

電場下での高分子電解質ゲルのダイナミクス

科技団・CREST、名大工 山上 達也
名古屋大学院 工学研究科 土井 正男

1 概要

最近、イオン導伝性高分子アクチュエータが研究され、マイクロカテーテルなどに応用されている。アクチュエータ素子は高分子電解質・電極・カウンターイオン・水からなる系であり、その動作原理は、2つの電極に電圧を加えることにより水和したカウンターイオンが陰極に移動し、陰極側が膨潤、陽極側が収縮することで湾曲が生じると言われている。[2] ここでは、高分子電解質、溶媒、イオン (複数種) からなる三流体での応力と拡散の動的結合を考慮した高分子電解質系の Stress-Diffusion Coupling モデルを構築した。高分子電解質ゲルの Stress-Diffusion Coupling では、水の輸送の原理として、カウンターイオンへの水和の寄与以外に、高分子ネットワークが陽極側に引力を受けることにより、水が陰極側に押し出される効果が出る。ここでは、Nafion117TM 薄膜について、水の輸送率へのカウンターイオンへの水和の寄与 [1] と高分子ネットワークの電場による応力との動的結合の寄与の大きさを理論解析により見積もった結果を紹介する。

2 モデル

高分子電解質、溶媒、イオン (複数種) 系のゲルのダイナミクスは以下のように書ける。

$$C_i^j \xi_i^j (\mathbf{v}_i^j - \mathbf{v}_s) = -C_i^j q_i^j \nabla \psi - C_i^j w_i^j \nabla p \quad (1)$$

$$C_p \xi_p (\mathbf{v}_p - \mathbf{v}_s) = -C_p q_p \nabla \psi - C_p w_p \nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (2)$$

$$C_p \xi_p (\mathbf{v}_s - \mathbf{v}_p) + \sum_j C_i^j \xi_i^j (\mathbf{v}_s - \mathbf{v}_i^j) = -C_s w_s \nabla p \quad (3)$$

ここで、定数は、 q_i^j : j 種のイオンの荷数、 q_p : 高分子電解質のモノマーユニット (解離基) 辺りの荷数、 w_i^j : j 種のイオン1つの体積、 w_p : 高分子のモノマーユニットの体積、 w_s : 溶媒粒子の体積、 ξ_i^j : j 種イオンと溶媒の間の摩擦係数、 ξ_p : 高分子と溶媒の間の摩擦係数 (高分子濃度依存性有り)。変数は、 C_i^j : j 種イオンの数密度、 C_p : 高分子のモノマーユニットの数密度、 C_s : 溶媒粒子の数密度、 \mathbf{v}_i^j : j 種イオンの速度、 \mathbf{v}_p : 高分子の速度、 \mathbf{v}_s : 溶媒の速度、 ψ : 電場ポテンシャル、 p : 圧力、 $\boldsymbol{\sigma}$: 高分子ネットワークの応力テンソルを各々意味する。これらのダイナミクスは、全体積の保存の式と非圧縮条件、局所的な電気的中性条件と電荷の保存を合わせて閉じた式となる。

以上のダイナミクスより、高分子から見た、電流密度 \mathbf{J} および溶媒の流束密度 \mathbf{Q} は次のように書ける。

$$\mathbf{J} = -\sigma \nabla \psi - L_{12} \nabla p \quad (4)$$

$$\mathbf{Q} = -L_{21} \nabla \psi - K \nabla p \quad (5)$$

ここで、各々の Onsager 係数はミクロなパラメータを用いて次のように書ける。

$$\sigma = - \sum_j C_i^j q_i^j \left(\frac{q_p}{\xi_p} - \frac{q_i^j}{\xi_i^j} \right) \quad (6)$$

$$L_{12} = L_{21} = -(1 - C_p w_p) \frac{q_p}{\xi_p} + \sum_j C_i^j w_i^j \frac{q_i^j}{\xi_i^j} \quad (7)$$

$$K = \frac{(1 - C_p w_p)^2}{C_p w_p} + \sum_j \frac{C_i^j w_i^{j2}}{\xi_i^j} \quad (8)$$

3 水の輸送率の解析

以上より、荷数が Z の 1 種類のカウンターイオンが存在する系では、定電流アクチュエータでの水の輸送率 λ (カウンターのイオン 1 個あたりが運ぶように見える水分子の数) は次のように書ける。

$$\lambda = \frac{w_i}{w_s} \left[Z^{-1} \left\{ 1 + \left(1 + \frac{C_s w_s}{C_i w_i} \right) Z^{-1} \frac{\zeta_i}{\zeta_p} \right\} \left\{ 1 + Z^{-1} \frac{\zeta_i}{\zeta_p} \right\}^{-1} \right] \quad (9)$$

ここで、右辺の [...] で囲んだ部分は高分子鎖が電場から受ける応力の効果による水の輸送の増加率である。Nafion117 薄膜内での各種カウンターのイオンについて、水和数の実験測定値および上式より計算した λ と、アクチュエータの単位電荷あたりの曲率の測定値 [2] の関係を図 1 に示す。高分子鎖が電場から受ける応力の効果により、水の輸送は単位電荷辺り平均して 2 割ほど増加することが分かる。

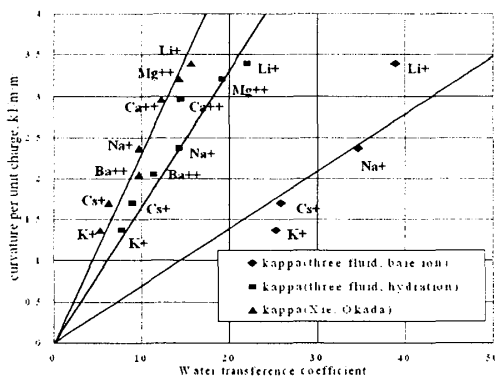


図 1: 各種カウンターのイオンについての水の輸送率 (■:解析値、▲:測定値)

謝辞

本研究は科学技術振興事業団・戦略的創造研究推進事業 (CREST) の下で行われたものである。

参考文献

- [1] G. Xie and T. Okada, J.Electrochem.Soc. **142**[9] (1995), 3057.
- [2] K. Asaka and K. Oguro, J.Electroanal.Chem. **480** (2000), 186.
- [3] P.G. de Gennes, K. Okumura, et.al., Europhys.Lett. **50**[4] (2000), 513.