

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 10 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26400433

研究課題名(和文) 電解質溶液の非平衡ダイナミクスにおけるイオン個別の効果の研究

研究課題名(英文) Electric double layer at high ionic concentrations: effects of ion-specific dielectric decrement and finite size

研究代表者

名嘉山 祥也 (Nakayama, Yasuya)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：10422982

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：帯電表面(コロイド, 生体高分子, 電極など)に接する電解質溶液で生じる電気二重層の物理的理解は, 低電荷・低電解質濃度における理論に限定されていた。本研究では, 高い電解質濃度における電気二重層を理論モデルを構築し, 高塩濃度や高い表面電荷における電気二重層の構造と応答を調べた。イオンの溶媒和による排除体積と誘電率減少を考慮することによってイオン種によって異なる2つの対イオン飽和, そして微分静電容量の非単調性の起源を明らかにした。他に, 非線形誘電率減少や電気二重層相互作用距離の増大, 高電場における非線型電気泳動を検討した。

研究成果の概要(英文)：For understanding the nature of the electric double layer at high salt concentrations, we study the combined effects of ion finite size and dielectric decrement arising from the ionic solvation. Based on the model, the physical origin of non-monotonic variation of the differential capacitance of the electric double layer is discussed. The double-peak differential capacitance at low salinity as well as the single-peak differential capacitance at high salinity are reproduced by considering the ion finite size and the dielectric decrement, which depends on the ion types.

研究分野：数物系科学

キーワード：電解質溶液 電気二重層 対イオン飽和 微分静電容量 電気浸透流

### 1. 研究開始当初の背景

電気二重層は界面の電位と逆符号の液中電荷が対向したソフトな構造である。コロイドおよび界面の諸現象が電気二重層の形成に直接関わっている。電解質濃度が低く表面電位が熱エネルギーと同程度であれば電気二重層の構造はガイ・チャップマン・シュテルン理論でよく説明される。これはポアソン・ボルツマン(PB)モデルによる拡散層と界面に隣接したシュテルンコンパクト層(イオンが接近できない領域あるいは溶質が特異吸着した領域)で記述される。一方、高い電解質濃度におけるPBモデルからの乖離が認識されていた。近年において、界面科学は多様な分野に展開している。それらは、大きなイオンや生体分子を含む電解質、高分子電解質、ナノ孔における電気浸透流、コロイドの電気泳動、イオン液体、マイクロ流体工学における高表面電位の現象などである。このような背景のもと、高い電解質濃度の現象に適用可能なPBモデルを超えた電気二重層の物理が求められていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、高い電解質濃度における電気二重層を記述する理論モデルを構築し、高塩濃度や高い表面電荷における電気二重層の構造と応答を解明することを目的としている。電解質濃度が高くなると、イオン間の距離が近くなり、イオンの有限サイズの影響が表れる。それだけでなく、イオンの溶媒和により溶液の誘電率を減少することが知られている。これらの溶媒和の効果を検討した理論モデルを構築し、PBモデルが適用できない高い電解質濃度における現象の物理を明らかにする。

### 3. 研究の方法

水溶液中では、電離したイオンの周りに生じる強い電場によって双極子が強く束縛される。これは2つの効果を導く(図1)。1つ目はイオンの有効体積を増加することである。2つ目は、水の双極子の配向分極が減ることによる溶液の誘電率の減少である。イオンの溶媒和の効果を検討してPBモデルを拡張し、高電解質濃度における電気二重層の連続体理論モデルを構築する。溶媒和イオンの排除体積効果は格子模型のエントロピーで表現する格子体積は溶媒和イオンの体積を近似し、イオン種によって異なる。イオン溶液の誘電率の減少は、イオン濃度に依存した誘電率として考慮する。これらの効果による自由エネルギーおよび電気化学ポテンシャルを構築する。開発した理論モデルを用いて、これまで観測されている現象について、PBモデルでは記述できない現象の物理的な解釈を行う。

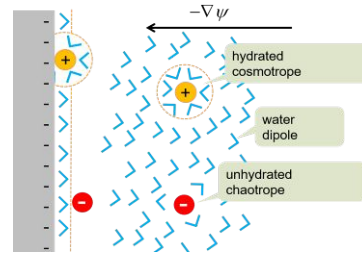


図1. 溶媒和したイオンの模式図。

### 4. 研究成果

#### (1) 2つの機構による対イオン飽和と微分容量

表面電位(あるいは電極電位)の増加とともに、表面近傍に引き寄せられる対イオンが増え、同時に共イオンが排斥される。排除体積は対イオン濃度の上限を与えるので、この濃度の前後で拡散層の構造は質的に変化する。排除体積により飽和した後にさらに表面電位を増加させると、対イオンは表面に層状に堆積し、拡散層の厚さ(遮蔽長)は増加していく(図2)。これは飽和前の低い表面電位では、表面電位の増加とともに遮蔽長が減少していくことと対照的である。

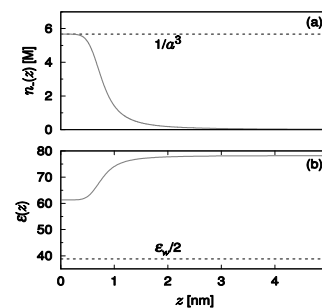


図2. 排除体積による表面近傍の対イオン飽和。(a) 対イオン濃度。破線は排除体積による飽和濃度。(b) 対応する誘電率プロファイル。

一方、誘電率減少効果が相対的に大きい対イオンの場合は、排除体積によるよりも低濃度で飽和が起こる(図3)(誘電的な対イオン濃度の飽和)。これは直感的には次のように理解される。拡散層内の対イオン濃度の増加とともに誘電率は低下する。これに伴い対イオン間の静電斥力が増加していくが、表面と対イオン間の引力とつり合うイオン間距離になると濃度が飽和する。仕組みによらず飽和の対イオンプロファイルは、飽和濃度以外に見かけ上の質的な違いはないが(図2(a), 図3(a)), 誘電率プロファイルは大きく異なり、誘電的な対イオン濃度の飽和の場合は溶媒の半分近くまで減少する(図3(b))。さていずれかの対イオン濃度飽和が起きると、微分静電容量は表面電位についてピークに達し減少に転じる(図4の実線)。このふるまいはPBでは予測できないが、実験的には観測されていた。静電容量は誘電率と拡散層

厚さの比でスケールされるから，微分静電容量のピークは対イオン飽和を反映していると理解される．また拡散層の誘電率減少に対応して誘電的な対イオン濃度の飽和のピークは排除体積飽和のピークよりも低い．

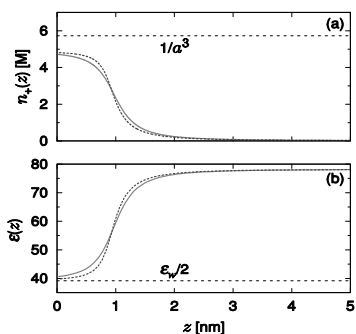


図 3. 表面近傍の誘電対イオン飽和．(a) 対イオン濃度．点線はイオンサイズを考慮しないときの結果．破線は排除体積による飽和濃度．(b) 対応する誘電率プロファイル．

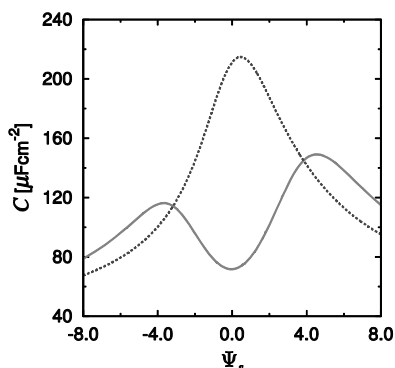


図 4. 25°C における KCl 水溶液の拡散層の微分容量．横軸は無次元表面電位．塩濃度が低いとき (0.1M (実線)) は双峰だが，高いとき (1M (点線)) は単峰にかわる．

以上のような双峰的な静電容量は，電解質濃度が比較的低い場合である．電解質濃度が電解質の種類で決まるある濃度より高くなると，静電容量は単峰に転じる(図 4 の点線)．この状況はイオン液体や有機イオン溶液のような系で観測されている．本研究で構築した理論モデルによって，微分静電容量の電解質濃度および表面電位への非単調な依存性の仕組みが明らかになった．

高表面電位の対イオン飽和はイオン種によって異なり，その決定に鍵となるのはイオン種によって異なる誘電率減少である．このほかに，拡張 PB モデルの接触値定理，微分容量の解析的表現も導出にも成功した．

(2) 電解質水溶液の誘電率における塩濃度への非線型依存性  
高い塩濃度における電解質水溶液の誘電率

について議論した．溶液の誘電率は静電相互用のスケールを決める重要なパラメータであるが，塩の濃度に非線型に依存し，また塩濃度依存性は塩の種類によって異なることが知られている(図 5)．低塩濃度における誘電率減少は水和の効果によると理解されているが，高塩濃度の非線型依存性の仕組みは解明されていない．不均一媒体の誘電率を記述するマックスウェル・ガーネットモデルを，部分水和の効果を考えて拡張した．1 価の電解質の実験データを解析し，次のことが示唆された．高塩濃度における塩濃度依存性における，部分水和の寄与．塩の種類による部分水和の傾向とイオンの水和の強さとの関係．電解質の化学ポテンシャル(活量係数)の非単調な塩濃度依存性とイオン会合と誘電率の関係．

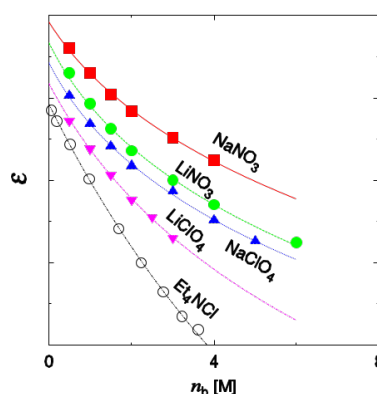


図 5. 電解質溶液の誘電率減少が高い塩濃度で非線型依存性を示し，またイオン種によって異なることを記述する物理モデルを得た．

(3) 高濃度電解質溶液における電気二重層相互作用特性長の増加

近年，電気二重層相互作用距離が，高い電解質濃度において増大するという実験結果が複数報告されている．電解質は表面電荷の影響を遮蔽する．したがって従来は PB モデルに基づいて電解質濃度とともに相互作用距離は減少するというのが共通の理解である．したがって，相互作用距離の増加は従来の理解とは別の物理を必要とした新たな謎である．

本研究で構築したモデルを用いて，静電ポテンシャルの減衰の特性長を調べた(図 6)．低い電解質濃度において特性長はほぼデバイ長に近く従来の理論の通りである．一方，高い塩濃度領域においては，表面電位が低い場合特性長デバイ長に近い値をとり，表面電位の増加に伴って特性長が増加するといった傾向が観察された．溶媒和効果を取り入れたモデルによって特性長は高い塩濃度で増加し得るという示唆が得られた．今後，実験結果と比較・検証するために表面間の斥力を解析する予定である．

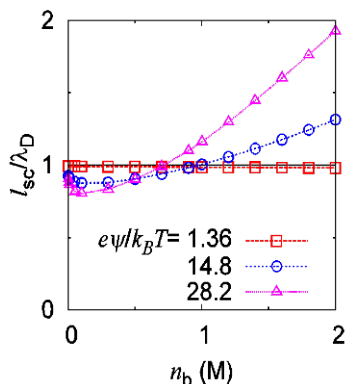


図 6. デバイ長に電気二重層の特性長の比の塩濃度依存性．高い塩濃度で特性長の増大がみられる．

#### (4) 高電場におけるコロイドの非線形電気泳動

電解質溶液は外電場に応答し流動する．外電場による荷電コロイドの運動が電気泳動である．比較的小さい外場の電気泳動速度は線形応答だが，大きな外場では非線形応答となる．低塩濃度極限におけるコロイドの非線形電気泳動を調べた．球状粒子について対イオン凝縮が生じていない場合は，線形応答であるが，対イオン凝縮下では，電気泳動移動度は外場とともに増加し，その後飽和した．従来，飽和は凝縮対イオン層の脱離であると考えられてきたが，飽和した電気泳動移動度では対イオンの脱離は部分的であった．これらの物理をさらに検討する予定である．この現象は，特に低誘電率の有機溶媒コロイド系あるいは高電位を利用するマイクロ流体工学において重要な現象である．

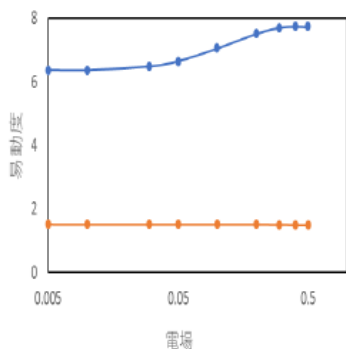


図 7. 脱塩溶媒中のコロイド電気泳動移動度の電場依存性．高電荷量のときの非線形応答が直接数値計算で再現されている．

#### 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 9 件)

Yasuya Nakayama, Nariyoshi Nishihira, Toshihisa Kajiwara, Hideki Tomiyama, Takahide Takeuchi, Koichi Kimura, Effects of pitched tips of novel

kneading disks on melt mixing in twin-screw extrusion, *Nihon Reoroji Gakkaishi (Journal of the Society of Rheology, Japan)*, 44(5), 281-288, 2016, 査読有,

DOI: 10.1678/rheology.44.281

<https://arxiv.org/abs/1612.08121>

Yasuya Nakayama, Tatsunori Masaki, Toshihisa Kajiwara, Strain Mode of General Flow: Characterization and Implications for Flow Pattern Structures, *AIChE Journal*, 62(7), 2563-2569, 2016, 査読有,

DOI: 10.1002/aic.15228

<https://arxiv.org/abs/1703.06557>

Kunihiro Hirata, Hiroshi Ishida, Motohiro Hiragori, Yasuya Nakayama and Toshihisa Kajiwara, Numerical study on mixing performance of glass fiber dispersion in a twin-screw extruder with backward-mixing elements, *AIP Conf. Proc.*, 1664, 20009, 2015, 査読有,

DOI: 10.1063/1.4918389

正木辰典, 名嘉山祥也, 梶原稔尚, 学的視点からのファイバー分散に関する基礎的理解, *Seikei-Kakou*, 27(12), 533-539, 2015, 査読無.

名嘉山 祥也, [Interface] [若手注目研究] 電気二重層の微分容量: 溶媒和による誘電率減少と排除体積の効果, *Colloid & Interface Communication*, 40(4), 28-30, 2015, 査読無.

名嘉山 祥也, [トピックス] スーパーキャパシタ: イオンをナノポアへ吸着させると..., *化学工学*, 79(7), 578-579, 2015, 査読無.

Yasuya Nakayama, David Andelman, Differential capacitance of the electric double layer: The interplay between ion finite size and dielectric decrement, *Journal of Chemical Physics*, 142, 4, 044706, 2015, 査読有

DOI: 10.1063/1.4906319

<https://arxiv.org/abs/1411.2092>

Kunihiro Hirata, Hiroshi Ishida, Motohito Hiragohri, Yasuya Nakayama, Toshihisa Kajiwara, Effectiveness of a backward mixing screw element for glass fiber dispersion in a twin-screw extruder, *Polymer Engineering & Science*, 54(9), 2005-2012, 2014, 査読有,

DOI: 10.1002/pen.23752

名嘉山 祥也, [トピックス] 電気二重層キャパシタの変調と発電, *化学工学*, 78(8), 568, 2014, 査読無.

[学会発表](計 37 件) 招待講演 2 件

Yasuya Namayama, Tatsunori Masaki, Toshihisa Kajiwara, Strain Mode of General Flow: Characterization and Implications for Flow Pattern Structures, The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016), 2016/8/8-13, Kyoto, Japan

Yasuya Namayama, David Andelman Differential capacitance of the electric double layer: The interplay between ion finite size and dielectric decrement, The XVIIth International Congress on Rheology (ICR2016), 2016/8/8-13, Kyoto, Japan

Yasuya Namayama, Strain Mode of General Flow: Characterization and Implications for Flow Pattern Structures, Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR) 2016, 2016/6/20-24, Incheon/Seoul, South Korea

名嘉山 祥也, 正木 辰典, 梶原 稔尚, 混練機形状による流動パターンと伸張流動の分布, 化学工学会 第 81 年会 (2016), 2016/3/13-15, 関西大学 千里山キャンパス

Yasuya Nakayama, David Andelman, Differential capacitance of the electric double layer: The interplay between ion finite size and dielectric decrement, 6th Asian Conference on Colloid and Interface Science (ACCIS 2015 Japan), 2015/11/24-27, Arkas Sasebo, Sasebo

名嘉山 祥也, 正木辰典, 梶原 稔尚, 混練過程の流動様式: 局所的な定量化と大域的な混合への洞察, 第 63 回レオロジー討論会, 2015/9/23-25, 神戸大学工学部

名嘉山 祥也, David Andelman, 電解質水溶液の誘電率: 塩濃度への非線型依存性, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 2015/9/16-19, 関西大学 千里山キャンパス

名嘉山 祥也, David Andelman, 電解質水溶液の誘電率: 塩濃度への非線型依存性, 第 66 回コロイドおよび界面化学討論会, 2015/9/10-12, 鹿児島大学郡元キャンパス

Yasuya Nakayama, Tatsunori Masaki, Toshihisa Kajiwara, Strain mode of general flow: characterization and implication to mixing, 31st International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY (PPS-31), 2015/6/7-11, Jeju Island, Republic of Korea

名嘉山 祥也, 正木辰典, 梶原 稔尚, 混練過程の流動様式・局所的な定量化と大域的な混合への洞察, 化学工学会第

80 年会 2015/3/19-21, 芝浦工業大学 豊洲キャンパス

名嘉山 祥也, 正木辰典, 梶原 稔尚, 流動様式の可視化: 定量化と混練への寄与, プラスチック成形加工学会第 22 回秋季大会 成形加工シンポジウム'14, 2014/11/14-15, 朱鷺メッセ

Yasuya Nakayama, Differential capacitance of the electric double layer: the interplay between ion polarizability and finite size, The 2nd SKY Joint Symposium, 2014/11/14, School of Chemical Engineering, Yeungnam University, R. of Korea

Y. Nakayama, A. Naka, Y. Noguchi, T. Kajiwara, K. Kimura, T. Takeuchi, H. Tomiyama, 二軸スクリュ押出の混練エレメントによって異なる ABS の粘弾性, 第 62 回レオロジー討論会, 2014/10/15-17, 福井市地域交流プラザ (AOSSA)

Yasuya Nakayama, David Andelman, 電気二重層の微分容量: イオンの分極と排除体積の効果, 日本物理学会 2014 年秋季大会 2014/9/7-10, 中部大学

Yasuya Nakayama, David Andelman, 電気二重層の微分容量: イオンの分極と排除体積の効果, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会 2014/9/3-5, 東京理科大学神楽坂校舎

Yasuya Nakayama, David Andelman, Effect of Ion Polarizability on the Electric Double Layer Interaction at High Surface Charge Density, 6th Pacific Rim Conference on Rheology 2014/7/20-25, The University of Melbourne, VIC, Australia

Yasuya Nakayama, David Andelman, Effect of dielectric decrement on the electric double layer at high surface charge density, Collaborative Conference on Materials Research (CCMR) 2014, 2014/6/23-27, Incheon/Seoul, South Korea

〔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:  
出願年月日:  
国内外の別:

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
[http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/  
details/K002869/](http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K002869/)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

名嘉山 祥也 (NAKAYAMA, Yasuya)  
九州大学・工学研究院・准教授  
研究者番号：10422982

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：

##### (4) 研究協力者

( )