

氏 名 谷村 あゆみ

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 835 号

学位授与の日付 平成 17 年 3 月 24 日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Structure of Electric Double Layer in Carbon
Nanopores and Supercapacitor

| | | | |
|-------|----|-----|-------------|
| 論文審査員 | 主査 | 教授 | 永瀬 茂 |
| | | 教授 | 平田 文男 |
| | | 助教授 | 米満 賢治 |
| | | 助教授 | 笏田 博一 |
| | | 教授 | 金子 克美（千葉大学） |

論文内容の要旨

界面近傍に吸着した分子やイオンはバルクとは異なる構造を形成することから非常に興味深い系である。多孔質物質-溶液界面の構造と物性は古くからイオン交換樹脂や「分子ふるい」など工学的に重要な問題であるが、最近では、大気環境におけるアエロジェル中での光化学反応や燃料電池などの工業的応用においてもその重要性が認識されつつある。特に、炭素細孔内に電解質溶液を充填した電気二重層キャパシタは電気自動車や携帯電話への応用が有望視されており、実用化が急速に進められている。一方、この問題は溶液化学や統計力学にとっても極めて挑戦的な課題を提供している。例えば、活性炭のようにランダムに分布した細孔をどのようにモデル化するか、それらと平衡にある溶液系をどのように取り扱うかなど、従来の統計力学の方法論をはるかに越えた理論的枠組みを要求する。

本論文ではスピングラスの分野で開発されたレプリカ理論と分子性液体の統計力学 (RISM 理論) を組み合わせた新しい方法論に基づき、細孔内に限定された電解質溶液の構造および電気二重層キャパシタ (スーパーキャパシタ) の電気容量に関する物理化学的研究を報告している。

本研究ではランダムに分布した細孔内の溶液を取り扱うために平田グループで開発した Replica RISM 理論を用いる。Replica 理論はスピングラスの分野で開発された理論的方法であるが、この方法により多様な配置をもつ多孔質物質と平衡にある溶液系の自由エネルギーの (多孔質の配置に関する) 平均値を求めることができる。この理論を RISM 理論と組み合わせたものが Replica RISM 理論であり、細孔内に限定された水溶液などリアルな物質系に応用することができるようになった。

第Ⅲ章では、多孔質炭素のモデルについて述べられている。例えば、活性炭のように細孔が不規則に分布した多孔質物質のモデルを構築することは、本研究にとって本質的な意義を持っている。ここでは、2成分液体混合系により多孔質炭素をモデル化した。すなわち、多孔質炭素を炭素部分と空隙部分の液体混合系とみなした。炭素部分は溶液分子と相互作用を行うが、空隙部分は溶液分子と相互作用を行わない。このようにして、空隙部分を溶液分子が存在する細孔とみなすことができる。さらに、第Ⅲ章では、細孔中の電解質溶液の構造について考察した。平行板コンデンサの電極を1つの炭素の球 (Single carbon sphere; SCS) で模擬し、その周りの電解質溶液の構造を PVDC 細孔中のものと比較することで、溶液構造に対する細孔内への制限の影響を明らかにした。はじめに、平衡条件を満たすために、細孔中とバルクの電解質溶液の水およびイオンの化学ポテンシャルが等しくなるように調節した。その結果、SCS 周りの水や電解質溶液の濃度はバルクとほぼ同じであるのに対して、PVDC 中の水の密度は約 1/3、電解質溶液の密度は約 $1/10^6$ となり、細孔内では電解質溶液は超臨界に近い状態で存在していることが分かった。細孔内の水やイオンの密度が非常に低いことは、動径分布関数にも表れており、PVDC 内の水-水の動径分布関数は密度の高い気体のそれと似た形状となった。動径分布関数から、以下のような細孔内構造が描ける。細孔内にイオンはほとんど存在せず (炭素球周りの配位数 106 程度)、カチオンは周りにいるわずかな水分子を強く引きつけ、アニオンは逆にあまり水和されない。水和水以外の水分子は細孔表面を覆うように吸着し、小さなクラスターを形成している。また、イオン種の違いによる水和水および細孔壁への吸着構造を調べるために、NaCl、KCl、CsCl、KBr の各水溶液について計算を行った。その結果、NaCl、KCl、CsCl 水溶液では、カチオンのサイズが大きくなるに従って第一ピークは高くなった。細孔中では水和水のためにどのイオンも壁表面に近づけず、バルクでは Na イオンのみが水和水しており他のイオンはほとんど単独で存在していることが分かった。一方、アニオンではバルクでも細孔中でもイオン種による構造の違いは見られず、どのアニオンも水和水を持たずに細孔壁表面上に存在していることが分かった。

最近、炭化ポリ塩化ビニリデン(PVDC)を電極としたキャパシタの電気二重層容量が、これまでのキャパシタよりも格段に大きいことが示された [T. Takeda, M. Endo, TANSO, 189, 179 (1999)]。電気二重層キャパシタとは、電極と電解質溶液の界面に形成される電気二重層に電荷を蓄える蓄電装置であり、電極には広大な界面を有する炭素が使われている。炭素電極を用いた電気二重層キャパシタはこれまでのコンデンサの 100 万倍もの容量を持つことから、次世代のエネルギー貯蔵デバイスとして注目されている。第IV章では、電気二重層容量の支配因子を明らかにするために、帯電電極細孔中の電解質溶液の構造について考察した。炭素-イオンの動径分布関数から、陽極、陰極ともに、細孔内ではカチオンは水和殻で覆われており、アニオンは水分子との相互作用が弱く細孔壁に接することができることが分かった。第III章と同様に、NaCl、KCl、CsCl、KBr の各水溶液について水和および細孔壁への吸着構造を調べ、それぞれの容量を算出した。その結果、PVDC 電極の高い電気二重層容量を再現することができた。電気二重層キャパシタの容量が巨大である理由については以下のような考察を行った。この蓄電デバイスの特長は電解質溶液（イオン）の化学ポテンシャルとしてエネルギーを蓄えることにあり、バルクの溶液に比べて細孔中の化学ポテンシャルが高いほど多くのエネルギーを蓄えることができる。すなわち、電極を充電する際に、例えば陽極の細孔にはアニオンが吸着し、そのアニオン間のクーロン反発力とエントロピーの減少によって細孔内のイオンの化学ポテンシャルが増大する。電極から仕事や熱としてエネルギーを取り出すとイオンはバルク中に拡散することによってその化学ポテンシャルを減少させる。第III章で述べた結果によると、細孔中では水の密度がバルクに比べて減少し、その結果、イオン間の相互作用に対する遮へい効果が減少し、充電に伴って細孔内の同種イオンの濃度が高くなるとその化学ポテンシャルを増加させることになる。この化学ポテンシャルの増加こそが電気二重層キャパシタの高容量の原因であると結論した。

以上のように、細孔に吸着した電解質溶液の水和構造および電気二重層キャパシタの容量の発現因子を Replica RISM 理論で明らかにすることができた。細孔内では水分子やイオンの密度が低く、このことが特異な水和構造やイオンの化学ポテンシャルに大きく影響していると考えた。また、ヘルムホルツ層の容量が二重層全体の容量を支配しているという従来の説と異なり、電気二重層容量の決定因子は両電極間の化学ポテンシャルの差であることが分かった。

界面近傍に吸着した分子やイオンはバルクと異なる構造や物性を示すことから非常に興味深い系である。多孔質物質-溶液界面の構造と物性は古くからイオン交換樹脂や「分子ふるい」など工学的に重要な問題であるが、最近では、大気環境におけるエアロジェル中での光化学反応や燃料電池など工業的応用においてもその重要性が認識されつつある。特に、炭素細孔内に電解質溶液を充填したいわゆるスーパーキャパシタは電気容量が通常のコンデンサーの百万倍以上の容量を示すため電気自動車や携帯電話への応用が有望視されている。一方、この問題は溶液化学や統計力学にとっても極めて挑戦的な課題を提供しており、例えば、活性炭のようにランダムに分布したナノ細孔をどのようにモデル化するか、それと平衡にある系をどのように取り扱うかなど、従来の統計力学の方法論をはるかに越えた理論的枠組みを要求する。本論文ではスピングラスの分野で利用されたレプリカ理論と分子性液体の統計力学 (RISM 理論) を組み合わせた新しい方法論に基づき、無秩序に分布した細孔内に限定された電解質溶液の構造および電気二重層キャパシタ (スーパーキャパシタ) の電気容量に関する研究成果を報告している。本論文は序論および結論を含む5章から成り立っており、主たる結果は3章および4章に述べられている。

まず、第3章では炭素細孔内に制限された電解質溶液の構造について述べられている。本研究の重要な提案のひとつは2成分液体混合系の統計力学に基づいて細孔がランダムに分布した多孔質物質の新しいモデルを提案したことにある。すなわち、多孔質物質を2種類の球状ナノ粒子 (仮に黒球、白球と呼ぶ) の液体混合系とみなし、その液体構造を Ornstein-Zernike 積分方程式により求める。電解質溶液の溶媒および溶質分子は2種類のナノ粒子の一方 (黒球) とだけ相互作用をすると考えるのである。そうすると、溶液分子は黒球が占める領域からは排除される、一方、白球が占める領域には存在することができる。この白丸で閉められた空間が細孔に対応するのである。細孔径分布は二つの球のサイズや混合比を変えることごとによってコントロールすることができる。

次にポリ塩化ビニリデン (PVDC) の炭素細孔内に制限された電解質溶液を対象にこの体系の Replica-RISM 方程式を解き、電解質溶液の密度 (濃度) および液体構造を求め、それらが細孔内に制限されたことの効果を評価した。まず、細孔内とバルク中における分子の化学ポテンシャルのバランスおよび電荷の中性条件から各成分の密度を求めた結果、細孔内の水の密度はバルク中に比べて3分の1程度に減少し、また、イオンのそれは約100分の1に減少することがわかった。このことは細孔内の水の誘電率が減少し、その結果、細孔内ではバルクに比べて同符号のイオン間に働く静電反発力が増大することを意味している。さらに動径分布関数の解析から、PVDC 細孔内に限定された溶液の構造について次ぎのような描像を得ている。水分子は水素結合クラスターを形成し、主に細孔表面に分布している。イオンは細孔内にはほとんど存在せず (平均して細孔内に一対程度)、小さなカチオンは周りにいる水分子を強く引き付け水和イオンを形成している。一方、アニオンは裸で細孔表面に吸着している。

第4章では炭素電極を充電 (荷電) した場合の細孔内電解質溶液の構造に関する情報 (動径分布関数) を求め、それらから溶液の化学ポテンシャルおよび電極内の静電ポテンシャルを決定した。炭素球を負に荷電した場合炭素細孔内にはカチオンの濃度が増加する。放電した電極の場合と異なりカチオンは水和イオンとしてだけでなく裸のイオンとしても炭素壁に吸着する。さらに、数は少ないがアニオンも負電極に吸着する。この現象は電気化学で知られている「特異吸着」に対応しているものと思われる。正に帯電した炭素細孔内にはアニオンが吸収され炭素壁に直接吸着する。一方、少数のカチオンが水和イオンとして存在する。

これらの結果から幾つかの異なる1価-1価電解質溶液について電気二重層キャパシタの容量を計算した。その結果いずれの場合も20ファラッド程度の値を示している。これらの値は誘電体を使った通常の平行平板コンデンサーに比べて、100万倍から1千万倍の大きさとなっている。

最後に電気二重層キャパシタの容量が巨大である理由について次ぎのような考察を行っている。このデバイスの特徴は電解質溶液 (イオン) の化学ポテンシャルとしてエネルギーを貯えることにあり、バルクの溶液に比べて細孔中の化学ポテンシャルが高ければ高いほどたくさんのエネルギーを貯えることができる。すなわち、電極を充電する際に例えば正の電極細孔にはアニオンが吸収され、そのアニオン間のクーロン反発力とエントロピーの減少によって細孔内のイオンの化学ポテンシャルが増大する。電極から仕事 (モーター) や熱としてエネルギーを取り出すとイオンはバルク中に拡散することによってその化学ポテンシャルを減少させる。第3章で述べた結果によると細孔中ではバルクに比べて水の密度が減少し、その結果、イオン間の相互作用に対する遮蔽効果が減少し、充電に伴って細孔内の同種イオンの濃度が高くなるとその化学ポテンシャルを増加させることになる。この化学ポテンシャルの増加

こそが電気2重層キャパシタの巨大容量の原因である結論している。

以上のように、本論文はランダムに分布したナノ細孔内の電解質溶液の構造と物性に関して全く新しい理論的知見を与えただけでなく、その応用としていわゆる電気2重層キャパシタが巨大な容量を示す物理的要因についても解明している。以上のことから本論文は理論化学の発展に多大な寄与をするものであり、博士論文として十分な内容を有するものであると判定する。