

令和 3 年 6 月 20 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05307

研究課題名(和文) 積分方程式/第一原理計算結合理論を用いた電極界面現象の解明

研究課題名(英文) Theoretical studies on the mechanism of the electrode interfacial phenomena by the integral equation with first-principles calculation

研究代表者

山本 雅博 (Yamamoto, Masahiro)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：60182648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：電極界面での現象を理論的に取り扱うことは難しい。電極|電解質溶液界面の不均一系をすべて量子力学計算できたらいいが、多原子の系を分子動力学計算する必要があり基本的に不可能である。本研究では、帯電した電極表面の電子を量子力学で取り扱い、電解質溶液を積分方程式で近似し、電気二重層を古典的に近似することで、理論解析をおこなった。対象とした系は、Al電極上のNaCl水溶液の微分キャパシタンスの電位依存性である。古典理論では、微分キャパシタンスはpzcで最小値をとり一定値になるまで増加するが、実験結果は一定にはならず減少に転じる。計算の結果、定性的にはこの傾向を説明できたが、定量的な解析では問題が残った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電池やキャパシターなどの電気化学デバイスの性能をあげることは、多くの科学・技術者にとって大変興味のあることであるが、電極界面での現象を量子論、分子論レベルで理解されているとは言いがたく、その性能をあげることを困難にしている。本研究では、電極界面での現象を必要不可欠である理論の最小レベルをつかい、微分キャパシタンスの実験データと直接比較することに意義がある。このモデルが成功すれば、より複雑な電気化学系に拡張できる。

研究成果の概要(英文)：The theoretical studies on the chemical phenomena at the electrode interface is not easy, because the quantum and molecular simulation of the inhomogeneous system of the electrode|electrolyte interface needs great computational resources. In this study we did quantum calculation for metal and integral equation model for electrolyte and continuum model for electrical double layer and the potential dependence of the differential capacitance for different electrolyte concentrations was obtained. The results are qualitatively in agreement with the experimental results but some discrepancy are found in the absolute value of the differential capacitance.

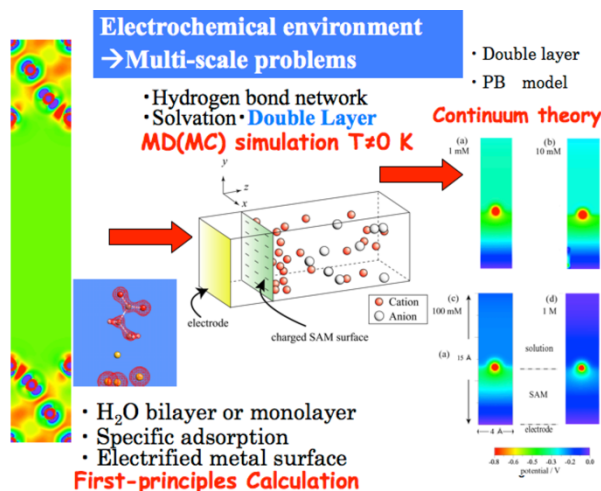
研究分野：表面界面物理化学

キーワード：電気二重層 電極界面現象 第一原理計算 統計力学モデル 微分キャパシタンス

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

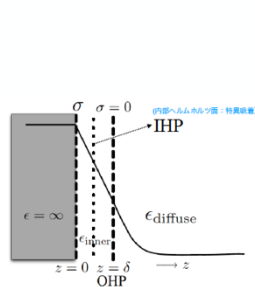
近年リチウムイオン電池，全固体電池や電気化学キャパシター等の電気化学デバイスが注目をあつめているが，電気化学界面現象の理論的な取り扱い，電気二重層理論が110年前，電極反応速度論が出されてから90年経過する。ただし，右図に示すように電気化学の現象は，金属電極の電子に必要な量子論，多数の分子系である溶媒，電解質イオンを取り扱う分子論，電極の帯電とそれを遮蔽する電磁気学および電位と電荷の関係をつくる統計力学など



多くのことが絡めて考えないといけない。本研究では，大谷らによって求められた量子系+積分方程式+二重層理論を組み合わせた計算コードを用い，電極表面の静電容量である微分キャパシタンスという電気化学的に基本的な量がこの理論によって正しく求められるのかを検証した。

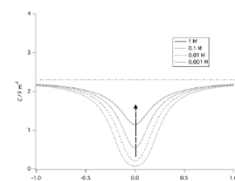
2. 研究の目的

金属 | 電解質界面の電気二重層に関しては電極表面電荷密度を電位で微分した微分キャパシタンスが，銀の単結晶表面 | 電解質解明で正確に測定されている。ほぼ特異吸着のないと考えられている過塩素酸ナトリウム水溶液の微分キャパシタンスでは，基本的に Gouy-Chapman-Stern(GCS) モデルを再現している。すなわち，ゼロ電荷点pzc付近で微分キャパシタンスは最小値をとり，その最小値は電解質



Gouy-Chapman-Stern-Grahame (GCSG)モデル

Stem, O. Z. Electrochem. 30, 508 (1924)
D. C. Grahame, Chem. Rev. 41 (1947) 441



GCSモデル ($\delta = 3 \text{ \AA}$) で計算されたキャパシタンス。電解質水溶液の濃度は，1 M (実線)，0.1 M (破線)，0.01 M (長い破線)，0.001 M (点線) である。図中の一点破線は， $\delta = 3 \text{ \AA}$ で計算された Helmholtz モデルによるキャパシタンスを示す。



$$C_H \quad C_{diffuse}$$

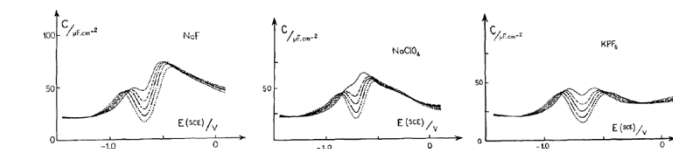
$$1/C_{GCS} = 1/C_H + 1/C_{diffuse}$$

値の小さい方ができる!

$$C_H = \epsilon_{inner} \epsilon_0 / \delta$$

$$C_{diffuse} = \epsilon_{diffuse} \epsilon_0 k \cosh[\pm e \phi_0 / (2k_B T)]$$

濃度が小さいほど減少した。一致しない点もある。GCSモデルでは，pzcから離れた電位ではキャパシタンスが一定になるのに対して，実験結果ではさらにキャパシタンスが減少して，火山の火口のような形になっている[1]。この原因についてはいくつかのモデルが提案されているが，その詳細は明らかになってない。ValetteらのAg(111)面上での微分キャパシタンスの実験をおおよそGSCモデルは説明しているが，pzcをはさんで非対称になったり，微分キャパシタンス曲線が電位の変化とともに最大値をとりその後また減少する火山(volcano)のような形状をしていることは，内部層の効果に押しつけることが提案されているが，未だに説明できてない。おそらく化学的な現象ではないかと考えた。本研究では，産総研の大谷，西原らが開発

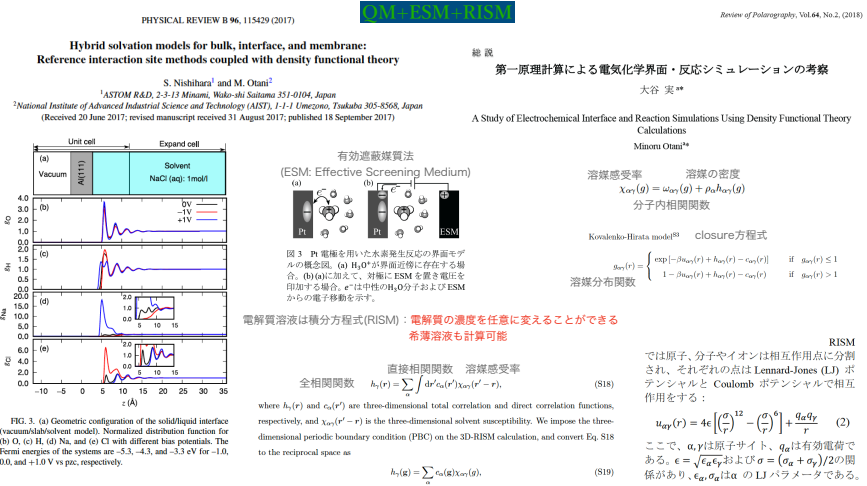


measured capacity as a function of potential and bulk concentration for a (111) face of silver in aqueous solutions of NaF, NaClO₄, KPF₆: 0.1 M (solid line), 0.04 M (broken line), 0.02 M (dotted broken line), 0.01 M (three dot and broken line), and 0.005 M (dotted line) GCS 理論の結果に近いがその詳細は必ずしも一致しない。

した固体の電子（量子系） | 電気二重層系（静電場） | 電解質溶液の統計力学モデル(RISMモデル)[2]により、この火山型微分キャパシタンスモデルがどこまで再現できるのかを検証した。

3. 研究の方法

固体の電子系には Quantum Espresso というオープンソースコードを用い、静電場 (ESM) と電解質溶液に RISM 理論を西原・大谷が組み込んだコードを用いた。計算の詳しい内容はポーラロ誌で大谷によって紹介されている。[2]

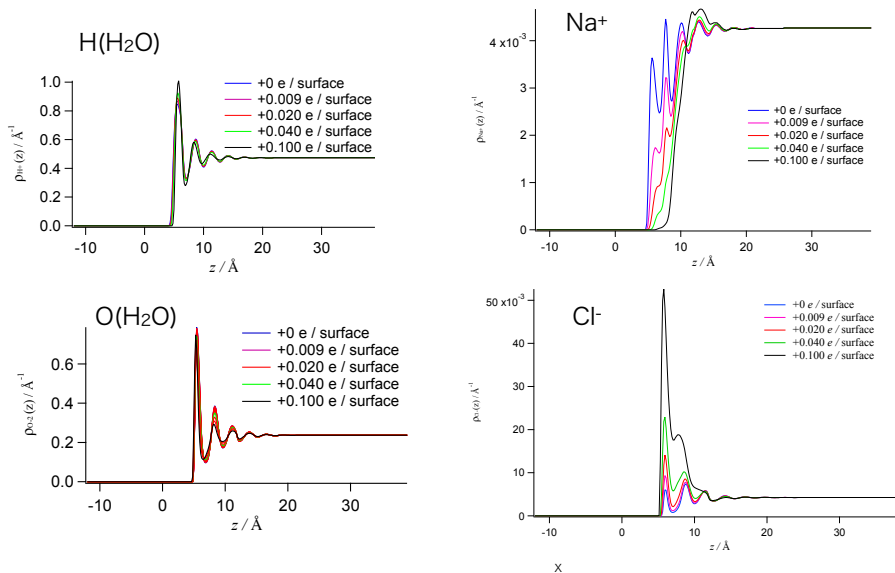


4. 研究成果

Al(111)面の3層スラブ | NaCl 電解質溶液界面の計算結果について報告する。種々の電解質濃度で金属表面の電荷を与え、その時の電位分布を計算した。

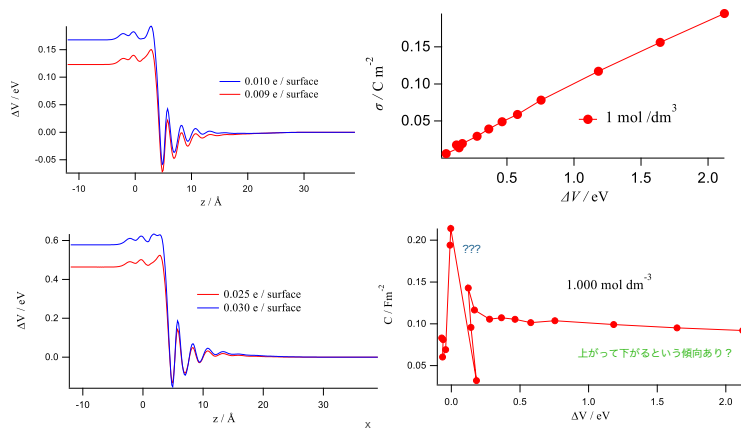
下図には、表面の帯電状態をかえたときの、溶媒水分子の水素、溶媒水分子の酸素、ナトリウムカチオン、塩素アニオンの電極からの動径分布関数を示している。電極表面の電荷を電解質溶液内の対イオンが遮蔽し、共イオンが遠ざけられるものの、溶媒分子の動径分布にはほとんど変化はなかった。

1 mol dm⁻³ Al(111)面 | NaCl水溶液 電解質溶液分布関数



下図には電位分布、電位差と表面電荷の関係の例を、さらに電解質濃度を変えて微分キャパシタンスを求め、実験結果と比較をした。未だに定性的、定量的にも多くの課題があるが、1 M や 0.1 M の理論的に得られたキャパシタンス曲線は、いわゆる火山型となった。

表面電荷と電位 1 mol dm⁻³ Al(111)面 | NaCl水溶液



QM+ESM+RISM計算で、Al(111)|電解質溶液界面の電気二重層を求め、実験と直接比較できる微分キャパシタンスを得た。実験で得られた火山型の微分キャパシタンスの電位依存性が求められたが、計算精度の検討が必要である。ここでの計算結果より、電気化学界面でのモデル計算により、定性的な物性は求めることができることが明らかとなった。

【参考文献】 [1] G. Valette, *J. Electroanal. Chem.* **122**, 285-297 (1981), **138**, 37-54 (1982), **269**, 191-203 (1989) [2] 大谷実, *Review of Polarography*, **64**, 79-89 (2018)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Takashi Kakiuchi, S. Domae, T. Miyadi, K. Kibi, Masahiro Yamamoto	4. 巻 126
2. 論文標題 The use of the reference electrode equipped with an ionic liquid salt bridge in electro-chemistry of ionic liquids: A convenient way to align the formal potentials of redox reactions in ionic liquids based on the standard hydrogen electrode scale	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107021
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2021.107021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Takashi Kakiuchi, M. Hisazumi, Y. Moriyama, Masahiro Yamamoto	4. 巻 124
2. 論文標題 Single ion activity coefficients of chloride ions in aqueous sodium chloride and magnesium chloride estimated potentiometrically based on ionic liquid salt bridge at 298 K	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 106953
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2021.106953	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tatsuya Kameyama, Hiroki Yamauchi, Takahisa Yamamoto, Toshiki Mizumaki, Hiroshi Yukawa, Masahiro Yamamoto, Shigeru Ikeda, Taro Uematsu, Yoshinobu Baba, Susumu Kuwabata, Tsukasa Torimoto	4. 巻 3
2. 論文標題 Tailored Photoluminescence Properties of Ag(In,Ga)Se ₂ Quantum Dots for Near-Infrared In Vivo Imaging	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 3275-3287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsanm.9b02608	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 山本雅博	4. 巻 65
2. 論文標題 電気化学反応速度は遷移状態理論? それとも LFER? (1) ” 電気分析化学, ここが難しい! Part 4	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Review of Polarography	6. 最初と最後の頁 34-35
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5189/revpolarography.65.65	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Murakami R, Kobayashi S, Okazaki M, Bismarck A and Yamamoto M	4. 巻 6
2. 論文標題 Effects of Contact Angle and Flocculation of Particles of Oligomer of Tetrafluoroethylene on Oil Foaming	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Front. Chem.	6. 最初と最後の頁 435
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2018.00435	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Rina Nakakaji, et al.	4. 巻 9
2. 論文標題 Treatment of oral cancer using magnetized paclitaxel	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Oncotarget	6. 最初と最後の頁 24570
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.18632/oncotarget.24570	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, Masahiro Yamaomto, Kenji Kano	4. 巻 259
2. 論文標題 A model of the potential-dependent adsorption of charged redox-active species at the electrode surface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 542-551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2017.10.192	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計19件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 橋本貴史, 鳥居 司, 友塚裕太, 山本雅博
2. 発表標題 RISM 積分方程式と第一原理計算を結合したモデルによる微分キャパシタンスの計算
3. 学会等名 第66回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会プログラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本貴史, 山本雅博
2. 発表標題 点欠陥を有する Li ₂ S 結晶の安定構造の第一原理計算: Li 移動過程の考察
3. 学会等名 第66回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会プログラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 橋本 貴史, 山本 雅博
2. 発表標題 Li欠陥を有するLi _{1.75} SにおけるLiの移動機構と活性化障壁の第一原理計算
3. 学会等名 電気化学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川本 拓実、大西 佑貴、垣内 隆、山本 雅博、村上 良
2. 発表標題 高疎水性イオン液体の電位決定イオン液体への混入によるイオン液体塩橋を横切る相間 電位差の安定化の試み
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大西 佑貴、垣内 隆、山本 雅博、村上 良
2. 発表標題 イオン液体塩橋を用いる電池の端子間電位差による単独イオン活量決定の精度
3. 学会等名 電気化学会第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金丸 朝香 大西 佑貴 川本 拓実 垣内 隆 山本 雅博 村上 良
2. 発表標題 飽和KCl水溶液を内部液とするイオン液体塩橋付き参照電極の電位
3. 学会等名 日本分析化学会第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takashi KAKIUCHI and Masahiro YAMAMOTO
2. 発表標題 Electrochemical Aspects of Argentometric Titration; Solubility of silver halides and the Nernst equation
3. 学会等名 The Seventeenth International Symposium on Electroanalytical Chemistry & The Third International Meeting on Electrogenerated Chemiluminescence (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本雅博
2. 発表標題 半導体 電解質溶液界面の電気二重層
3. 学会等名 2019年 電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本 雅博 ・ 平井 信 ・ 小西 遼太郎
2. 発表標題 Mgイオン電池に用いる有機溶媒中での溶媒和構造の量子化学計算
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 垣内 隆 ・ 小松原 滉太 ・ 山本 雅博 ・ 村上 良
2. 発表標題 AgCl沈殿滴定におけるFajans法による滴定終点の当量点からの偏移について
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ryo Murakami , Junpei Ogawa , Masahiro Yamamoto
2. 発表標題 Coalescence destabilization of particle-stabilized emulsions associated with mixing particles
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takumi Kawamoto, Takashi Kakiuchi, Masahiro Yamamoto, Ryo Murakami
2. 発表標題 Interfacial properties of a binary ionic liquid composed of a potential-determining and a highly hydrophobic salts in contact with water
3. 学会等名 The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro Yamamoto
2. 発表標題 Electrical double layer across semiconductor(S) electrolyte solution(E), metal(M) S, S S interfaces
3. 学会等名 The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuki Kitazumi, Seiji Nakanishi, Masahiro Yamamoto, Osamu Shirai, Kenji Kano
2. 発表標題 Modeling the acceleration of the redox reaction due to the heterogeneity of the electrical double layer caused by the microstructure at the electrode surface
3. 学会等名 The International Joint Meeting of the Polarographic Society of Japan (PSJ) and National Taiwan University (NTU) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masahiro Yamamoto
2. 発表標題 The vdW-DFT First-principles Calculation of Graphite Intercalation Compounds of Lithium: Diffusion Barrier and Charge Dependence
3. 学会等名 69th Annual ISE Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本雅博, 加納健司
2. 発表標題 凹凸をもつ電極界面での電気二重層効果
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本雅博
2. 発表標題 比誘電率が電極界面近傍でバルクの値から小さくなると電位・キャパシタンスにどの程度影響をあたえるのか?
3. 学会等名 第64回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川本拓実、垣内隆、山本雅博
2. 発表標題 イオン液体塩橋の電位安定化のためのイオン液体相疎水化の試み
3. 学会等名 第64回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大西 佑貴、垣内 隆、山本 雅博、村上 良
2. 発表標題 HCl-NaCl混合電解質水溶液中の水素イオン活量の混合比依存性に対するイオン強度効果
3. 学会等名 第64回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 山本雅博, 加納健司	4. 発行年 2018年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 184
3. 書名 演習で学ぶ 科学のための数学	

〔産業財産権〕

〔その他〕

甲南大学理工学部機能分子化学科表面・界面物理化学研究室 http://www.chem.konan-u.ac.jp/PCSI/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------