

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K03884

研究課題名（和文）イオン液体の溶解過程におけるアクティブホール現象の機構の解明

研究課題名（英文）Elucidation of the mechanism of active hole phenomena in dissolution process of ionic liquids

研究代表者

及川 典子 (Oikawa, Noriko)

大阪公立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40452817

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では空間自由度を制限した準1次元系の実験を行い、AHの基本的なダイナミクスおよび性質について調べた。エタノールのモル分率を制御パラメータとして溶解過程の相図を求め、界面を伴う溶解を示す部分溶解領域から拡散的な溶解を示す完全相溶領域への切り替わり領域でのふるまいを調べ、AH形成領域の前に、液滴の縁に周期的な波打ち（モード）が発現する領域が存在することを示した。またイオン液体にトレーサーを混ぜた実験により、AH形成にはイオン液体液滴中の流れが伴うことを明らかにした。実験結果に基づきAHの形成機構を提案し、AH発現およびその振動を3成分系の相互作用から説明することを試みた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体と水の相分離を利用した物質分離操作はイオン液体の重要な応用の一つであり、本研究の成果はイオン液体の応用研究へ貢献することが期待される。イオン液体は構成分子の種類や極性によって物性を制御することが可能であり、この自由度によって溶解現象の多様性および3成分系の相分離の臨界現象における新たな側面が明らかになった。AH現象は物質流が液滴のトポロジーを変化させるマクロな力に変換される化学モーターとみなすことができる。したがって、穴の生成の前駆現象となる不安定性を制御することが可能となれば、液滴を用いたアクチュエータなどの創成につながることを期待できる。

研究成果の概要（英文）： In this study, we have conducted experiments on quasi-one-dimensional systems with restricted spatial degrees of freedom to investigate the fundamental dynamics and properties of AH. The phase diagram of the dissolution process was obtained using the mole fraction of ethanol as a control parameter, and the behavior in the transition region from partial dissolution with an interface to full dissolution with diffusive dissolution was investigated. In addition, experiments using ionic liquids mixed with tracers revealed that AH formation is accompanied by the flow in the ionic liquid droplet. Based on the experimental results, we proposed a mechanism of AH formation and attempted to explain the AH appearance and its oscillations in terms of the interaction of three-component systems.

研究分野：ソフトマター物理

キーワード：界面不安定性

1. 研究開始当初の背景

混ざり合った複数の液体が、ある温度を境に分離する相分離現象は、非平衡物理学の主要なテーマの一つである。相分離現象についてはこれまで多く研究され、自由エネルギーの議論を用いて相分離を記述する正則溶液モデルなどの理論が構築されている。一方、相分離の逆の過程である混合については、最終状態を表す平衡相図は明らかにされている物質が多いが、最終状態へ至るまでの非平衡過程である溶解現象については研究が十分に行われていない。溶解過程は混合する二つの液体の粘性差、親和性、到達する相平衡点などの条件により変化し、密度差や流れの条件とも相まって多様な現象として現れる。また溶解は相分離と表裏一体の関係であることから、高分子の相分離に見られる周期的な構造などが溶解過程にも現れる可能性がある。このように、溶解現象は非平衡現象の基礎的過程の一つであるにもかかわらず複雑かつ未知であることから、詳細な理解が求められている。

近年、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が開発され、その難揮発性、高イオン伝導性、熱安定性などの性質から、化学工学や電気化学の分野における幅広い応用が期待されている。またイオン液体は有機溶媒などを添加することによってその疎水性が変化することから、イオン液体と水の相分離は転移温度の制御が容易であり、溶解の基礎的性質についての研究対象として適しているといえる。

著者らはこれまで、疎水性イオン液体の水への溶解過程において、溶媒である水にアルコールを添加することにより系の疎溶媒性を弱めると、相分離点近傍でイオン液体の液滴に自発的に穴が形成される現象(アクティブホール、AH)が起こることを見出した。時間・空間的にランダムに生成/消滅を繰り返す AH 現象は通常の溶解過程では見られない新規な現象であり、その機構はまだ明らかになっていない。

2. 研究の目的

AH 現象は溶解現象の多様性を示す例であり、AH 現象の詳細な理解は溶解現象一般の理解につながると考えられる。準 2 次元系の実験においては、AH は時間・空間的にランダムに生成・消滅することが知られている。本研究では AH 現象の機構を解明することを目的とし、空間自由度を制限した準 1 次元系の実験を行い、AH のより基本的な性質を明らかにする。

3. 研究の方法

AH 現象は、イオン液体と水/エタノール混合溶液の相分離の転移点近傍において生じる。本研究では 1 次元系における AH 現象の詳細な情報を得るために、試料容器としてガラス管を用い、水/エタノールの 2 成分溶媒における濃度揺らぎ、界面張力、液滴内部の流れについて、実験的に観測を行う。

本研究の対象であるイオン液体/水/エタノールの 3 成分系の平衡相図は、イオン液体と水の相分離の臨界点において、エタノール濃度の変化に対しイオン液体の溶解度の変化の割合が大きい。このことが AH 形成の要因になることを確かめるために、制御パラメータとして温度を変化させながら相分離の転移点近傍で濃度の揺らぎを測定する。温度を変化させることにより 1 相領域と 2 相領域の大きさを変化させ、異なるエタノール濃度に対する相分離の挙動を得る。また、それぞれの温度においてエタノール濃度を変化させた実験も行うことにより、濃度揺らぎと AH 形成の関係を明らかにする。

エタノールの添加は水溶媒において形成されるイオン液体分子の構造を変化させることが知られている。実際、イオン液体は水ともエタノールとも相分離を示すが、AH 現象は水との相分離に関してのみ生じることがわかっている。このことからエタノール濃度が AH 形成の制御パラメータであることが明らかとなっている。一方、AH 形成を特徴づける秩序変数やその制御パラメータに対する依存性など、AH 現象の機構の考察に必要な性質はまだほとんど分かっていない。そこで AH 形成の前駆現象について詳細に調べるために、まず液滴の界面張力の空間変化について測定する。CCD カメラを用いた滴下法や接触角測定では空間的な変化が十分に得られないことから、動的表面張力計を用いて測定を行い、界面張力の不安定性を示す時間・空間的变化を得る。次に液滴の界面厚および液滴内部の流れの時間・空間的变化について測定する。液滴内部の流れの観察のために、溶質であるイオン液体にトレーサの役割も兼ねた蛍光剤を混ぜ、マクロズームを備えた蛍光顕微鏡により観察する。また、AH のダイナミクスの制御パラメータ依存性を調べるために、AH の数、大きさ、持続時間、移動速度について、そのエタノール濃度依存性を位相顕微鏡および CCD カメラを用いて測定する。さらに、容器を準 1 次元のガラス管に変え、水/エタノール混合溶液の連続注入を行いながら AH 形成の前駆現象および AH のダイナミクスについて詳細な観測を行う。

4. 研究成果

温度をパラメータとした 2 成分系の相分離曲線において、1 相領域は 2 つの領域に分けることができ、臨界温度より高温の領域ではいかなる濃度比でも混ざり合う完全相溶、低温の領域では混合可能な濃度比が限られる部分溶解となっている。溶質液体の液滴が溶解するとき、これら 2

つの領域では溶解の振る舞いが異なり、臨界温度より高温の領域では拡散的溶解、低温の領域では局所的な飽和状態になるため界面を伴う溶解となる。この拡散的溶解と界面を伴う溶解の切り替わりの領域においてAHが生じることがこれまでに明らかになっている。

本研究で扱うイオン液体/水/エタノール 3 成分系では、溶媒である水/エタノール混合溶液のエタノール濃度によってイオン液体の疎溶媒性が変化することから、エタノールのモル分率 x_{et} を相分離の制御パラメータにとることが可能である[1]。そこでエタノールのモル分率を制御パラメータとし溶解過程の相図を求めた。

1次元系の実験システムとして、内径 6mm 程度のガラス管を横向きに設置し、下部にイオン液体、上部に溶媒を入れ、イオン液体の溶解過程を観察した。液滴内部の流れの観察のために、溶質であるイオン液体にトレーサの役割も兼ねた蛍光剤を混ぜ、マクロズームを備えた蛍光顕微鏡により観察した。溶解過程の相図は下図のようになった。エタノールのモル分率 x_{et} が低いときは部分溶解であり、界面を伴う溶解となる。 x_{et} が高い領域では完全相溶であり、拡散的な溶解になる。その中間領域でAHが形成され、準1次元系では空間的な周期性を示すことがわかった。さらに、AHになる直前の領域で、液滴の縁に周期的な波打ち(モード)が発現することが明らかになった。モードの発現が起こるとき、液滴の細くなった部分はちぎれ、複数の液滴に分裂する。この得られた相図から、溶解過程に転移が存在すること、モードが発現する領域があることが明らかとなった。

エタノールのモル分率 x_{et} に対するイオン液体の界面張力の測定結果からは、転移点近傍でモードの発現およびAHの発生が起こるとき、界面張力が減少し、消滅することがわかる。また、エタノールのモル分率を制御パラメータとする場合、臨界点はエタノールのモル分率 x_{et} の低い側と高い側に現れるが、AH現象は x_{et} の低い側でのみ起こるといった特徴をもつ。

実験結果に基づいて3成分系の相互作用からAHの形成機構を考察する。臨界点近傍の濃度揺らぎにより、イオン液体の濃度が局所的に増加すると、イオン液体の疎水性相互作用により水が遠ざかり、イオン液体の界面張力が減少する。これによりイオン液体の溶解がさらに進み、穴が形成される。穴が開くことによりイオン液体の局所的な濃度が減少することで、再び水の割合が増え、界面張力が増して穴が閉じる、と考えられる。この過程が繰り返されることにより、ランダムあるいは周期的な穴の生成・消滅が起こっていると考えられる。

相分離曲線において臨界点の下の領域から上の領域へパラメータを変化させると、系の状態は界面張力が存在する部分相溶領域から界面張力を伴わない完全相溶領域へ移る。部分相溶領域では相溶性よりも界面張力が強いいため、イオン液体液滴の縁の部分から不安定性が起こり、完全相溶領域では界面張力よりも相溶性が強くなるため、液滴中央の部分に不安定性が起こると考えられる。

以上のように、本研究では、準1次元系においてイオン液体の溶解過程の相図を求め、部分溶解(界面を伴う溶解)と完全相溶(拡散的溶解)の間において、AH形成の領域とモード発現の領域が存在することを明らかにした。AHおよびその振動は相溶性と界面張力の競合によって生じることが示唆される。これらの結果は下記の学会発表で報告している。

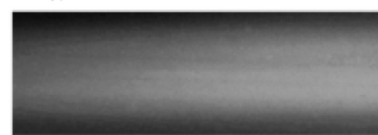
・及川典子, 後藤菜央, 宮原慶貴「イオン液体の溶解過程における界面不安定性」物理学会 第77回年次大会(2022年)

・宮原慶貴, 及川典子「相互作用が非対称なイオン系におけるパターン形成」物理学会 第77回年次大会(2022年)

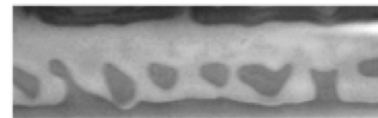
エタノール濃度

x_{et} ↑

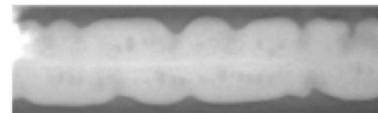
$x_{et} = 0.36$



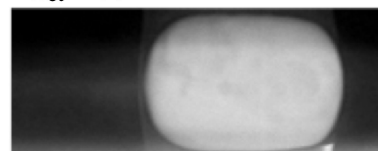
$x_{et} = 0.32$



$x_{et} = 0.30$



$x_{et} = 0.24$



1 mm

[1] V. N.-Visak et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 1701 (2002)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Noriko Oikawa, Tomohiro Gunji and Yoshiki Hidaka | 4. 巻 101 |
| 2. 論文標題 Grid pattern emerging from complex dynamics of defects | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Physical Review E | 6. 最初と最後の頁 062204(1-7) |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevE.101.062204 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 及川典子 |
| 2. 発表標題 イオン液体における穴の形成を伴う溶解現象 |
| 3. 学会等名 西日本非線形科学研究会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名 及川典子, 後藤菜央, 宮原慶貴 |
| 2. 発表標題 イオン液体の溶解過程における界面不安定性 |
| 3. 学会等名 物理学会 第77回年次大会(2022年) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 宮原慶貴, 及川典子 |
| 2. 発表標題 相互作用が非対称なイオン系におけるパターン形成 |
| 3. 学会等名 物理学会 第77回年次大会(2022年) |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|