

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008 ～ 2009
 課題番号： 20740240
 研究課題名(和文) 電解質溶液のモル電気伝導度極小に対する Fuoss-Kraus モデルの再検討
 研究課題名(英文) Re-examination of Fuoss-Kraus model for the molar conductivity minimum of electrolyte solutions
 研究代表者
 山口 毅 (Tsuyoshi YAMAGUCHI)
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号： 80345917

研究成果の概要 (和文)：

低誘電率溶媒中の電解質のモル電気伝導度の濃度依存性にしばしば見られる極小の存在が、イオン会合を考慮しなくても、モード結合理論により動的な機構で説明されうることが理論的に明らかにし、ブラウン動力学シミュレーションにより、理論で示された機構に従ってモル電気伝導度極小が現れることを示した。また、本研究で提案した機構に特徴的な、濃度増加に伴う電気伝導度分散の緩和周波数の増加が、実際の系でも見られることを、マイクロ波反射法により実験的に示した。

研究成果の概要 (英文)：

In electrolyte solutions with solvents of low dielectric constant, a minimum is often observed in the concentration dependence of molar electric conductivity. In this work, mode-coupling theory showed that the existence of the minimum can be explained by a dynamic mechanism without resorting to ionic association models, and our Brownian dynamics simulation supported the dynamic mechanism. Further, we measured the frequency dependence of the electric conductivity of a model system experimentally with the microwave reflectometry, and observed the increase in the relaxation frequency with increasing the concentration, which is one of the characteristics of the dynamic mechanism proposed in this work.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	700,000	210,000	910,000
2009 年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	1,300,000	390,000	1,690,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学 ・ 生物物理 ・ 化学物理

キーワード：電解質溶液、電気伝導度、イオン会合、モード結合理論、分子シミュレーション、誘電緩和

1. 研究開始当初の背景

通常の電解質溶液では、モル電気伝導度は電解質濃度に対して減少関数である。これは、イオン間の長距離静電相互作用やイオン対の形成を含むイオン間相互作用に起因する。しかし、低誘電率溶媒中ではしばしば、モル電気伝導度が濃度の増加と共にいったん減少した後、ある濃度で極小をとり、増加に転じることが観測される。この現象は、古くは20世紀前半に発見され、近年では、リチウムイオン電池の電解液として検討されている有機溶媒リチウム塩溶液でも数多く報告されている。

Fuoss と Kraus は 1933 年に、モル電気伝導度極小の機構として、トリプリーオン機構を提案した。この機構は、電解質溶液の濃度増加と共に、電荷を持たないイオン対が当初は形成されることによってモル電気伝導度が減少するが、更に濃度を増加させると、イオン対から電荷を有するイオン三量体であるトリプリーオンが形成され、トリプリーオンが電荷のキャリアとなることによって、モル電気伝導度が増加に転じるというものである。トリプリーオン機構は、現在に至るまで、モル電気伝導度の最有力機構であると考えられている。

一方 Cavell と Knight は 1968 年に、イオン対の再解離機構を提案した。低誘電率溶媒を用いた電解質溶液では、電解質濃度と共に溶液の誘電率が上昇することが知られており、極性分子であるイオン対が形成されたことによる溶液の極性の増加で説明されている。再解離機構では、溶液の極性の増加によってイオン対を構成するイオン間の静電相互作用が弱まり、イオン対が解離することによって、モル電気伝導度が極小を持つものと考えている。現時点では、再解離機構もモル電気伝導度極小の有力な機構と考えられており、これを支持する研究も多い。

1999 年に Wilke らは、剛体相互作用と静電相互作用のみで相互作用するイオンから形成されるイオン流体の動的性質について、モード結合理論(MCT)で理論計算を行い、非エルゴード転移線にリエントランスを見出した。すなわち、静電相互作用が強い場合、低密度極限から流体を圧縮すると、一度は非エルゴード状態に転移するが、更なる圧縮によって再びエルゴード状態への転移が起こる。これを電解質溶液に置き換えると、イオンの易動度が低濃度域では濃度と共に減少するが、高濃度域では易動度が増加に転じることを示唆しており、モル電気伝導度の濃度依存性と対応している。彼らが用いたイオン間の相関関数は、Mean Spherical Approximation (MSA)で計算されたものであるため、イオン会合の効果を含んでいない。したがって、Wilke らの計算結果は、モル電

気伝導度極小がイオン会合を考慮しなくとも、動的な機構で説明されうることを示している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、第一に、Wilke らの理論計算をブラウン粒子系に置き換えることによって電解質溶液の MCT 計算を行い、電解質溶液系でのモル電気伝導度極小が出現することを確認し、理論解析からその物理的機構を明らかにすることである。

第二に、MCT 計算に対応する系でブラウン動力学シミュレーションを行い、理論計算の妥当性を検討する。

第三に、MCT 計算とブラウン動力学シミュレーションから、MCT による機構でモル電気伝導度極小が出現する場合の特徴を抽出し、電気伝導度の周波数依存性とパルス磁場勾配核磁気共鳴法(PFG-NMR 法)によるイオンの自己拡散係数を理論計算の特徴と比較することで、現実系のモル電気伝導度極小の機構について検討する。

3. 研究の方法

MCT 計算は、Wilke らの計算に対応する Restricted Primitive Model(RPM)に対して行った。RPM では、イオンは荷電剛体球として近似されており、本研究では正負イオンのサイズ、電荷の絶対値は同一とした。イオン間相関関数の計算には、積分方程式理論の一つである MSA 近似を用い、動的性質はブラウン粒子に対する MCT を用いた。ここで必要となるイオンの裸の拡散係数は、正負イオンで同一とした。

ブラウン動力学シミュレーションは、イオン間斥力の 12 乗に反比例するソフトコアとクーロン力の和で相互作用するイオンからなる系に対して行った。理論計算、シミュレーション共に、溶媒は連続誘電体として、溶媒がイオンに与えるランダム力はマルコフ的で、イオン間には流体力学相互作用は働かないものとした。

実験は、テトラフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiTF₆)、および、テトラフルオロメタンスルホン酸テトラブチルアンモニウム(TBATf)のテトラヒドロフラン(THF)溶液に対して行った。両者は共に、既報の研究でモル電気伝導度極小を示すことが知られている。前者はリチウムイオンが小さいため、イオン会合が強いことが期待され、ラマン分光による研究でも、イオン会合体に帰属されるラマンバンドが報告されている。一方 TBATf では、イオンがかさ高いために、イオン会合は起こりにくく、会合体に起因するラマンバンドも見られない。本研究では、マイクロ波反射法によって、両試料の 50MHz~20GHz の交流電気伝導度を測定した。また、TBATf

溶液に関しては、京都大学化学研究所の松林伸幸准教授と共同で、PFG-NMR法により両イオンの自己拡散係数を測定した。

4. 研究成果

(1) MCT 計算

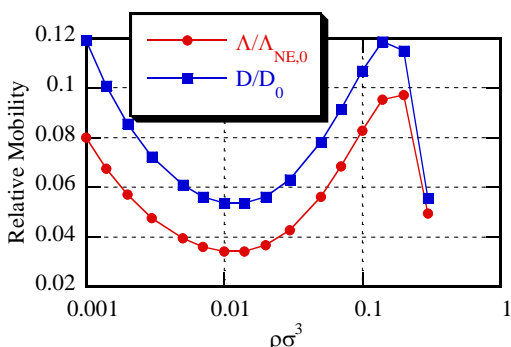


図 1: MCT 計算によって得られたモル電気伝導度 (Λ) と自己拡散係数 (D) の濃度依存性

図 1 に、MCT 計算による、静電相互作用の強さが $l_B/\sigma \equiv e^2/\epsilon k_B T = 50$ のときのモル電気伝導度 (Λ) とイオンの自己拡散係数 (D) を、各イオンの数密度 (ρ) の関数として示す。 Λ と D は共に、イオン間相互作用がない場合の値で規格化して表示した。数密度 $\rho\sigma^3=0.01$ 近傍で両者に極小が見られ、モル電気伝導度の極小は、実験で見られる傾向と対応している。また、自己拡散係数もモル電気伝導度と同様に極小を示しているが、これはトリプルイオン機構では説明できない現象である。

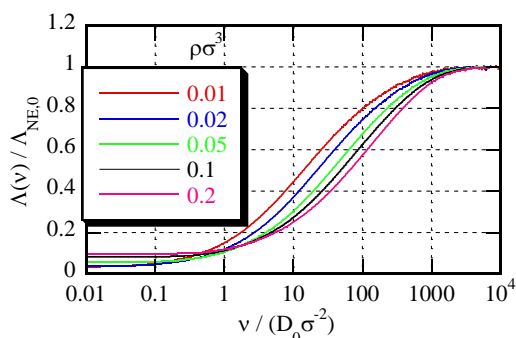


図 2: 交流モル電気伝導度の周波数依存性

図 2 に同条件におけるモル電気伝導度の周波数依存性を示す。電気伝導度の緩和周波数は濃度の増加と共に増加し、これが濃度の増加に伴うモル電気伝導度の増加の原因となっていることが分かる。トリプルイオンが形成された場合、トリプルイオンはサイズが大きいため再配向相関時間が長く、伝導度分散の緩和時間を長くする方向に働く。また、イオン対の再解離では、緩和時間は変わらずに緩和強度のみが小さくなることが期待される。したがって、図 2 に見られる電気伝導度

分散の緩和周波数の増加は、イオン会合モデルでは説明できない。

MCT は解析的理論であるため、イオン電流に働く摩擦力と液体構造との間の関係の解析が容易であるという利点がある。詳細は省略するが、理論解析の結果、以下の機構が明らかとなった。図 2 に見られる緩和は長距離のイオン雰囲気緩和に起因する。イオン雰囲気の緩和時間はデバイ波数の増加に伴って減少する。低濃度域では、静電相互作用が支配的な波数領域が濃度と共に増加するために、イオン電流に対する摩擦は増大するが、デバイ長がイオンサイズより短くなると、液体構造のスケールがイオンサイズに制限され、静電相互作用が支配的な波数域が制約されるため、緩和時間の効果のみが有効となり、イオン電流に働く摩擦力が減少するのである。

(2) ブラウン動力学シミュレーション

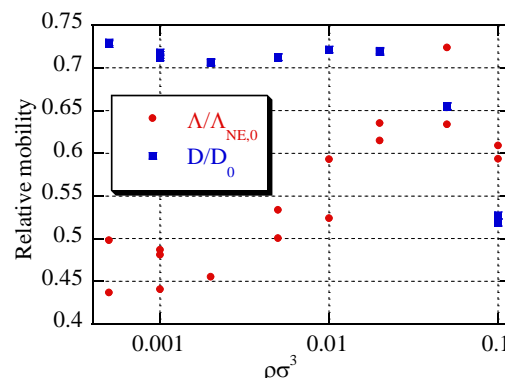


図 3: ブラウン動力学シミュレーションによって得られたモル電気伝導度 (Λ) と自己拡散係数 (D) の濃度依存性

図 3 にシミュレーションによって得られた自己拡散係数とモル電気伝導度の濃度依存性を示す。静電相互作用の大きさは $l_B=10\sigma$ である。数密度 $\rho\sigma^3=0.001\sim 0.05$ の領域で、濃度増加に伴うモル電気伝導度の増加が明瞭に見取れる。また拡散係数についても、 $\rho\sigma^3=0.002$ 近傍に弱い極小が見られる。トリプルイオン機構であれば、拡散係数に極小が見られ、高濃度域での規格化されたモル電気伝導度は規格化された拡散係数の 1/3 以下になるはずであり、本シミュレーション結果はトリプルイオン機構では説明できない。また、カチオン-アニオン間の動径分布関数から計算される配位数は、イオン濃度に対して単調増加し、イオン対の再解離は見られなかった。

ブラウン動力学シミュレーションでは、 $l_B=10\sigma$ という、静電相互作用が比較的弱い条件下でもモル電気伝導度極小が見られるが、同条件で MSA-MCT 計算を行ったところ、極小は見られなかった。この違いが MSA と MCT の

どちらに起因しているのかを明らかにするために、シミュレーションで計算したイオン間相関関数を用いてMCT計算を行ったところ、高濃度領域では理論とシミュレーションの良好な一致が得られたが、低濃度域でMCTはイオンの易動度を過小評価し、易動度の極小が大きく見積もられすぎた。このMCT計算における平衡構造の違いの効果は、MSAが静電相互作用を線形化して取り扱っているために、異種イオン間の引力を過小評価しているためであると理解できる。また、低濃度域でのMCTの問題は、四体相関関数を二体相関関数の積で近似するというファクトリゼーション近似に帰着し、我々がこれまでに提案した、四体相関関数に対する近似を改良した理論を用いることで、理論とシミュレーションの良好な一致を得ることができた。

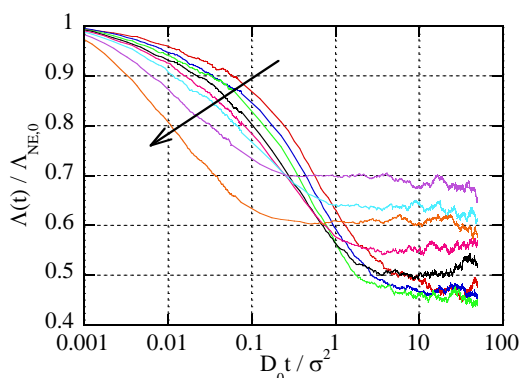


図4：時間依存のモル電気伝導度

図4にシミュレーションで電荷中心の平均二乗変位の時間微分から求めた、時間依存のモル電気伝導度を示す。矢印は濃度が増加する方向を示す。モル電気伝導度が変化する時間、すなわち緩和時間が濃度と共に減少していることが分かる。この傾向は、MSA-MCT計算で見られた傾向と一致している。また、四体相関関数を考慮した理論計算でも同様の傾向が再現されている。理論解析の結果、ここに見られている緩和はイオン雰囲気由来のものであることが明らかとなり、MSA-MCT計算で得られたモル電気伝導度極小の機構がブラウン動力学シミュレーションでも成り立つことが確認された。

(3) 実験

図5にTBATfのTHF溶液での直流モル電気伝導度を濃度の関数として示す。我々が電気伝導度ブリッジで測定した値(Exp.)は、既報の文献値と良好に一致した。また、PFG-NMRで測定した各イオンの自己拡散係数を用いてNernst-Einstein式から計算したモル電気伝導度(NE)も同時に示して比較を行った。

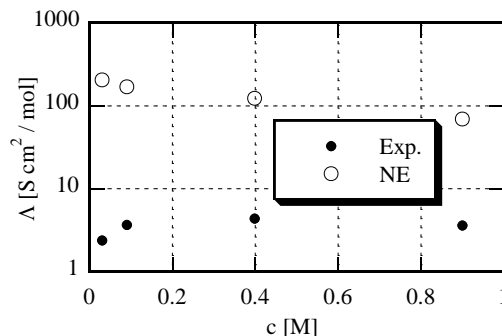


図5：TBATf-THF系のモル電気伝導度

モル電気伝導度に関しては、実験でも理論と同様に、電解質濃度の増加に伴うイオンの易動度の増加が観測されている。一方、自己拡散係数に関しては、理論やシミュレーションで見られたような極小は確認されず、濃度の単調減少関数であった。また、理論やシミュレーションでは、モル電気伝導度は自己拡散係数からNernst-Einstein式で得られる値と同オーダーであるが、実験ではモル電気伝導度は一桁以上小さいものとなっている。LiTf-THF系でも、モル電気伝導度と拡散係数は同様の濃度依存性が文献で報告されている。

理論計算やシミュレーションで、自己拡散係数に極小が見られ、モル電気伝導度がNernst-Einstein式から得られるものと同オーダーであることは、これらの計算結果がイオン会合モデルで説明できないことの有力な根拠となっている。一方、図5で示されている易動度の濃度依存性は、イオン会合モデルと矛盾しない。

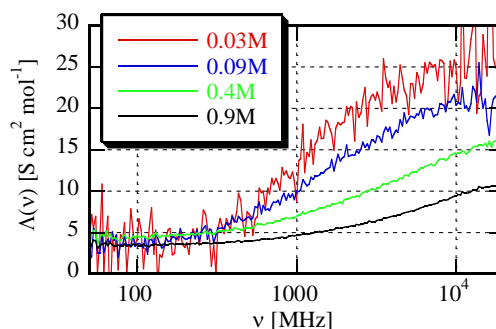


図6：TBATf-THF系の交流モル電気伝導度

図6に、マイクロ波反射法によって得られた、TBATf-THF系のモル電気伝導度の周波数依存性を示す。マイクロ波反射法ではイオンの並進運動による伝導度に加えて溶媒であるTHF分子の回転運動も同時に測定されるが、本研究では、溶液の伝導度から純溶媒のものを差し引くことで、イオンの並進運動の電気伝導度に対する寄与を算出した。

図に示されているように、TBATf-THF 系では電気伝導度の緩和周波数は濃度と共に増加する。一方 LiTf-THF 系では、濃度が増加すると緩和周波数が低下し、TBA 塩と Li 塩で緩和周波数の濃度依存性は全く逆の傾向を示した。

従来の研究では、イオン三量体は二量体よりもサイズが大きいため、トリプليونの再配向に帰属される緩和はイオン対のものよりも低周波数側に存在するとされており、イオン対からトリプليونが形成されると、緩和は全体的に低周波数側にシフトする。

したがって、Li 塩でのモル電気伝導度分散の濃度依存性は、トリプليون機構により説明することができる。このことは、Li イオンが小さいためにイオン会合が起こりやすいという直感的な概念とも対応し、また、イオン会合体によるラマンバンドが実験的に観測されていることとも矛盾しない。一方、TBA 塩で緩和周波数が濃度と共に低下するという実験結果は、トリプليون機構では説明されず、理論計算やシミュレーションから得られた知見と調和的である。

(4) 溶媒による平均力ポテンシャルの効果

理論計算とシミュレーションにより、斥力とクーロン力でのみ相互作用するイオンからなる単純モデル電解質において、盛る電気伝導度の濃度依存性に極小が現れることが示された。また、極小の出現機構は、これまでに提案されてきたイオン会合によるものではなく、イオン雰囲気緩和を介した動的なものであることも明らかとなった。しかし、自己拡散係数の濃度依存性にも極小が見られること、および、電気伝導度が Nernst-Einstein 式で計算される値と同程度であることは、実際の系の挙動とは異なっており、本研究で用いたモデルが実在系の特徴を捉えているとは言い難い。一方、TBATf-THF 系の電気伝導度分散の緩和周波数の濃度依存性は、イオン会合モデルでは説明できず、本研究のモデル系の結果と対応している。そのため、本研究のモデルは現実と全く乖離したものではなく、モデルに何らかの改良を加えることで、現実系の特徴をより捉えることができると考えられる。

モル電気伝導度極小は、イオンや溶媒の化学的性質によらず、溶媒の誘電率が低いときに普遍的に見られる現象である。したがって、モデルの改良に際しては、斥力コアとクーロン力以外の、電解質溶液が普遍的に有する性質を取り入れる必要がある。

このような性質の候補としては、イオン間の流体力学相互作用と溶媒の排除体積による平均力のポテンシャルの二つが挙げられる。本研究ではそのうち後者の効果を検討した。

溶媒は有限の体積を持つため、イオン間距離が溶媒サイズと同程度になると、イオンによる溶媒の排除体積がイオン間距離に依存し、そのために、溶媒の並進エントロピーが変化し、イオン間の平均力のポテンシャルが変調を受ける。排除体積の効果は一般に、接触イオン対と溶媒介在型イオン対を安定化し、その中間に活性化障壁を形成するように働く。本研究では、そのような特徴を持つ実効二体ポテンシャルを異種イオン間に追加して、その効果を検討した。

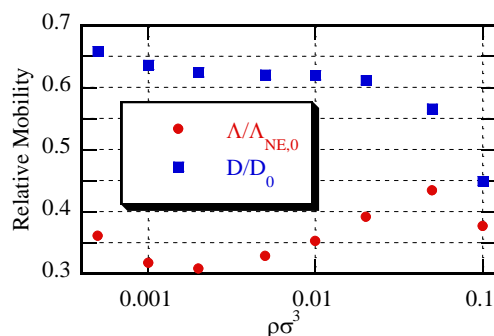


図 7：溶媒による平均力ポテンシャルを考慮した系のモル電気伝導度と自己拡散係数

図 7 にモル電気伝導度と自己拡散係数の計算結果を示す。自己拡散係数の極小は消失し、濃度に対して単調に減少する結果が得られた。また、平均力ポテンシャルが輸送係数を低下させる効果は、自己拡散係数よりモル電気伝導度に対する方が大きい。したがって、平均力ポテンシャルは、モデル計算と現実系の特徴の乖離を解消させる方向に働く。

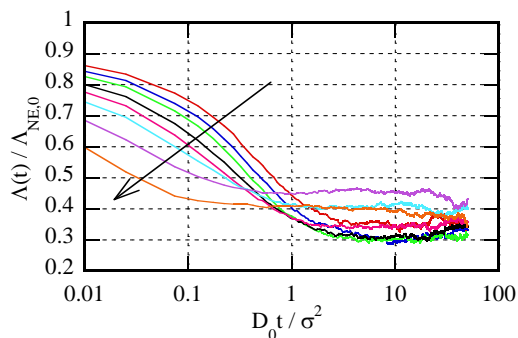


図 8：溶媒による平均力ポテンシャルを考慮した系の時間依存のモル電気伝導度

図 8 に時間依存のモル電気伝導度を示す。濃度増加と共に緩和時間が減少するという、平均力ポテンシャルを考慮しない計算の特徴は保持されており、平均力ポテンシャルを考慮しても、モル電気伝導度極小の出現機構は変わらないことが示唆される。

(5) まとめ

低誘電率溶媒を用いた電解質溶液のモル電気伝導度極小に対する従来のイオン会合モデルでは、イオン間相互作用としては斥力とクーロン力のみが考慮され、イオンの平衡二体分布の観点からの議論がなされてきた。しかし、対応する系の動的性質を本研究で調べたところ、モデル系におけるモル電気伝導度極小は、平衡分布よりむしろ動的機構に起因することが示された。

また、モデル系の計算結果は、現実系の特徴を必ずしもよく捉えているとは言えず、溶媒の排除体積による平均力ポテンシャルを考慮する必要があることが示唆された。このことは、電解質溶液の輸送物性の扱いに際して、溶媒を連続誘電体として考えることはできず、溶媒が分子であることが輸送物性に本質的な役割を果たしていることを意味している。

高エネルギー電気化学デバイスの電解液として低誘電率溶媒を用いる必要性が近年高まっている。これらの系の電気伝導度はこれまで、イオン会合に基づく静的なモデルで解析されてきたが、静的会合モデルでは説明できない現象も報告されている。本研究で提案した動的機構は、これらの問題の解決に有用であると期待している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

① 山口 毅、香田 忍

「電解質溶液のモル伝導度極小の出現機構：シミュレーションとの比較」
日本物理学会第65回年次大会
2010年3月23日、岡山大学

② 山口 毅、松岡辰郎、香田 忍

「モデル会合性電解質溶液のモル電気伝導度極小の理論的解析」
第31回溶液化学シンポジウム
2008年11月12日、近畿大学

③ 山口 毅、松岡辰郎、香田 忍

「会合性電解質溶液のイオン間相関のRISM理論による研究」
第11回理論化学討論会
2008年5月23日、慶応大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山口 毅 (Tsuyoshi YAMAGUCHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：80345917