

# アルコールの亜臨界領域までのイオン伝導 に対する誘電摩擦理論の検証

同志社大学 ○上野正勝, 土橋倫昭, 伊吹和泰, 東北大学[院] 保科貴亮

## Validity of the Dielectric Friction Theory for the Ionic Conductivity in Liquid Alcohols up to the subcritical region

Masakatsu UENO, Noriaki TSUCHIHASHI, Kazuyasu IBUKI, and Taka-aki HOSHINA

### 1 緒 言

希薄電解質溶液の電気伝導度は、液体中におけるイオンの運動を研究するための最も基礎的な物性である。イオンの運動が、溶媒の性質とどのように関連しているのか、溶媒とイオンのどのような相互作用に基づいて決まっているのかを知ることは、電解質溶液内の動的・静的な諸過程を考察する上で不可欠である。溶液中のイオンの挙動についての理論的取り扱いで、古くから用いられてモデルに連続媒体モデルがある。現在では分子論的な理論も発達しているが、シンプルな計算のみで比較的妥当な理論値を与えてくれる連続媒体モデルには、まだまだ十分な価値がある。常温常圧付近の条件では、様々な溶媒、様々な電解質で電気伝導度が測定されており、膨大なデータの蓄積があるが、超臨界・亜臨界流体に代表されるような高温高压流体中では、水溶液系<sup>1)</sup>を除いて、電気伝導度測定が行われてこなかった。そのため、最も基礎的な連続媒体モデルですら、高温高压における妥当性や適用限界が知られていない。

イオンの移動度は溶媒の粘度の他に、溶媒（誘電体）とイオンの電荷との相互作用に大きく影響される。現在最も発展した連続媒体モデルは、粘度と電荷の効果をカップリングさせた Hubbard-Onsager (HO) の誘電摩擦理論<sup>2)</sup>である。水溶液系では上述したように高温高压流体中でのデータはあるが、水は3次元ネットワーク構造を有しているため、理論との比較において、イオン移動度の一般的な挙動を明らかにするのに適した溶媒とはいえない。そこで我々は水と同様水素結合性溶媒であるが、水よりもイオン移動度に対する溶媒構造効果が小さく、また、水に比べて誘電率が低く、イオン移動度に対する電荷の効果が大きいアルコール（メタノール、エタノール）を溶媒とし、その気液共存線に沿った領域でのアルカリ金属ハライド塩やテトラアルキルアンモニウム塩の電気伝導度測定を行い<sup>3-6)</sup>、HO理論の検証とイオン移動度の一般的な伝導度特性について検討した。

### 2 実 験

用いた高温高压用電気伝導度測定装置については Ref. 3 に記載している。実験はメタノール溶液では 60-240°C、エタノール溶液では 60-220°C の温度範囲で行い、各測定温度での気液共存圧力よりも約 1 MPa 高い圧力下で行った。各温度での希薄溶液のモル伝導度  $\Lambda$  の濃度依存性を、極限モル伝導度  $\Lambda^0$  とイオン会合定数  $K_A$  を fitting

parameter として、(1)式の Fuoss-Chen-Justice (FCJ) の伝導度式を用いて解析した。

$$\Lambda = \Lambda^0 - S\sqrt{ac} + Eac \ln(ac) + J_1 ac - J_2 (ac)^{3/2} - \Lambda c f_{\pm}^2 K_A \quad (1)$$

### 3 結果と考察

ここでは主にエタノール溶液での結果を示す。Fig. 1 に、解析で得られたエタノール溶液での各電解質の  $\Lambda^0$  の換算密度 ( $\rho_r = \rho/\rho_c$ ) 依存性を示す。Fig. 1 に示すように、 $\Lambda^0$  は  $\rho_r = 2.2$  以上では密度の減少とともに増加しており、また、それぞれの条件下で  $\Lambda^0$  はカチオンサイズが大きい塩ほど大きな値になっている。 $\rho_r = 2.2$  以下ではそれぞれ異なった密度依存性を示している。

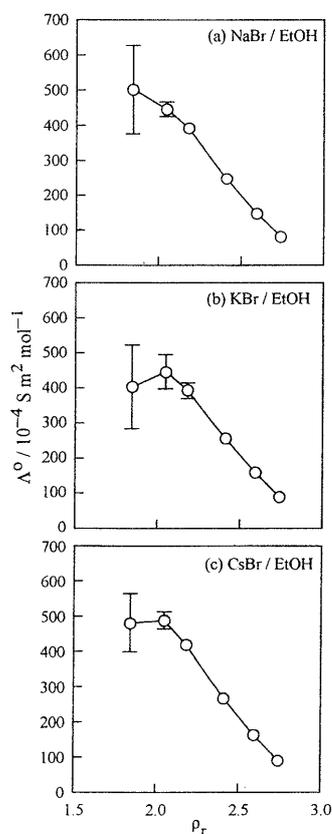


Fig. 1. Density dependences of the limiting molar conductivities  $\Lambda^0$  for (a) NaBr, (b) KBr, and (c) CsBr in ethanol along the liquid-vapor coexistence curve.

電解質の $\Lambda^0$  からイオンの極限モル伝導度 $\lambda^0$ を得るには輸率が必要であるが、本実験条件下での測定値がないので、KBrの輸率に温度・圧力依存性がないと仮定して、25°C、常圧下でのKBrの輸率を用いた。イオン伝導度に対するHO理論を検証するために、イオンの極限モル伝導度 $\lambda^0$ から、定常速度 $u^0$ で運動しているイオンに作用している摩擦力の係数 $\zeta$ を(2)式より求め、それらを(3)、(4)式に示すHO理論およびStokes則から計算された摩擦係数( $\zeta_{HO}$ ,  $\zeta_S$ )とともにFig. 2に示す。

$$\lambda^0 = Fu^0 = z^2 eF / \zeta \quad (2)$$

$$\zeta_{HO} = \chi \eta R_{HO} \quad (3)$$

$$\chi = 4\pi \frac{R}{R_{HO}} + \sum_{j=1}^4 a_j \left( \frac{R_{HO}}{R} \right)^j$$

$$R_{HO} = \left[ \frac{(ze)^2 (\epsilon - \epsilon_\infty) \tau_d}{64\pi^2 \epsilon_0 \epsilon^2 \eta} \right]$$

$$\zeta_S = 4\pi \eta R \quad (4)$$

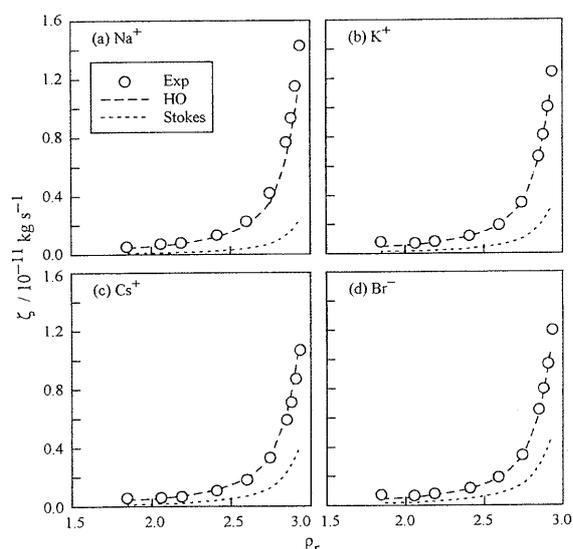


Fig. 2. Density dependences of the friction coefficients  $\zeta$  for (a)  $\text{Na}^+$ , (b)  $\text{K}^+$ , (c)  $\text{Cs}^+$ , and (d)  $\text{Br}^-$  ions in ethanol along the liquid-vapor coexistence curve.

ここで、 $R$ は結晶イオン半径、 $R_{HO}$ はHO半径とよばれ、イオンの電荷 $ze$ と溶媒の物性値(粘度 $\eta$ , 誘電緩和時 $\tau_d$ , 誘電率 $\epsilon$ )の関数である。Fig. 2に示すように、実験値の $\zeta$ は密度の減少に伴って急激に減少している。溶媒の粘度とイオン半径に依存するStokes則が定性的に摩擦係数の密度依存性を予測していることから分かるように、 $\zeta$ の急激な減少は主には溶媒の粘度に依るものである。しかし、Stokes則の予測値は実験値よりも小さい。一方、HO理論はすべてのイオンに対して、摩擦係数の実験値 $\zeta$ の密度依存性をよく再現している。このことはイオンの移動において誘電摩擦の効果が重要であることを明確に示している。また、連続媒体モデルが $\rho_r$

= 2.0近傍の密度の低い領域まで成り立つのは驚きであるが、これは低密度では誘電率も低くなり、電場の効果が強められるためだと考えられる。

HO理論での誘電摩擦係数に対応する非流体的摩擦係数を見積もるために、残余摩擦係数 $\Delta\zeta$ を(5)式より計算し、また粘度の効果を取り除くために全摩擦係数に対する $\Delta\zeta$ の相対値 $\Delta\zeta/\zeta$ を求めた。それらをメタノール溶液での結果とともにFig. 3に示す。

$$\Delta\zeta = \zeta - 4\pi\eta R \quad (5)$$

Fig. 3に示すように、各イオンの相対残余摩擦係数の値は実験条件下で0.5よりも大きく、アルコール中では誘電摩擦の寄与が大きいことが分かる。また、 $\Delta\zeta/\zeta$ の値がHO理論の予測値よりも上にずれていくことから、HO理論の適用限界はエタノール溶液では $\rho_r = 2.2$ 、メタノール溶液では $\rho_r = 2.0$ 付近にあることが分かる。低密度領域で実験値の摩擦係数がHO理論の予測値よりも大きくなるのは、低密度領域では溶媒密度に揺らぎが生じており、イオン近傍の溶媒和が強められているためだと考えられる。

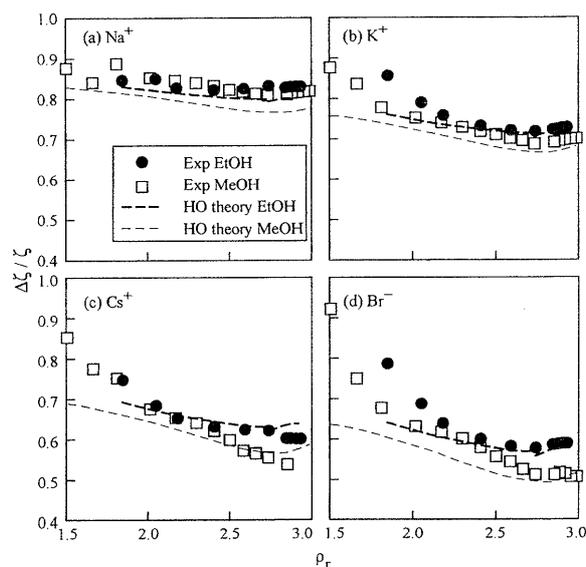


Fig. 3. Density dependences of relative friction coefficients  $\Delta\zeta/\zeta$  for (a)  $\text{Na}^+$ , (b)  $\text{K}^+$ , (c)  $\text{Cs}^+$ , and (d)  $\text{Br}^-$  ions in ethanol and methanol along the liquid-vapor coexistence curve.

#### 参考文献

- 1) P.C.Ho, H.Bianchi, D.A.Palmer and R.H.Wood, *J. Solution Chem.*, **29**, 217(2000).
- 2) J.Hubbard and L.Onsager, *J. Chem. Phys.*, **67**, 4850 (1977); J.Hubbard, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1649 (1978).
- 3) T.Hoshina et al., *J. Chem. Phys.*, **120**, 4355 (2004).
- 4) T.Hoshina et al., *J. Chem. Phys.*, **121**, 9517 (2004).
- 5) T.Hoshina et al., *J. Chem. Phys.*, **121**, 104512 (2005).
- 6) K.Takahata, et al., *J. Chem. Phys.*, in press.