

濃厚イオン系における電気伝導度の空間分割解析

TU Kai-min¹, 石塚 良介^{1,2}, ○松林 伸幸^{1,2}¹京大 ESICB, ²阪大基礎工化学工学

nobuyuki@cheng.es.osaka-u.ac.jp

実用に資する電解液の多くは、中高濃度条件にある。従来、中高濃度条件での塩挙動の記述には、dimer, trimer ... の生成定数や輸送係数をパラメータとする手法が用いられてきた。無限希釈条件からの摂動展開と見なすことができる。これに対して、近年の分子動力学 (MD) シミュレーションの発達により、中高濃度条件の塩溶液を、「あるがまま」に取り扱うことが可能になっている。本研究の目的は、中高濃度のイオン系を対象とし、イオン会合状態のダイナミクス情報を、実験で測定される電気伝導度に即した形で取り入れて解析する枠組みを構成することである。中高濃度で重要になるイオン会合の空間情報を、輸送係数の一般理論である Green-Kubo 式に組み込む空間分割表式を新たに開発し、伝導度の Nernst-Einstein 式からのずれとイオン対ダイナミクスの関係を明らかにする理論を定式化した。

Green-Kubo 式に基づいて、電気伝導度 σ を次の形に定式化した (空間分割表式)。

$$\sigma = \sum_I \sigma_I \quad \text{輸率} = \frac{\sigma_I}{\sigma} \quad \sigma_I = \frac{\rho_I z_I^2}{k_B T} D_I^{(1)} + \sum_L \frac{z_I z_L \rho_I}{k_B T} \int d\mathbf{r} \rho_L g_{IL}(\mathbf{r}) \int_0^\infty dt c_{IL}^{(2)}(t; \mathbf{r})$$

σ_I は I 番目のイオン種の伝導度への寄与、 z_I は I 番目のイオン種の電荷、 ρ_I は I 番目のイオン種の (数) 密度、 $D_I^{(1)}$ は I 番目のイオン種の拡散係数、 $g_{IL}(\mathbf{r})$ は I 番目と L 番目のイオン種の間の特相関関数 (動径分布関数)、そして、 $c_{IL}^{(2)}(t; \mathbf{r})$ は、時刻 0 でのイオン間距離で条件付けされた I 番目と L 番目のイオン種間の速度相関関数である。2 つのイオンが同じ向きに運動するとき $c^{(2)} > 0$ 、逆向きに運動するとき $c^{(2)} < 0$ となる。

上式は厳密である。2 つ目の式で輸率が計算可能となっている。3 つ目の式の右辺第 1 項は Nernst-Einstein 項であり、第 2 項はイオンの 2 体運動の寄与を示す。第 2 項は、希釈かつイオン対寿命が長いという条件の下で Ostwald 律に帰着する。つまり、Ostwald の希釈律の厳密な拡張になっている。3 つ目の式の第 2 項は、空間積分の形で表されているが、この積分を、あるカットオフ距離 λ 以内に制限し、積分値の λ 依存性を見ることで、イオンの 2 体運動が電気伝導度に影響を与える空間範囲を決定することができる。

上の理論に基づいて、1 m NaCl 水溶液と [C₄min][TFSA] (1-*n*-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) イオン液体を取扱った。下図に電気伝導度のカットオフ距離依存性を示す。1 m NaCl 水溶液系の場合、伝導度への交差相関項の寄与は、異種イオン対の第 1 配位圏に局在している。古典的なイオン対概念の妥当性を支持する結果である。これに対して、[C₄min][TFSA] では交差相関項の寄与が長距離に及んでいる。この原因が、イオン液体の charge ordering 構造にあることを見出した。同種イオン対と異種イオン対の動径分布関数は反位相で nm オーダーまで減衰せずに振動し、それが下図に見られる nm オーダーの振動挙動に反映されることを明らかにした。

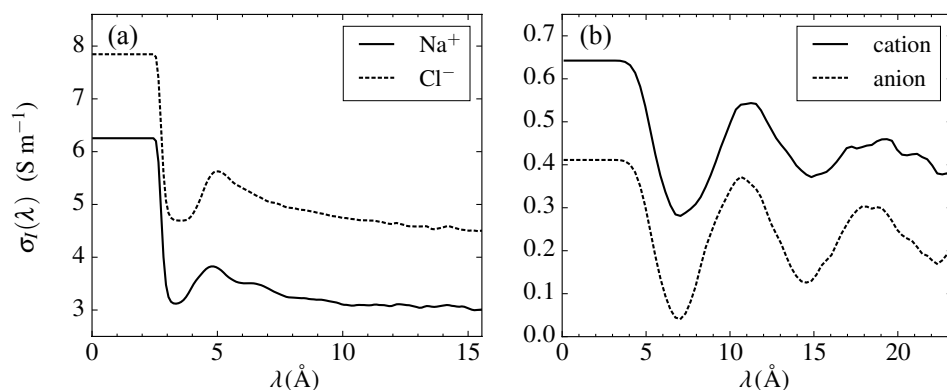


図 (a) 1 m NaCl 水溶液系 および (b) [C₄min][TFSA] イオン液体系における電気伝導度 $\sigma_l(\lambda)$ のカットオフ距離 λ に対する依存性