

# 論文の内容の要旨

## 論文題目

### ***Ab initio* molecular dynamics study of the electric double-layer and its capacitance formed on solid-liquid interfaces**

(固液界面に生じる電気二重層とそのキャパシタンスの第一原理分子動力学による研究)

氏名 安藤 康伸

#### 1. 序

固液界面に生じる電気二重層は電気化学反応の基礎過程やデバイス利用など、基礎・応用の双方で非常に重要な系であり、その研究は古くからなされている[1]。電気二重層とは、溶液内のイオンと金属表面に生じる誘起電荷が界面近傍でキャパシタのように整列する、界面特有の現象である。特に固液界面は、電気二重層に起因して高い静電容量をもつことが知られており、応用上もこの現象を利用した電気二重層キャパシタが、出力密度の高い新たな二次電池として期待されている[2]。

現在用いられている電極-電解質水溶液界面における電気二重層の基本モデルは、Helmholtz, Gouy, Chapman, Sternらによって構築された[図1]。彼らの理論によると、電気二重層がもつ静電容量はHelmholtz層と拡散層がもつ静電容量の直列接続によって求められる。Helmholtz層とは水和構造などによってイオン自身もつ有限サイズによって生じる電極-再近接イオン間の領域のことで、この領域で急激な電圧降下が生じていると考えられている。そしてHelmholtz層の外側を拡散層と呼ぶ。拡散層がもつ静電容量は解析的に求められることが知られているが、実験結果から、高バイアス下における静電容量は拡散層ではなくHelmholtz層の容量が支配的であることがわかっている。しかしHelmholtz層の静電容量は経験的パラメータとして取り扱われており、電極材料などの特性が容量に与える影響など、どのような要因で制御できる量か理解されていなかった。また基本モデルはHelmholtz層では水の誘電率は一桁にまで小さくなることを指摘しており、その原因も謎であった。そこで本研究ではHelmholtz層の静電容量を非経験的に決定し、電気二重層の構造や、静電容量の大きさを決める要因をナノスケールから理解する事を目的とした。

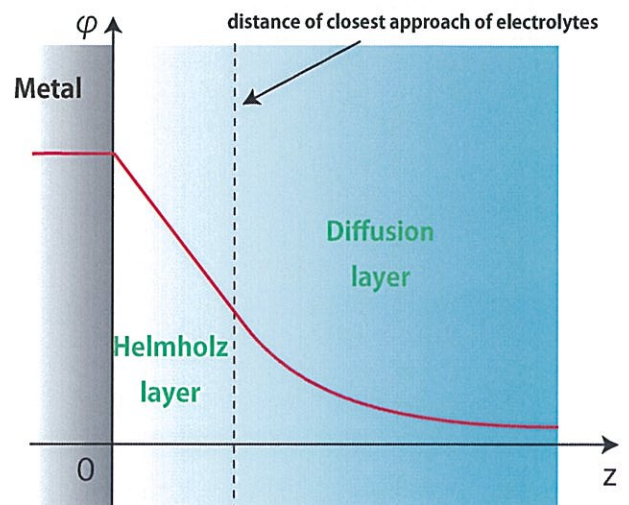


図1 Gouy-Chapman-Sternの電気二重層モデル



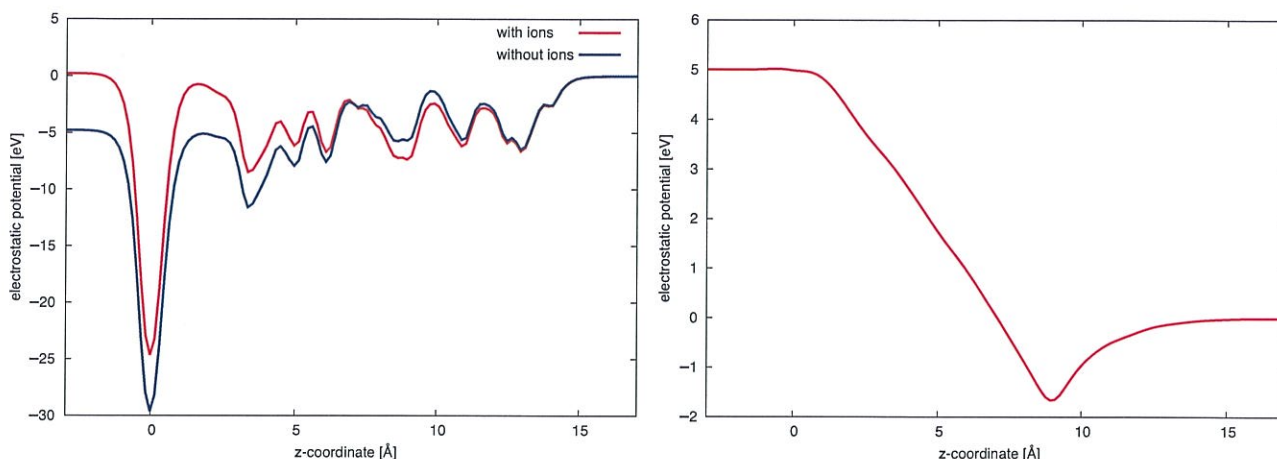


図2 (左) グラフェン-水溶液界面の全静電ポテンシャル。赤線がイオンを含む場合、青線がイオンのみ取り除き他は同じ原子配置のもとで計算した全静電ポテンシャル。(右) 両者の差分として得られる、イオンによって誘起された静電ポテンシャル。

## 2. 手法

固液界面のシミュレーションには密度汎関数法 (Density functional theory: DFT) に基づく第一原理分子動力学を用いた。さらに電気二重層のシミュレーションを行うにはバイアス電圧を印加した固液界面を取り扱う必要があるため、有効遮蔽媒質 (Effective screening medium : ESM) 法を組み合わせ利用した[3,4]。我々は第一原理分子動力学法の高速度計算を実現するために、平面波基底-擬ポテンシャル法を利用した並列化された第一原理計算コードxTAPPへESM法を実装した。その結果、従来の400倍以上の計算速度を実現し、今回の研究が可能になった。実際に計算した系は、グラフェン-ナトリウムイオン水溶液、グラフェン-塩化物イオン水溶液、そして白金-ナトリウムイオン水溶液の3種類である。電極-ナトリウムイオン水溶液界面は陰極側を、電極-塩化物イオン水溶液界面は陽極側のシミュレーションに対応している。

Helmholtz層の静電容量を見積もるには外場によって誘起された、界面に働く静電ポテンシャルを解析する必要がある。一般に、第一原理計算によって求められる静電ポテンシャルには原子がつくる深い静電ポテンシャルが含まれているために、界面に誘起された電場の情報はその中に埋もれてしまっている。そこで原子が作るポテンシャルを取り除くために、水や電極を同じ原子配置に保った状態で、イオンを含む系と含まない系の静電ポテンシャルを計算し、両者の差分をとった[図2(右)]。これは分子内の電子分極によって遮蔽された外部電場を表している。10Å周辺に見られるディップはイオンのポテンシャルによるものであり、この解析法では取り除く事ができない。

また物質に外部電場を印加すると、外部電場は電子分極と分子が持つ双極子配向によって遮蔽され弱められる。さきほどの方法では水分子の双極子配向による効果を考慮する事ができていないので別途計算する必要がある。そこで我々は系に含まれる水分子ひとつひとつがつくる静電ポテンシャルを改めて計算し直した。1分子の静電ポテンシャルにも双極子配向によるポテンシャル変化と原子がつくるシャープなポテンシャルが表れている。そこで原子の作るポテンシャルを取り除くために相補誤差関数を用いて双極子配向によるポテンシャルを抽出した。それらの結果を図3(左)に示す。青い破線が水分子がつくる全静電ポテンシャルであり、赤線が相補誤差関数を用いて抽出した双極子配向によるポテンシャル変化を表している。この操作を系が含むすべての水分子に対し行い、和をとる事で系全体に働く、双極子配向がつくる界面垂直方向の静電ポテンシャルを得る事ができる。その結果を図3(右)に示す。

最後に図2(右)と図3(右)の和をとることで、界面内部に働く外場によって誘起されたポテンシャルを求めることができる。実際にHelmholtz層の静電容量を見積もる際には、第一原理分子動力学によって得られた各スナップショットに対してこの解析を行い、それらの結果の統計平均を界面内部に働く外部電場によって誘起されたポテンシャルとして用いている。また計算したすべてのポテンシャルは界面平行面内で平均をとっている。

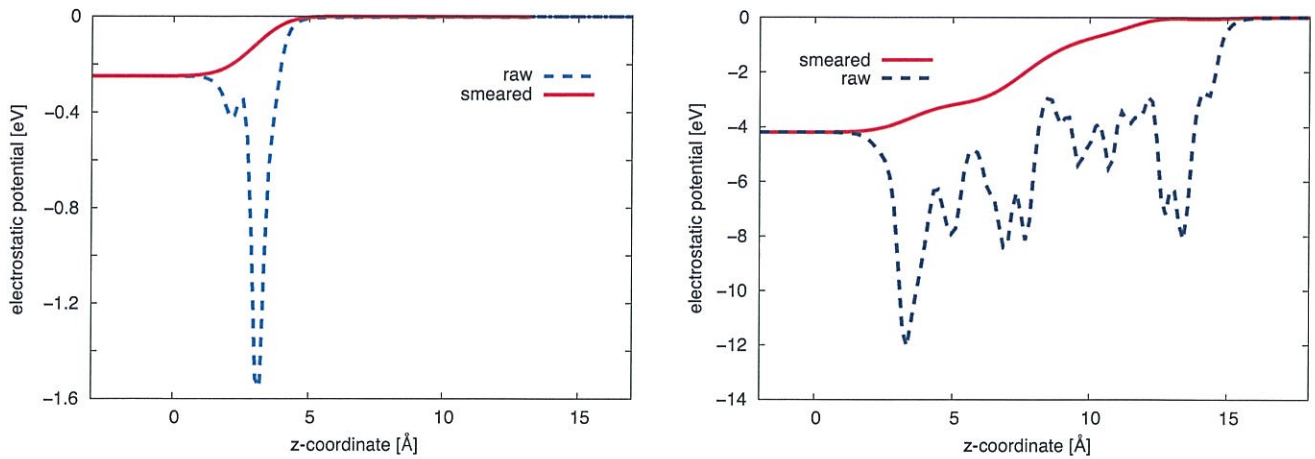


図3 (左) 水1分子がつくる全静電ポテンシャルと、相補誤差関数によって抽出された分子配向がつくる静電ポテンシャル (右) 水全分子がつくる全静電ポテンシャルと、水1分子の配向がつくるポテンシャルを足し合わせたもの。それぞれ青破線、赤線。

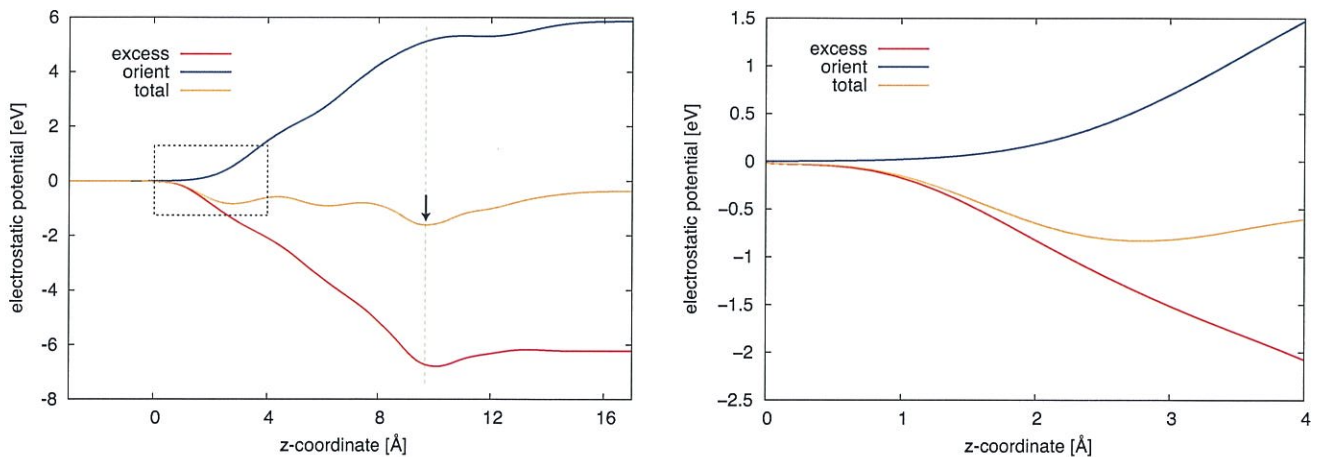


図4 (左) グラフェン-ナトリウム水溶液界面における各種ポテンシャル。矢印でイオン位置を示している。(右) 右図の点線枠部分を拡大したもの。

### 3. 結果

以上の方法で解析したグラフェン-ナトリウムイオン水溶液の誘起された静電ポテンシャルを図4(左)に示す。青線が双極子配向が作る静電ポテンシャルであり、赤線が電子分極によって遮蔽された外部ポテンシャル、その和をとったものが黄線である。イオンの位置は矢印で表している。この結果をみると、ポテンシャル変化は古典モデルのように電極-イオン間ではなく界面近傍でのみ起きており、水が存在する領域では外部ポテンシャルはほとんど遮蔽されて平坦になっていることがわかる。電極とポテンシャルがフラットになった部分の電位差を取ると約0.6 Vであり、電極に導入した面電荷密度  $6.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  から静電容量は  $11 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  と見積もられた。これは実験結果と同じオーダーであり、非経験的に静電容量を見積もる事に成功したといえる。

界面近傍を拡大した図4(右)をみると、電極から  $2 \text{Å}$  程度までの領域で双極子配向が作るポテンシャルが、遠方のそれに比べて小さい事がわかる。この領域は、水分子が存在しない電極-最近接水分子間に生じる隙間である。水分子が存在しないために双極子配向による遮蔽が行えず、また電子密度が低いために誘電率も低い。そのため界面近傍での静電ポテンシャル変化は主にこの隙間で起きていると理解することができる。この領域はこれまでの理論では認識されておらず、今回の第一原理分子動力学計算による解析によって初めて明らかになった。

グラフェン-塩化物イオン、白金-ナトリウムイオン水溶液界面に対しても同様の計算を行った。外部電場によって誘起された界面内部のポテンシャル分布を図5に示す。静電ポテンシャル変化に定量的な



差はみられるものの、いずれの系でも界面近傍でのみ大きなポテンシャル変化が起きている事がわかる。

以上の結果から、電気二重層における急激なポテンシャル変化は電極-イオン間ではなく、電極-水分子間にある空間で起きている、という新しい電気二重層のモデルを構築することができた[図6(下)]。このモデルに基づくと、これまでのモデルとは異なりHelmholtz層で水の比誘電率が著しく小さく見積られることはない。また、静電容量は電極表面と電極に最近接した水分子の構造に大きく依存することがわかる。

次に、電極材料や陰極-陽極の差が静電容量に与える影響を議論するために3系の比較を行った。まず陰極・陽極をそれぞれ模したグラフェン-ナトリウム、グラフェン-塩化物イオンを比較すると、陰極側と陽極側で界面近傍の水の構造が異なるために、陰極側で双極子配向による遮蔽が弱まり静電容量が小さくなることが確認された。また電極材料の違いという観点から白金電極とグラフェン電極の計算を比べると、白金の場合5d軌道に電荷が誘起されるため、2p軌道に誘起されるグラフェンより実効的な電極表面位置が電極の最表面原子核位置から遠くなり、界面に働く全静電ポテンシャルに影響を及ぼすことも解析によって明らかになった。このように電極材料や水の役割などを原子スケールで明らかにすることが出来た。

最後に、静電容量のイオン-電極間距離に関する依存性をイオンの初期位置を変えた計算を行うことで議論した。その結果、イオンが電極に非常に近づき、水和構造によって最近接水分子の構造に影響を与える場合、双極子による外場遮蔽が弱まり、間接的に静電容量を低下させることも本研究によって明らかになった。

#### 4. 結論

今回新たに構築したモデルから、電気二重層がもつ静電容量は電極表面と電極に再近接した水分子の構造に大きく依存することが示された。

これは電極表面の形状や電極の親水性・疎水性などといった性質を制御することで電気二重層キャパシタの性能を向上させる可能性を強く示唆している。今後の展望として、イオンの電極表面への特異吸着や、電極表面形状が界面の電極-水分子間の層に与える影響の解析が期待される。

#### 参考文献

- [1] G. Gouy, J. Phys. (France) **9**, 457 (1910); D. L. Chapman, Philos. Mag. **25**, 475 (1913).
- [2] P. Simon and Y. Gogotsi, Nature Mater. **7**, 845 (2008).
- [3] M. Otani and O. Sugino, Phys. Rev. B **73**, 115407 (2006).
- [4] M. Otani *et. al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **77**, 24802 (2008).

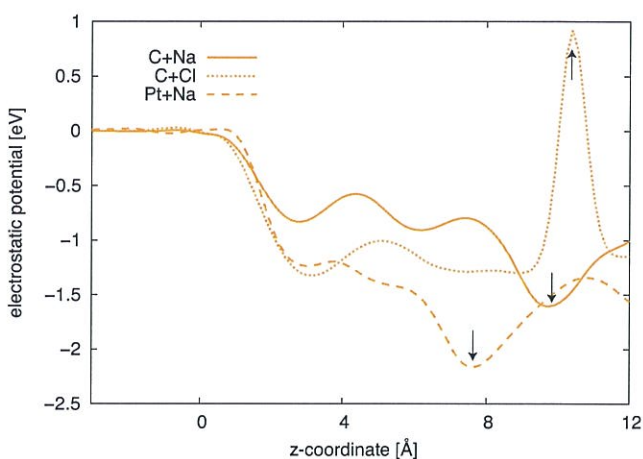


図5 グラフェン-ナトリウムイオン、塩化物イオン水溶液界面および白金-ナトリウムイオン水溶液における外部電場に誘起された静電ポテンシャル

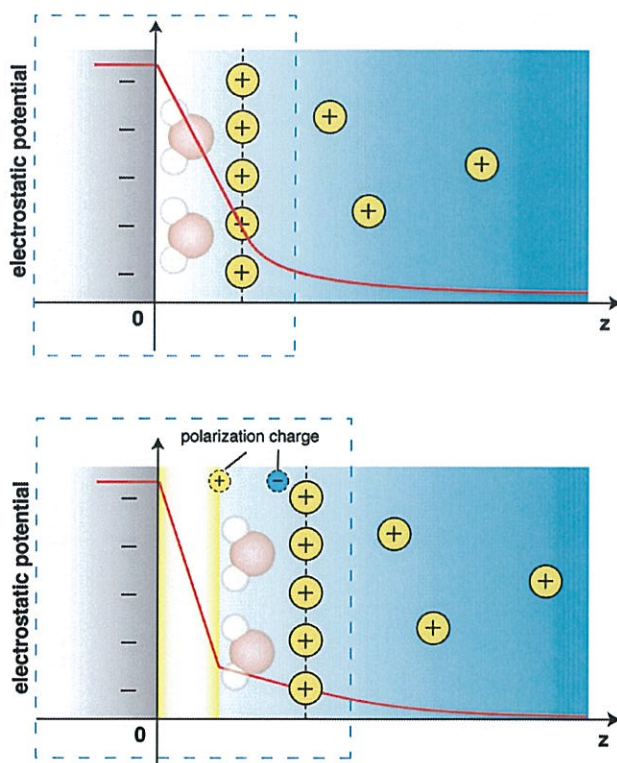


図6 (上) これまでの電気二重層モデル (下) 今回の計算結果によって明らかになった電気二重層モデル。青破線が今回の計算モデルで扱った部分に対応している。