

1Pa100 小角X線散乱法による超臨界メタノール水溶液 及びトリフルオロメタン-二酸化炭素系のゆらぎ

(千葉大院自然科学) ○森田剛・西川恵子

【緒言】超臨界流体は構造的なゆらぎが大きく、我々は超臨界流体の構造をゆらぎの観点で解析している。特に、典型的な水素結合性の流体である水は、超臨界状態でのゆらぎ構造も特異であることがわかった。そこで、本研究では同じ水素結合性のメタノールの混合による水のゆらぎ構造の変化に注目し、超臨界メタノール-水混合流体のゆらぎ構造を、小角X線散乱法により解析した。さらに、双極子相互作用の有無が極端な分子同士の混合流体の典型として、トリフルオロメタン(CHF_3)-二酸化炭素(CO_2)系に関しても小角散乱実験を行った。解析は、小角散乱強度と密度測定より得られる等温圧縮率や部分モル体積を組み合わせ、密度ゆらぎと濃度ゆらぎの分離を目指して進めている。

【実験】小角X線散乱実験は、高エネルギー加速器研究機構の放射光共同利用実験施設にある小角X線散乱装置(BL-15A)を用いて行った。試料ホルダーは、高温流体に対しては、本体が純チタン、窓材には単結晶ダイヤモンドを白金線によりセル内部からシールしたセルを用いた。常温付近での測定には、本体が SUS304 でインコネル製のベローズが付いた体積可変型セルを用い、ダイヤモンド窓は銀ロウ付けによりシールした。体積可変型セルは、常温常圧下で混合しにくい試料や、濃度の不均一さが出やすい試料に対し、モル分率を一定に保ちながら密度を変化させる実験に対応する目的で開発した。体積可変型のセルの断面図を図1に示す。温度測定には、高温流体の実験では熱電対を、常温域では白金抵抗体を用いた。圧力測定には歪みゲージを用いた。今回、新たにメタノール水溶液及び CHF_3 - CO_2 系ともに、等モル混合流体の測定をおこなった。測定は、臨界温度より 4% 高温側の超臨界状態を等温線に沿って密度を変えながら行った。

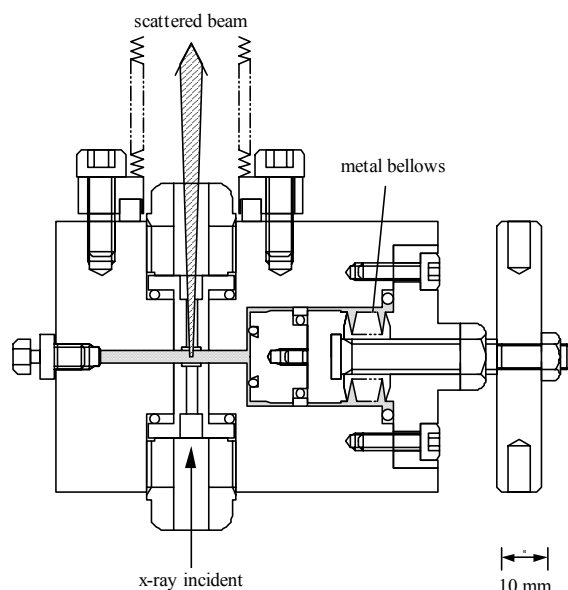


図1 体積可変型小角X線散乱測定サンプルホルダー

さらに、混合流体の密度ゆらぎと濃度ゆらぎを分離するために必要な、等温圧縮率と部分モル体積の算出のため密度測定装置を立ち上げた。図2は、確認として行った二酸化炭素の測定結果である。当初、図中□で示されるように、臨界密度付近に4%程度の誤差が生じた。このため、試料純度、熱安定性、温度計保護管の熱伝導誤差、圧力測定誤差、攪拌機の必要性、パッキング材及びセル材質などを全て検討した。その結果、大きな誤差要因は圧力測定に含まれていることが分かり、これを改善した。その結果、図中○で示される偏差まで抑えることができた。現在、圧力測定は読値の±0.05%以内の誤差で測定可能である。図3に、臨界温度から4%高温側のメタノール水溶液（メタノールモル分率0.1, 0.2及び0.5）の超臨界状態における密度測定の結果を示す。図中の実線は、単成分の水とメタノールに対する状態方程式による計算値である。

【結果と考察】メタノール水溶液の小角X線散乱実験より得られた相関距離は、分子サイズの効果を考慮すると、単成分の水より減少した。一方、 $\text{CHF}_3\text{-CO}_2$ 系では、相関距離の変化は、混合によっては見られなかった。また、図3より、メタノールのモル分率が0.1から0.5の全ての等温線で、単成分の水のそれより臨界密度付近で傾きが急になっており、等温圧縮率が減少していることを示している。これらは、水分子間の水素結合性が、メタノールの混合により弱められていることを示している。現在、各等温測定の結果を、ビリアル状態方程式でフィッティングし、微分操作を行うことで等温圧縮率を算出し、また、広い濃度範囲で密度測定を行うことで部分モル体積を算出して、これらと小角散乱測定より得られた散乱角0度の散乱強度と組み合わせることで、密度ゆらぎと濃度ゆらぎを分離する解析を進めている。

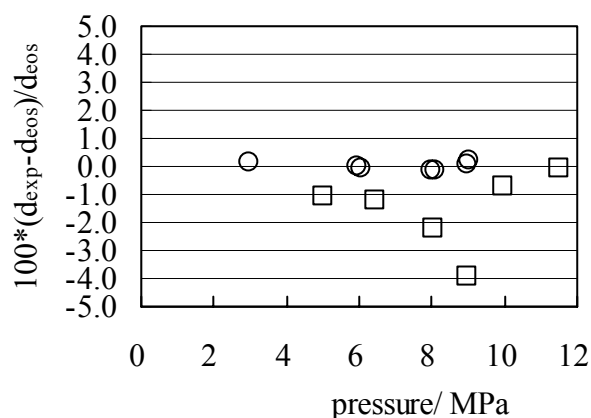


図2 密度測定誤差の圧力依存性

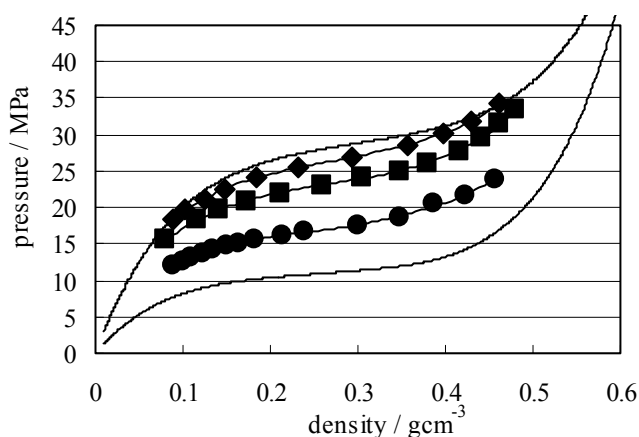


図3 超臨界メタノール水溶液の密度測定