

令和元年5月27日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14356

研究課題名(和文) イオン液体と水の混合過程における液液溶解の解明

研究課題名(英文) Elucidation of Liquid-liquid dissolution in Mixing Process of Ionic Liquid and Water

研究代表者

及川 典子(Oikawa, Noriko)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40452817

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：液体同士の溶解において、液体間の界面が保持されたまま溶解する液液溶解を解明することを目的とし、疎水性のイオン液体と水の混合過程を対象として研究を行った。イオン液体と水の溶解において、溶媒である水にエタノールを混ぜることにより系の疎溶媒性を弱めると、イオン液体の液滴に自発的に穴が開く現象(アクティブホール現象)が見られることを発見した。イオン液体/水/エタノール3成分系の相平衡の型から考察を行い、このアクティブホール現象の発現が、3成分が完全相溶となる臨界点付近における濃度揺らぎと溶解の相互作用によって引き起こされることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオンのみから構成され、室温で液体状態をとるイオン液体は、物質の選択的な溶解性や高いイオン伝導率などの性質により、化学工学や電気化学の分野で幅広い応用が期待されている。特に近年、物質分離操作などの応用へ向けて水と疎水性イオン液体との相分離が注目されている。本研究では水溶媒にエタノールを添加することによってイオン液体の疎溶媒性を変化させ、相分離の臨界点を制御しながら臨界現象を観測している。これまでの相分離の理論は主に2成分系が対象であり、本研究で注目する3成分系相分離に特有の新規現象の解明は、イオン液体の物性研究および臨界現象の統計力学の両方面に新たな知見を与えると期待される。

研究成果の概要(英文)： In liquid-liquid dissolution, the critical point of phase separation is determined by the temperature. When the solvent consists of multi-components, in contrast, the mole fractions in the solvent also take on the role of control parameter. In this study an ionic liquid dissolves into a binary solvent composed of ethanol and water. It is found in this system that, near the critical point, a hole is spontaneously created in the droplet of the ionic liquid. It is thought that the creation of the hole is initiated by a mutual interaction between the concentrations of the ionic liquid and the binary solvent via their affinity. The spatial inhomogeneity of the interfacial tension is induced through an amplification of fluctuation in the concentration due to an instability mechanism, and causes the Marangoni effect to create the hole.

研究分野：数理物理学

キーワード：液液溶解 イオン液体 相分離 濃度揺らぎ マランゴニ効果 界面不安定性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

液体と液体の溶解過程は、相分離の転移温度を境にそのふるまいが異なる。転移温度より上の完全相溶領域では液体溶質は拡散的に溶解し、転移温度より下の相分離領域では溶質と溶媒の間の混合層に濃度の局所飽和が生じ、準安定な界面を保持したまま溶解する。液液溶解と呼ばれるこの界面を伴う混合過程については、界面を物質の移動や界面厚の時間変化などが研究されているが、まだ不明な点が多い。また、このような濃度勾配によって形成される界面は実験においては流れや重力に対して非常に弱いという問題がある。

イオンのみから構成され室温で液体状態をとるイオン液体は難揮発性、高イオン伝導性、高い熱安定性などから反応場や電気化学場として広く利用されている。イオン液体の水への混合過程においては、イオン液体が界面をもつ液滴を形成し、液液溶解が生じる。イオン液体の液液溶解では界面が混合過程の最終段階まで保持され、界面厚が時間変化しない。また界面張力が非常に大きく、界面がバルクにおいても安定で流れに強いという特徴がある。このことからイオン液体を用いた実験により液液溶解の詳細な性質を明らかにすることができると考えられる。

またこれまでの研究から、水溶媒にエタノールを添加し、イオン液体の疎溶媒性を弱めると液滴が形成されなくなっていくとともに液滴にランダムに穴が開く現象（アクティブホール（AH）現象）が見られることがわかった。これは液滴の界面が局所的に広がる現象であり、界面張力の空間的な不安定性が生じていると考えられるが、その機構はわかっていない。

2. 研究の目的

これまでの研究において液液溶解は疎水性のイオン液体においてのみ観測されていることから、イオン液体における液液溶解の現象には疎水性が関わっていることが予想される。また溶媒が2成分の混合溶液である相分離では、温度のみではなく、溶媒中の物質の濃度比も制御変数となる。また溶質の溶媒物質に対する親和性が溶解ダイナミクスに影響を及ぼす。3成分溶媒の濃度揺らぎが溶解および相分離のダイナミクスに及ぼす影響は明らかになっていない。以上のことから本研究では、イオン液体を用いて液液溶解の機構を解明することを目的とし、イオン液体の水への溶解過程における疎水性の効果、液滴界面の不安定性である AH 形成の機構および性質について明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では主に[Cnmim][PF6]のイオン液体を用い、イオン液体の疎水性および局所飽和による溶解過程への効果、液滴界面の振動的な不安定性の起源、AH 現象の性質について以下の方法によって調べた。

まずイオン液体[Cnmim][PF6]/水/エタノール3成分系の相分離から相平衡のグラフを作成した。また参考文献（V. N-Visak, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 4,1701-1703 (2002)）をもとに[bmim][PF6]と水/エタノール混合溶液の臨界温度を求めた。これらの結果をもとに、エタノール濃度 x_{et} をパラメータとして AH が生じる条件を明らかにした。また、界面に生じる厚さの時間・空間的变化および内部の流れを調べるために液滴の内部に蛍光物質を注入し、蛍光顕微鏡を用いて濃度分布および流れを観察した。またエタノール濃度を変えることによって液滴の界面張力を変化させながら同様の観測を行い、濃度分布や流れと界面張力の関係について明らかにした。

4. 研究成果

疎水性イオン液体の水/エタノール混合溶液への溶解過程において見られる液液溶解および AH 現象についてその発現条件と性質を調べた。本研究の成果は以下のようにまとめられる。

(1) 溶解ダイナミクスの観測

イオン液体 ([bmim][PF6]) / 水 / エタノール 3 成分系について得られた相平衡を図 1 (a) に示す。室温程度において [bmim][PF6] は水ともエタノールとも相分離し、それらの転移点は重なっていないことがわかる。 [bmim][PF6] と水/エタノール混合溶液の臨界点のエタノール濃度 x_{et} 依存性を図 1 (b) に示す。最下点までの左半分は図 1 (a) における [bmim][PF6] と水の相分離の臨界点、最下点からの右半分は図 1 (a) における [bmim][PF6] とエタノールの相分離の臨界点に対応している。この臨界点のグラフをもとに、 x_{et} を変化させながら [bmim][PF6] の溶解ダイナミクスの依存性を調べた結果、実

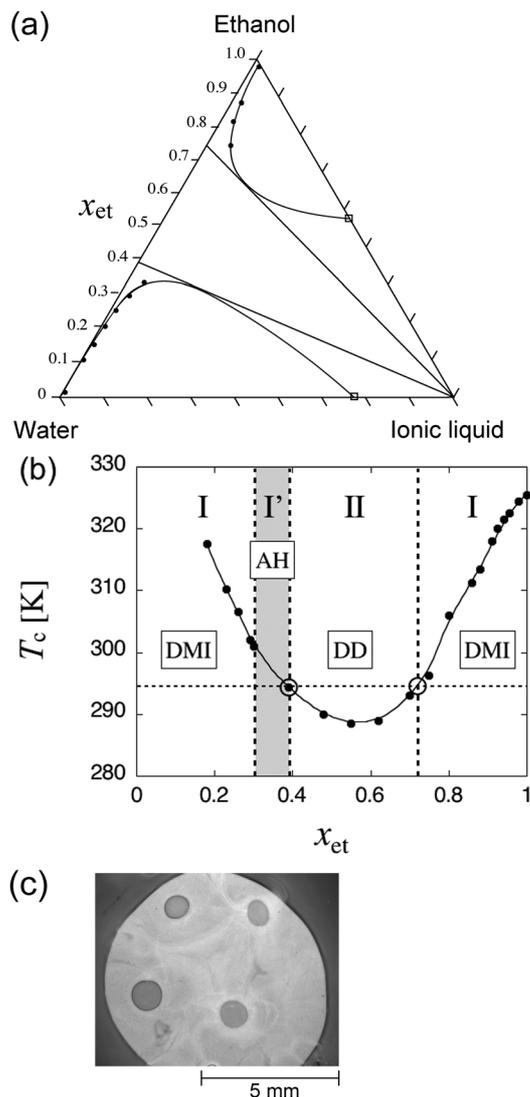


図 1. (a) イオン液体 ([bmim][PF6]) / 水 / エタノール 3 成分系について得られた相平衡 (20°C). (b) 水/エタノール混合溶液の臨界点 (参考文献 (V. N-Visak, et al., Phys. Chem. Chem. Phys., vol. 4,1701-1703 (2002)の結果をもとにプロットしたもの). (c) イオン液体液滴に形成されたアクティブホール.

験を行う温度 T_{ex} が臨界温度 T_c よりも高い状況 (x_{et} の中間領域) においては溶解が拡散的になり、 T_{ex} が T_c よりも低い場合 (x_{et} の低い領域と高い領域) には界面を伴った溶解となることがわかった。イオン液体液滴に形成された AH を図 1 (c) に示す。AH 現象は水との相分離側において x_{et} に関する臨界点よりわずかに x_{et} が低い領域(図 1 (b) の I' 領域)において生じ、一方、エタノールとの相分離側では生じないことが明らかとなった。

(2) 界面張力の測定

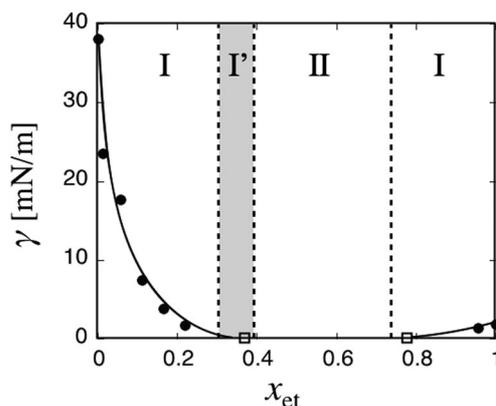
上記と同じ実験温度で測定した界面張力の x_{et} 依存性を図 2 に示す。液液界面を伴う溶解から拡散的溶解の領域に近づくにつれて界面張力は小さくなっていき、界面が消えて拡散的溶解へと移る領域において AH が生じることが明らかになった。

(3) AH の形成過程の観察

AH の形成過程を調べるために、イオン液体に蛍光剤を注入し、蛍光顕微鏡を用いて蛍光剤の濃度変化を観察した。その結果、AH 形成の濃度条件においては液滴の内部に大きな流れが生じ、局所的に液滴の厚みが減少して穴が形成されることがわかった。蛍光強度は液滴の厚みに対応することから、液滴の厚みの空間的な不均一が増幅していき、穴が開くことがわかる。

イオン液体の水/エタノール混合溶液への溶解ダイナミクスおよび AH 形成の機構について、3 成分系の相分離ダイナミクス

の観点から研究を行った。これまでに得られた結果から AH の機構は次のように考えられる。相分離の理論によると相分離の臨界点においてイオン液体濃度の揺らぎが増大する。イオン液体との親和性によりエタノールの濃度 x_{et} も揺らぎが大きくなる。図 2 に示したように、 x_{et} の変化に依存してイオン液体と溶媒の



間の界面張力は大きく変化するため、 x_{et} の空間的な揺らぎは界面張力の空間的不均一を生じる。また、界面張力の不均一性は界面付近の自由エネルギーを変化させ、溶解の速度も変化させる。これらの相互作用はフィードバック機構を生じ、界面張力と濃度揺らぎの不均一性を増大させる。さらに、界面張力の空間変化はマランゴニ効果を引き起こすことから、局所的に放射状の張力が働く位置に穴が開くと考えられる。実際、AH が形成される条件のもとでは液滴内部にマランゴニ効果によると考えられる大きな流れが生じることがわかった。従って AH 現象の発現は、溶解における 3 成分系の濃度揺らぎによって引き起こされる液滴の界面張力の時間・空間的な不安定性と溶解の相互作用、およびマランゴニ効果に起因していると考えられる。AH は 2 成分系では生じない 3 成分系に特有の性質であり、AH 形成は 3 成分系の相分離における濃度揺らぎが引き起こす新規な現象であることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

1. “Active hole generation in a liquid droplet dissolving into a binary solvent”(査読有), N. Oikawa, K. Fukagawa and R. Kurita, *Soft Matter*, Vol. 14, pp. 4952-4957 (2018)

DOI: 10.1039/C8SM00357B

2. “Information Reduction for Chaotic Patterns”(査読有), Y.Hidaka, K.Ijigawa, S-Y. Kwak, N. Oikawa, H Okabe and K. Hara, *FORMA*, Vol. 33, pp. S3-S7 (2018)

DOI: 10.5047/forma.2018.s002

3. “Emergence of different crystal morphologies using the coffee ring effect”(査読有), K. Morinaga, N. Oikawa and R. Kurita, *Scientific Reports*, Vol. 8 pp. 12503 (2018)

DOI: 10.1038/s41598-018-30879-8

4. “Dynamical transition in a jammed state of a quasi-two-dimensional foam” (査読有), R. Kurita, Y. Furuta, N. Yanagisawa and N. Oikawa, *Physical Review E*, Vol. 95, pp. 062613 (2017)

DOI: 10.1103/PhysRevE.95.062613

〔学会発表〕(計 19 件)

1. 「薄膜系における結晶化の研究」森永恒希, 及川典子, 栗田玲, 第 16 回 関東ソフトマター研究会, 2017 年 8 月 22 日, 東京農工大学小金井キャンパス (東京都小金井市)

2. 「粒子サイズの等しい 2 成分系におけるガラス形成能の研究」石崎健太, 及川典子, 栗

- 田玲, 第 16 回 関東ソフトマター研究会, 2017 年 8 月 22 日, 東京農工大学小金井キャンパス (東京都小金井市)
3. 「水中における force chain の構造とダイナミクス」 沖山綾馬, 及川典子, 栗田玲, 第 16 回 関東ソフトマター研究会, 2017 年 8 月 22 日, 東京農工大学小金井キャンパス (東京都小金井市)
4. 「擬 2 次元泡沫におけるダイナミクス」 柳沢直也, 栗田玲, 及川典子, 第 16 回 関東ソフトマター研究会, 2017 年 8 月 22 日, 東京農工大学小金井キャンパス (東京都小金井市)
5. 「引力相互作用の時間遅れモデルにおける楕円形粒子の凝集パターン」 及川典子, 本多崇稔, 栗田玲, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 24 日, 岩手大学上田キャンパス (岩手県盛岡市)
6. 「泡沫における superdry-dry 転移」 柳沢直也, 及川典子, 栗田玲, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 24 日, 岩手大学上田キャンパス (岩手県盛岡市)
7. 「水中における粉体のダイナミクス」 沖山綾馬, 及川典子, 栗田玲, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 24 日, 岩手大学上田キャンパス (岩手県盛岡市)
8. 「コーヒーリング効果を用いた薄膜における結晶化研究」 森永恒希, 及川典子, 栗田玲, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 24 日, 岩手大学上田キャンパス (岩手県盛岡市)
9. 「粒子サイズの等しい 2 成分系における結晶成長」 石崎健太, 及川典子, 栗田玲, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 2017 年 9 月 24 日, 岩手大学上田キャンパス (岩手県盛岡市)
10. 「粉体における内部構造と force chain の関係」 沖山綾馬, 及川典子, 栗田玲, 第 7 回 ソフトマター研究会, 2017 年 10 月 23 日, 京都大学吉田キャンパス (京都府京都市)
11. 「擬 2 次元泡沫における雪崩的崩壊ダイナミクス」 柳沢直也, 及川典子, 栗田玲, 第 7 回 ソフトマター研究会, 2017 年 10 月 23 日, 京都大学吉田キャンパス (京都府京都市)
12. 「トリガーが誘起する相分離ダイナミクス」 塚田剛, 及川典子, 栗田玲, 第 7 回 ソフトマター研究会, 2017 年 10 月 23 日, 京都大学吉田キャンパス (京都府京都市)
13. “Close Connection between a Dry-Wet Transition and a Bubble Rearrangement in Quasi-Two-Dimensional Foam”, Y. Furuta, N. Oikawa, R. Kurita, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2017, (2017.11.21), Sendai International Center, Sendai, Japan
14. “A Relationship between a Bubble-Avalanch Dynamics and a Superdry-Dry Transition in a Quasi-Two-Dimensional Foam”, N. Yanagisawa, R. Kurita, N. Oikawa, International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2017, (2017.11.21), Sendai International Center, Sendai, Japan
15. 「液体分率の観点から探る泡沫の雪崩現象」 柳沢直也, 及川典子, 栗田玲, 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018 年 3 月 22 日, 東京理科大学野田キャンパス (千葉県野田市)
16. 「結晶のパターンに対する蒸発速度と液膜の厚みの影響」 森永恒希, 及川典子, 栗田玲, 日本物理学会第 73 回年次大会, 2018 年 3 月 22 日, 東京理科大学野田キャンパス (千葉県野田市)
17. 「粉体における force chain と内部構造の関係」 沖山綾馬, 栗田玲, 及川典子, 日本

物理学会第73回年次大会, 2018年3月22日, 東京理科大学野田キャンパス (千葉県野田市)

18. 「3次元系におけるトリガーが誘起する相分離ダイナミクス」塚田剛, 及川典子, 栗田玲, 日本物理学会第73回年次大会, 2018年3月22日, 東京理科大学野田キャンパス (千葉県野田市)

19. 「粒子の運動性の差異が結晶化におよぼす効果」石崎健太, 及川典子, 栗田玲, 日本物理学会第73回年次大会, 2018年3月22日, 東京理科大学野田キャンパス (千葉県野田市)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号 (8桁):

(2) 研究協力者

研究協力者氏名:

ローマ字氏名:

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。