

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550169

研究課題名(和文)多孔質電極の熱力学

研究課題名(英文)Thermodynamics in porous electrodes

研究代表者

清原 健司(Kiyohara, Kenji)

独立行政法人産業技術総合研究所・健康工学研究部門・主任研究員

研究者番号：30344188

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：我々は炭素材料などの多孔質電極の熱力学的性質について計算科学的手法を用いて調べた。その中で、多孔質電極の細孔径が電解質イオンの直径と同程度まで小さい場合には、細孔径や印加電圧のわずかな違いによって、蓄電量、イオン種ごとの吸着量、細孔内の圧力などが大きく変化することを明らかにした。これらの性質は、高機能な電気化学キャパシタの設計や海水からのさまざまなイオンの選択的回収などの技術に応用できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：We studied thermodynamic properties in porous electrodes such as carbon materials by using the computational techniques. We found in particular that, when the pore size is as small as the diameter of the electrolyte ions, the stored electrical energy, the adsorption of each ion species, and the pressure exerted in the pores change dramatically as functions of the pore diameter and the applied voltage. These properties could be utilized for designing of high performance electrochemical capacitors or for selectively adsorbing various ion species from the sea water.

研究分野：分子シミュレーションを用いた機能材料の統計熱力学的解析

キーワード：多孔質電極 熱力学 電気化学

## 1. 研究開始当初の背景

炭素材料などの多孔質電極は、電気化学キャパシタや電池などの電気化学デバイスに広く利用されている。これは、多くの細孔があるために、平板電極と比べて比表面積が千倍程度と大きく、重さや体積当たりの蓄電量が大きいためである。しかし一方で、細孔径がイオン径程度まで小さくなると、イオンの出入りが阻害されて蓄電量が下がるため、細孔径はイオン径よりは十分大きい必要があると長い間考えられていた。ところが近年、細孔径がイオン径と同程度の細孔をもつ多孔質電極において、細孔径が小さくなるほど蓄電量が増大する場合があることが示された。この蓄電量の“異常な”細孔径依存性は、平板電極に適用される古典的な電気二重層の理論では説明できない。エネルギー貯蔵の重要性が一層高まる中で、カーバイド由来の炭素材料、カーボンナノチューブ、グラフェンなど、オンゲストローム・スケールの分子構造に特徴のある新しい炭素材料の電極への応用の可能性が検討されており、このスケールでの蓄電量の細孔径依存性を理解することが重要な課題となっている。

蓄電量とともに多孔質電極の電気化学デバイスの性能として重要なものに、耐久性が挙げられる。炭素材料の細孔は、充放電に伴うイオンの出入りにより体積変化が繰り返されることで、その構造が破壊されることがある。しかし、イオンがどのような条件で細孔に入り込み、どのように細孔内で圧力が発生するのかについてはわかっていない。また近年では、この体積変化を積極的に利用してアクチュエータを開発する研究も盛んに進められている。充放電に伴う体積変化は、細孔径がイオン径と同程度の多孔質電極に特異的な現象である。

我々は、多孔質電極についてモンテカルロ・シミュレーションを用いて分子間相互作用のレベルで調べる中で、その特異的な熱力学的振る舞いが「静電相互作用と排除体積相互作用のバランス」という概念で説明できることを示した。これら二種の相互作用の効果の相対的な重要性は、特に細孔径がイオン径と同程度まで小さくなると、細孔径、イオン径、温度、誘電率、印加電圧など、さまざまなパラメータによって変化する。我々はさらに、多孔質電極内では蓄電量についての一次相転移や二次相転移が起こりうることを理論的に発見した。多孔質電極に特異的な熱力学の研究はまだ始まったばかりである。

## 2. 研究の目的

細孔径が電解質イオンの径と同程度の多孔質電極の特異的な性質は、既存の電気化学デバイスにおいてはまだ積極的に利用されていない。この性質は、電池や電気化学キャパシタの特性を大きく改良すると期待されるのみならず、電気化学アクチュエータ、電

気二重層を利用した脱塩法 (capacitive ionization)、生体内でのイオンチャンネル、海水からのリチウムの回収などさまざまな分野に関係しており、この性質を利用した全く新しい電気化学デバイスが発明される可能性がある。ところが、細孔径が小さい多孔質電極の熱力学的振る舞いについては、まだ少ない研究例によって断片的に理解されているに過ぎない。そこで、細孔径が電解質イオンの径と同程度の場合を含んだ多孔質電極の熱力学を分子間相互作用のレベルで構築し、電気化学の体系の中に位置付けるとともに、多孔質電極の新たな産業利用の可能性を見越した理論的な枠組みを与えることが重要であり、このことが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

本研究では、一定電圧グラッドカノニカル・アンサンブルのモンテカルロ・シミュレーションを用いて、電圧を印加した際の多孔質電極の蓄電量や発生圧力などの熱力学的物理量を、さまざまなパラメータ (細孔径、イオン径、温度、誘電率、印加電圧など) の関数として計算し、多孔質電極の熱力学的振る舞いの全体像を明らかにする。特に、これらのパラメータのわずかな変化に対して静電相互作用と排除体積相互作用の相対的重要性の逆転が起こる条件では、多孔質電極の熱力学的物理量は急激に変化するため、この変化が発現するメカニズムについて詳細に解析する。

計算手法については、これまでの一成分の電解質を扱う方法を、多成分の電解質 (二種のイオンや溶媒分子を含む) を扱えるように拡張し、多孔質電極における多成分系の熱力学についても論じる。イオンのポテンシャルとしては、まずは単純なプリミティブ・モデルを用いて多孔質電極の熱力学の一般的な性質を明らかにし、次にファンデアワールス相互作用を含んだより現実的なポテンシャルを用いて計算し、多孔質電極に特異的な性質の、新しい電気化学デバイスへの産業利用の可能性について検討する。

## 4. 研究成果

(1) 一成分プリミティブ・モデルによる多孔質電極内の圧力発生メカニズム

一定電圧グラッドカノニカル・アンサンブルのモンテカルロ・シミュレーションを用いて、多孔質電極の蓄電量や圧力などの熱力学的な一般的な性質を印加電圧や細孔径の関数として計算した。電解質にはプリミティブ・モデルを用い、電極には表面電荷を持つことができる剛体板を組み合わせて用いた。

多孔質電極に電圧を印加すると、電極表面に誘起電荷が蓄えられるとともにその電極の細孔内にカウンターイオンが充填されるが、このときコイオンも同時に充填されるこ

となど、電圧印加に伴う細孔内のイオンの構造の変化が明らかになった。また、細孔径がイオン径と同程度の場合には、電圧印加に伴って細孔内には圧力が発生し、その圧力は印加電圧や細孔径のわずかな変化に応じて正にも負にもなり、またその大きさは大気圧より桁違いに大きくなりうることもわかった。

### (2) 二成分プリミティブ・モデルによる多孔質電極内の熱力学

次に、二成分の電解質が扱えるようにシミュレーションのプログラムを開発し、これを用いて、アニオンの径が異なる二成分のプリミティブ・モデルについて、多孔質電極の熱力学的物理量を計算した。二成分電解質の場合には、印加電圧の大きさによって多く充填される成分が異なり、イオンの電極への選択的吸着が見られた。低電圧において大きいカウンターイオンが電極に支配的に吸着したが、高電圧においては逆に小さいカウンターイオンが電極に支配的に吸着した。このことは、イオン間の静電相互作用とイオンと電極の間の静電相互作用の相対的な強さが、印加電圧の大小によって変化することを示している。

電極表面でのイオンの構造や印加電圧に対する蓄電量の振る舞いは、近年発表された論文に見られる実験の結果とつじつまが合うことがわかった。特に、二成分系におけるキャパシタンスの電圧依存性は、二成分系に特徴的な電極表面における分子構造の電圧依存性を反映しているものと考えられる。

### (3) ファンデアワールス相互作用の影響

次に、モンテカルロ・シミュレーションのプログラムをファンデアワールス相互作用の計算が可能なものに拡張し、テスト計算を重ねた。この拡張により、より現実的なモデルの計算が可能となった。またこの過程で、プログラムのアルゴリズムにおいて並列計算の効率を上げるなどの改良を行い、計算速度の向上を図った。

電極内におけるイオンと電極との相互作用の強さにおいては静電相互作用が支配的である。このため、その強さにおいて静電相互作用よりも一桁小さいファンデアワールス相互作用の熱力学的振る舞いにおける影響は小さいと予測することもできる。ところが、モンテカルロ法で熱力学的振る舞いを計算したところ、ファンデアワールス相互作用の存在は熱力学的振る舞いに大きく影響することがわかった。

ファンデアワールス相互作用を含むモデルは、電圧を印加しなくても電極表面に著しく吸着する為、プリミティブ・モデルの場合とは大きく異なる分子構造を示した。多孔質性吸着材によるガス吸着においては、吸着量が細孔径に応じて大きく変化する毛細管現象が知られているが、電極表面と電解質イオンの系においても、これと類似した現象が見

られた。また、印加電圧と蓄電量の関係における相転移においてヒステレシスが見られた。この特徴は、ファンデアワールス相互作用を考慮しない場合と比べて本質的な違いである(図1)。上記のヒステレシスは、よく知られた磁場と磁化率の関係におけるヒステレシスと対比することができる。

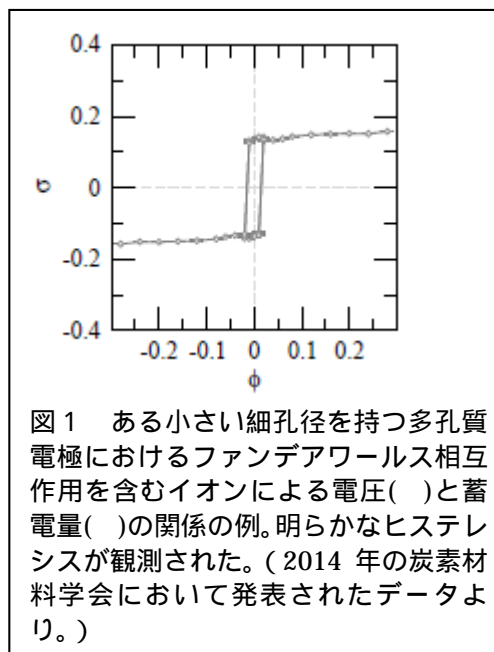


図1 ある小さい細孔径を持つ多孔質電極におけるファンデアワールス相互作用を含むイオンによる電圧(  $\phi$  )と蓄電量( )の関係の例。明らかなヒステレシスが観測された。(2014年の炭素材料学会において発表されたデータより。)

また、ファンデアワールス相互作用を含む二成分電解質における熱力学的振る舞いについても、その影響を調べた。ファンデアワールス相互作用を含まない二成分電解質の特徴は、ファンデアワールス相互作用を含む二成分電解質においても同じように見られた。すなわち、低電圧において大きいカウンターイオンが電極に支配的に吸着するが、高電圧においては逆に小さいカウンターイオンが電極に支配的に吸着した。また、これに伴うキャパシタンスの上昇も見られた。

### (4) まとめ

本研究では、細孔径がイオン径と同程度の多孔質電極の熱力学についてモンテカルロ・シミュレーションを用いて調べた。その中で、電圧を印加した際の蓄電量や電極へのイオン吸着におけるイオン種選択性などが細孔径や印加電圧によって著しく変化することなど、多孔質電極の特徴が明らかになった。またそのメカニズムについては、分子間相互作用の観点から説明された。ここで得られた知見は、多孔質電極を利用した新しい電気化学デバイスの設計とその産業利用に資すると考えられる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 5 件)

Kenji Kiyohara, Hiroshi Shioyama, and Kinji Asaka, “Thermodynamics in porous electrodes for one- and two-component electrolytes”, ECS Transaction, 58, 61-71 (2014). 査読有り  
DOI:10.1149/05846.006ecst

清原健司、塩山洋、安積欣志 「ナノ多孔質炭素材料の吸着材および電気二重層キャパシタ電極としての「応用に関する熱力学」、炭素、262, 67-75 (2014). 査読有り  
<http://doi.org/10.7209/tanso.2014.67>

Kenji Kiyohara and Kinji Asaka, “Voltage induced pressure in porous electrodes”, Molecular Physics, 111, 297-308 (2013). 査読有り  
DOI:10.1080/00268976.2012.720387

Kenji Kiyohara, Hiroshi Shioyama, Takushi Sugino, Kinji Asaka, Yasushi Soneda, Kiyooki Imoto, and Masaya Kodama, “Phase transition in porous electrodes III: For the case of a two component electrolyte”, The Journal of Chemical Physics, 138, 234704-234711 (2013). 査読有り  
DOI:10.1063/1.4809743

Kenji Kiyohara and Kinji Asaka, “Thermodynamics in Porous Electrodes: A Monte Carlo Simulation Study”, ECS Transaction, 50, 223-233 (2013). 査読有り  
DOI:10.1149/05043.0223ecst

〔学会発表〕(計 11 件)

Kenji Kiyohara, “Thermodynamics in porous electrodes: A Monte Carlo simulation study”, The International Conference on Science and Engineering of Materials (ICSEM-2014) (招待講演), 2014年1月6日、Sharda University, India

清原健司、塩山洋、安積欣志、「ナノ多孔質電極の熱力学：一成分および二成分電解質の場合」第40回炭素材料学会年会、2013年12月3日、京都教育文化センター

Kenji Kiyohara, “Thermodynamics in nano-porous electrodes: Implications from Monte Carlo simulation study”, 3<sup>rd</sup> International Conference on Advanced Nanomaterials and Nanotechnology (ICANN-2013) (招待講演), 2013年12月1日、Indian Institute of Technology Guwahati, India

Kenji Kiyohara and Kinji Asaka, “Thermodynamics in Nano-Porous

Electrodes”, 2013 AIChE meeting, 2013年11月6日、Hilton San Francisco Union Square, USA.

Kenji Kiyohara and Kinji Asaka, “Thermodynamics in porous electrodes for one- and two-component electrolytes”, 224<sup>th</sup> ECS meeting, 2013年10月29日、Hilton San Francisco Union Square, USA.

Kenji Kiyohara, Takushi Sugino, and Kinji Asaka, “Structure and Thermodynamics of Electrolytes in Nano-porous Materials: A Monte Carlo Simulation Study”, 7<sup>th</sup> World Congress on Biomimetics, Artificial Muscles and Nano-Bio (BAMN2013), 2013年8月28日、Jeju Grand Hotel, South Korea

清原健司、「多孔質電極の熱力学 ~分子シミュレーションから示唆されること~」電気化学会創立80周年記念大会(招待講演) 2013年3月29日 東北大学

Kenji Kiyohara, Takushi Sugino, and Kinji Asaka, “On the Mechanism of Bucky Gel Actuator: An Analysis by Monte Carlo Simulation”, International Workshop on Electroactive Polymers, 2013年2月19日、Fraunhofer IPA, Stuttgart, Germany

清原健司、塩山洋、安積欣志、「多孔質電極中に発生する圧力について：モンテカルロ法による解析」2012年11月28日、長野市生涯学習センター

Kenji Kiyohara, Takushi Sugino, and Kinji Asaka, “Thermodynamics in polymer electrodes: an analysis by Monte Carlo simulation”, 5<sup>th</sup> International Conference on Electroactive Polymers (招待講演), 2012年11月5日、Banaras Hindu University, India

Kenji Kiyohara and Kinji Asaka, “Thermodynamics in porous electrodes: A Monte Carlo simulation study”, PRiME2012 (電気化学会および米国 ECS の合同開催)、2012年10月11日、Hilton Hawaiian Village, USA

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織  
(1) 研究代表者

清原 健司 (KIYOHARA, Kenji)  
産業技術総合研究所健康工学研究部門  
研究者番号：30344188