する。この新たな溶解機構を検証するため、自由体積に関するモデルを用いた考察を行った。

図 3 に [C₄min][NTf₂]イオン対への CO₂ 会合構造の DFT 計算の一例を示す。図から明らかなように、CO₂ は陰イオン [NTf₂]⁻ の周りに側方配向で会合することが分かる。また CO₂ 溶解が可能な [NTf₂]-CO₂ 間距離は自由体積内にあり、会合には [NTf₂]⁻ 周りにおける程度の大きさの空間 (自由体積) が必要であることが分かる。これより、初期溶解確率の評価には、(1) 自由体積のサイズ分布の温度依存性 (2) 会合可能な [NTf₂]-CO₂ 間距離分布を評価する必要がある。今回、Fürth モデルにより自由体積サイズ分布の温度依存性を、DFT 計算により [NTf₂]-CO₂ 間会合距離分布を評価した。これらの結果をもとに初期溶解確率の液温依存性を Complex Hole 理論により見積もった結果を図 2 (破線) に示す。計算結果は、実験結果を良く再現しており、効率の良い再配向過程を伴った自由体積を経由した直接溶解モデルを支持することが分かった。

詳細については、当日発表する。

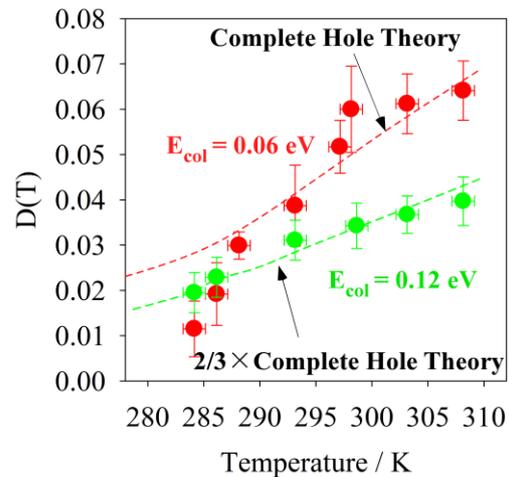


図 2 イオン液体[C₄min][NTf₂]フィルム分子線への CO₂ 初期溶解確率の液温依存性と衝突エネルギー依存性(○)：実験、(破線) Complex Hole 理論

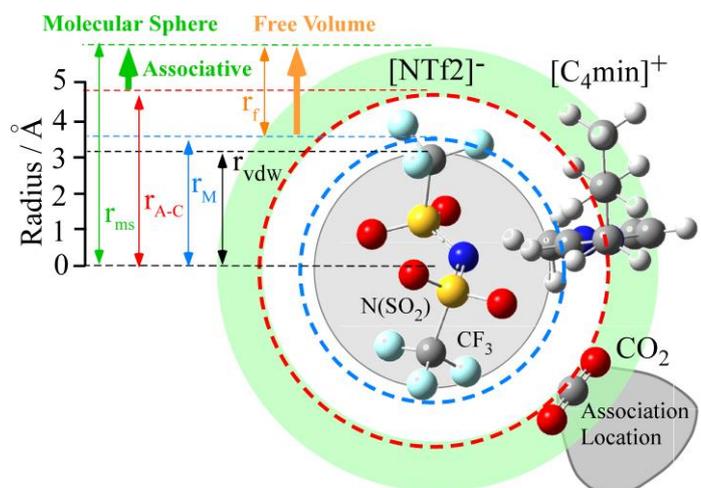


図 3 [C₄min][NTf₂]イオン対と CO₂ の会合構造と自由体積の関係